

第六届国际水泥化学会议论文集 第二卷

水泥水化与硬化

(一)

DILIUJIEGUO JISHUINHUA XUEHUI YILUNWENJI

中国建筑工业出版社

第六届国际水泥化学会议论文集

第 二 卷

水泥水化与硬化(一)

华南工学院水泥教研组 译

中国建筑工业出版社

本书根据 1976 年苏联建筑工业出版社出版的《第六届国际水泥化学会议论文集》第二卷第一分册《水泥水化和硬化》(俄文版)译出,全书包括 7 篇主要报告和 53 篇补充报告。这些报告涉及水泥的热力学及热化学,胶凝性质的规律,水泥和熟料矿物的水化机理,水化产物的相组成及结晶化学,硬化水泥浆体的结构及性质等方面的问题。

本书可供从事水泥工艺及水泥混凝土理论的有关专业人员阅读,也可供高等院校有关专业的教师、研究生和学生参考。

本书由华南工学院水泥教研组翻译。参加译校的人员有:魏诗榴、何俊元、文璧璇、李智诚、梅振华、张庆今、钟景裕、胡文海、吴徽英、王天岷、王远忠、罗振华、张奋、张新奇。全书由魏诗榴审校。

ШЕСТОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС
ПО ХИМИИ ЦЕМЕНТА
ТОМ II
ГИДРАТАЦИЯ И ТВЕРДЕНИЕ ЦЕМЕНТА
МОСКВА·СТРОИИЗДАТ. 1976

* * *

第六届国际水泥化学会议论文集

第二卷

水泥水化与硬化(一)

华南工学院水泥教研组 译

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 20¹/₂ 字数: 550 千字

1982年11月第一版 1982年11月第一次印刷

印数: 1—4,200册 定价: 3.25元

统一书号: 15040·4266

序 言

第六届国际水泥化学会议论文集第二卷第一分册的内容，基本上是大会议程的第二部分——《水泥水化与硬化》的论文。但其中一篇主要报告和相应的补充报告属于该议程的第一部分——《水泥熟料化学》。

这些论文阐述了有关水泥热力学和热化学以及有关胶凝性质规律性的近代概念；反映了用热力学、热化学研究熟料矿物形成过程、熟料和水泥矿物的水化反应及其能量特性的科学成就；叙述了有关胶凝性质的物理化学基础及硬化和粘附现象的机理、力的本质等方面的理论；提出了水化和水硬理论及预测具有给定技术性能的新胶凝系统的某些观点。

在专论水化的文章中，讨论了熟料矿物以及波特兰水泥、矿渣波特兰水泥水化的研究成果（熟料矿物及这些水泥与水的反应，这些反应过程的机理和动力学与一些最重要的物理化学因素的关系）。

论文介绍了添加某些外加剂或反应的外部条件变化时，熟料矿物与水相互作用的最新数据；说明了熟料矿物的形成条件、熟料的相组成、次要组分的含量、水泥及某些外加剂的比表面积和粒度对水泥水化的影响。

在论述波特兰水泥及其物相的水化产物的结晶化学的文章中，叙述了铝酸盐、铁酸盐、结晶硅酸盐以及其它物相的水化相结构化学的进展。

论文综述了有关硬化的水泥浆体的相组成、水泥颗粒表面和内部所形成的水化物的组成和形态、这些水化物的性质与一系列物理化学因素的关系、已水化的水泥的形态以及水泥水化产物相组成的鉴定方法等的最新研究。报导了有关硬化波特兰水泥浆体

的结构和性质方面的现代知识；讨论它的显微结构、物理化学性质及物理性质、各种因素（特别是总孔隙率）对水泥石强度的影响。除此之外，还提出了在这些领域中作进一步研究的方向的一些见解。

本册论文报导了第五届国际水泥化学讨论会以来，在水泥水化和硬化的研究方面所取得的进展，具有重要的科学和实践价值。研讨这些资料，将会促使此领域中的理论知识深化和发展，并有助于对水泥及其为基础而制出的材料和构件的建筑工程性质，进行有科学根据的控制。

（魏诗榴 译）

目 录

序言

主 要 报 告

一、水泥热力学与热化学 (苏联)	1
------------------------	---

补 充 报 告

(一) 某些带有一价阴离子的水化铝酸钙的生成热和脱水热 (荷兰)	24
(二) 封闭系统中无机胶凝物质硬化的热力学分析 (苏联)	43
(三) 关于硅酸盐的水化活性 (苏联)	49
(四) 胶凝物质水化早期的热动力学分析 (苏联)	56
(五) 论水泥水化热的温度函数 (苏联)	63

主 要 报 告

二、胶凝性质的规律性 (苏联)	72
-----------------------	----

补 充 报 告

(一) 胶凝物质水化硬化的物理化学原理 (苏联)	100
(二) 水泥石结构形成的动力学 (苏联)	113
(三) 胶凝物质水化和硬化理论的几个基本问题 (苏联)	122
(四) 水泥浆体水化的机理 (苏联)	131
(五) 胶凝物质硬化初期的物理模型 (苏联)	137
(六) 水泥水化过程中液相与固相的相互作用 (苏联)	145
(七) 水泥水化时聚合反应的作用 (匈牙利)	152
(八) 特种水泥的合成与性质 (苏联)	159
(九) 水泥分散水化物的性质 (苏联)	166
(十) 改良的镁氧水泥 (索瑞尔水泥) (南斯拉夫)	172

主 要 报 告

三、熟料矿物水化机理的研究(西德)	187
四、水泥水化机理的研究(西德)	226

补 充 报 告

(一) 硅酸钙净浆的水化和性质(美国)	249
(二) 硅酸三钙水化动力学研究(法国)	258
(三) 活化硅酸三钙的化学缺陷和水化(比利时)	268
(四) 论硅酸三钙水化过程的大分子特性(意大利)	273
(五) 含Al、Fe、Mg的阿利特的水硬性(意大利)	295
(六) 波特兰水泥水化时 C_3S 与 C_4AF 的相互影响(苏联)	306
(七) 含硫酸盐的相对于水泥强度的影响(苏联)	312
(八) 在水泥体系中钙矾石的稳定性(苏联)	317
(九) 含碱熟料矿物的水泥的水化动力学(保加利亚)	322
(十) 熟料矿物表面的力化学过程(匈牙利)	327
(十一) 水泥粒度组成对其性质的影响(波兰)	333
(十二) 水泥的水化速度和分散度(苏联)	338
(十三) 低温下水泥的水化和硬化(苏联)	344

主 要 报 告

五、波特兰水泥水化产物的结晶化学(英国)	350
----------------------------	-----

补 充 报 告

(一) $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 系统的实验和理论的研究 (法国)	383
(二) $CaO-SiO_2-H_2O$ 系统中物相生成的结构发生的特点 (苏联)	389
(三) 正常和反常的托勃莫来石(英国)	394
(四) 铝酸二钙水化物的研究(西德)	401
(五) $10\text{\AA}$ -托勃莫来石晶格中引入硫酸盐离子 (捷克斯洛伐克)	408

(六) C_3S 加碱水化制得的C-S-H凝胶体的某些特性(日本)	415
(七) 水热条件下 Cr_2O_3 对生成C-S-H(I)、托勃莫来石以及 类似物相的影响(日本)	422
(八) Fe和Si置换对铝酸钙形成过程和水化过程的影响 (日本)	433
(九) 新的水化铝酸铈 $Sr_2A_3H-Sr_4Al_4O_{12}[Al_8O_{18}(OH)_4]$ 的制 取及结晶结构(苏联)	442

主 要 报 告

六、硬化水泥浆的相组成(日本)	452
七、硬化水泥浆的结构和性质(美国)	482

补 充 报 告

(一) 硬化水泥石相组成的新资料(苏联)	514
(二) $\beta-C_2S$ 和 C_3S 水泥石的显微结构的形成(苏联)	520
(三) 水泥组成和硬化条件对水泥石结构形成的影响(苏联)	527
(四) 水硬组份混合物制备的水泥砂浆的强度和结构(瑞典)	533
(五) 水化水泥的显微结构和强度(加拿大)	541
(六) 水泥石孔隙结构形成动力学(苏联)	553
(七) 干燥水泥石的结构变化(苏联)	558
(八) 热力作用下水泥石中的孔隙形成(苏联)	564
(九) 水泥石强度及其结构的关系(瑞典)	569
(十) 波特兰水泥浆强度的增长(美国)	576
(十一) 水泥浆强度的优选(美国)	585
(十二) 水泥石的相组成结构和强度(捷克斯洛伐克)	596
(十三) 关于硬化水泥浆的抗硫酸盐性(罗马尼亚)	610
(十四) 海水对硬化水泥浆体的作用(日本)	616
(十五) 硬化波特兰水泥浆体中各种离子的扩散作用(日本)	632
(十六) 硫酸盐溶液和酸性溶液中的水泥浆晶体(东德)	644

一、水泥热力学与热化学

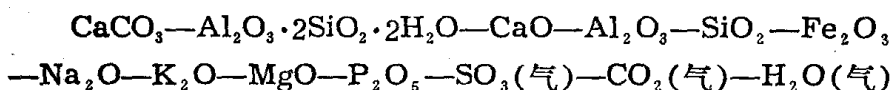
О.П.МЧедЛов-Петросян

В.И.Бабушкин^①

在研究熟料的形成反应和熟料矿物的水化反应中, 热力学研究方法具有重大的意义。在化学工艺和地质化学过程的理论分析中, 目前广泛采用这种方法[1~4]。近年来, 对硅酸盐及其相近系统的反应作了许多研究, 这些反应正是熟料矿物的合成过程及其水化过程的基础[1]。但是, 对水泥生料的反应, 以及熟料矿物及其水化产物的稳定条件等, 仅仅是从一般理论方面去进行研究, 在这方面还没有作出适当的概括。填补上述空白就是作者所进行的研究课题, 本论文提供一些初步的研究结果。

水泥生料煅烧时的反应

一般说来, 形成熟料的反应包括下列多组份系统:



由于在研究这样复杂的系统时会遇到很大的困难, 作者首先将包含在生料中的杂质氧化物 (Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 P_2O_5 、 SO_3 等) 从系统中排除。可将水泥生料的反应看成是氧化物系统的反应, 又是普通原料和它们的热分解产物的混合物之间的反应。首先, 考虑了反应进行的顺序, 将基本上是二元的化合物排列出。表1-1列出所讨论的一些化学反应。表1-2列出用于计算的一些热力学原始数据[1, 5, 6]。 $\Delta G^\circ = f(T)$ 和 $\Delta H = f(T)$ 是按常用的方法算出。表1-3列出计算的结果。

① 苏联哈尔科夫铁道运输工程学院, 全苏给水、排水、水工建筑及工程水文地质科学研究所哈尔科夫分院。

将计算结果和已知的综合实验数据[7,8,9]相互对照, 可得出下列结论:

1. 从热力学的角度来看, 由氧化物形成熟料矿物的反应(反应1~7)是可以进行的。不过, 在水泥煅烧窑中温度在 1000K 以下, 这些反应的原始成分数量不大, 因而在波特兰水泥生产中, 这些反应通常是不重要的。

2. 从温度 1000K 开始, 在水泥生料中最常遇到的高岭石可以和方解石相互作用, 而生成石灰和准高岭石(反应 8)。

所讨论的水泥生料的反应

表 1-1

反应 编号	反 应
1	$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
2	$3\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
3	$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
4	$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
5	$12\text{CaO} + 7\text{Al}_2\text{O}_3 = 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
6	$2\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
7	$4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
8	$\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
9	$5\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2(\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{CO}_2$
10	$5\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = 2(\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2$
11	$5\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = 2(\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2$
12	$2\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$
13	$2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$
14	$2\text{CaCO}_3 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$
15	$2\text{CaO} + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
16	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
17	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3 + 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$
18	$40\text{CaCO}_3 + 7(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) = 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 14(\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 40\text{CO}_2$
19	$7\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = 2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{CO}_2$
20	$\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$
21	$\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
22	$7(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5\text{CaCO}_3 = 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2$

热力学原始数据 表 1-2

化合物的分子式	状态	ΔH_{298}^0	ΔG_{298}^0	S_{298}^0 卡/(摩尔·K)	$C_p = a + bT \times 10^{-3} + cT^{-2} \times 10^5$
		千卡/摩尔			
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	结晶	-400.48	-378.2	12.17	$C_p = 27.43 + 3.06 \times 10^{-3}T - 8.47 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{SiO}_2(\beta\text{-石英})$	结晶	-217.75	-204.75	10	$C_p = 11.22 + 8.2 \times 10^{-3}T - 2.7 \times 10^5 T^{-2}$
CaO	结晶	-151.9	-144.4	9.5	$C_p = 11.67 + 1.08 \times 10^{-3}T - 1.56 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{赤铁矿})$	结晶	-196.5	-177.1	21.5	$C_p = 23.49 + 18.6 \times 10^{-3}T - 3.55 \times 10^5 T^{-2}$
CO_2	气体	-94.05	-94.26	51.06	$C_p = 10.55 + 2.16 \times 10^{-3}T - 2.04 \times 10^5 T^{-2}$
H_2O	气体	-57.8	-54.64	45.11	$C_p = 7.17 + 2.56 \times 10^{-3}T + 0.08 \times 10^5 T^{-2}$
$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	结晶	-551.74	-524.19	30.5	$C_p = 36.25 + 8.83 \times 10^{-3}T - 7.24 \times 10^5 T^{-2}$
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	结晶	-709.45	-665.47	40.3	$C_p = 49.85 + 8.62 \times 10^{-3}T - 10.15 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	结晶	-554.8	-526.3	27.3	$C_p = 36.01 + 9.98 \times 10^{-3}T - 7.96 \times 10^5 T^{-2}$
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	结晶	-850	-807	49.1	$C_p = 62.28 + 4.58 \times 10^{-3}T - 12.09 \times 10^5 T^{-2}$
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	结晶	-4630.5	-4400.2	249.7	$C_p = 301.96 + 65.5 \times 10^{-3}T - 55.3 \times 10^5 T^{-2}$
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	结晶	-507.7	-474.7	45.1	$C_p = 59.24 + 11.68 \times 10^{-3}T$
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	结晶	-1214.2	-1144.7	78	$C_p = 89.49 + 17.4 \times 10^{-3}T - 0.87 \times 10^5 T^{-2}$
CaCO_3	结晶	-288.45	-269.78	22.2	$C_p = 24.98 + 5.24 \times 10^{-3}T - 5.2 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	结晶	-979.6	-903	48.5	$C_p = 61.91 + 35.4 \times 10^{-3}T - 12.25 \times 10^5 T^{-2}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	结晶	-792	-243.91	32.46	$C_p = 54.85 + 8.8 \times 10^{-3}T - 3.48 \times 10^5 T^{-2}$

表 1-3

表1-1各反应的 $\Delta G^0 = f(T)$ 的计算结果

反 应 编 号	$\Delta G^0 = f(T)$ 计 算 式	各种温度 T 下的 $\Delta G^0 \times 10^{-3}$ 卡/摩尔				
		298K	1000K	1200K	1400K	1500K
1	$\Delta G^0 = -31293 - 3.51T \ln T - 0.62 \times 10^{-3} T^2$ $- 1.56 \times 10^5 T^{-1} + 25.51T$	-30.228	-30.809	-31.571	-32.506	-33.032
2	$\Delta G^0 = -29086 - 0.43T \ln T - 1.72 \times 10^{-3} T^2$ $+ 2.74 \times 10^5 T^{-1} + 5.16T$	-27.522	-28.353	-28.812	-29.408	-29.76
3	$\Delta G^0 = -1082 + 0.16T \ln T + 0.86 \times 10^{-3} T^2$ $- 0.52 \times 10^5 T^{-1} - 10.6T$	-4.067	-9.769	-11.245	-12.651	-13.327
4	$\Delta G^0 = -2161 + 3.09T \ln T - 0.91 \times 10^{-3} T^2$ $- 1.03 \times 10^5 T^{-1} - 24.9T$	-4.762	-6.726	-7.144	-7.538	-7.73
5	$\Delta G^0 = -3770 + 30.09T \ln T - 15.56 \times 10^{-3} T^2$ $- 11.35 \times 10^5 T^{-1} - 255.57$	-34.015	-68.075	-77.688	-87.587	-92.697
6	$\Delta G^0 = -8135 - 12.41T \ln T + 4.54 \times 10^{-3} T^2$ $- 3.82 \times 10^5 T^{-1} + 71.3T$	-8.835	-18.415	-21.952	-25.558	-27.364
7	$\Delta G^0 = -985 + 8.11T \ln T + 4.29 \times 10^{-3} T^2$ $- 8.69 \times 10^5 T^{-1} - 74T$	-11.804	-15.534	-15.324	-14.542	-13.944
8	$\Delta G^0 = 118015 - 4.52T \ln T + 11.74 \times 10^{-3} T^2$ $- 5.68 \times 10^5 T^{-1} - 95.75T$	+80.944	+2.202	-18.913	-39.276	-49.169
9	$\Delta G^0 = 198828.07 - 25.48T \ln T + 1.99 \times 10^{-3} T^2$ $- 11.02 \times 10^5 T^{-1} - 457.77T$	+102.124	-80	-130	-180	-200
10	$\Delta G^0 = -109722 + 4.69T \ln T - 6.72 \times 10^{-3} T^2$ $+ 5.58 \times 10^5 T^{-1} - 27.76T$	-108.76	-111.24	-112.33	-113.79	-114.66
11	$\Delta G^0 = 111970 + 18.49T \ln T - 1.72 \times 10^{-3} T^2$ $- 0.92 \times 10^5 T^{-1} - 322.1T$	+46.941	-84.102	-119.65	-154.74	-172.12

续表

反 应 编 号	$\Delta G^0 = f(T)$ 计 算 式	各种温度 T 下的 $\Delta G^0 \times 10^{-3}$ 卡/摩尔				
		298K	1000K	1200K	1400K	1500K
12	$\Delta G^0 = 80111 - 6.89T \ln T + 6.52 \times 10^{-3}T^2$ $- 5.93 \times 10^5 T^{-1} - 45.54T$	+53.433	-7.084	-24.244	-41.134	-49.465
13	$\Delta G^0 = 57460 + 3.83T \ln T + 2.76 \times 10^{-3}T^2$ $- 1.89 \times 10^5 T^{-1} - 107.3T$	+31.597	-20.809	-34.894	-48.645	-55.396
14	$\Delta G^0 = 96291 + 2.59T \ln T + 5.78 \times 10^{-3}T^2$ $- 2.1 \times 10^5 T^{-1} - 101T$	70.399	+18.751	+5.276	-7.66	-13.94
15	$\Delta G^0 = 7740 - 2.93T \ln T + 3.78 \times 10^{-3}T^2$ $+ 0.5 \times 10^5 T^{-1} + 16.06T$	+8.055	+7.387	+7.566	+7.951	+8.226
16	$\Delta G^0 = 8534 + 17.43T \ln T + 2.67 \times 10^{-3}T^2$ $- 4.32 \times 10^5 T^{-1} - 121.99T$	+0.739	+9.802	+14.654	+20.293	+23.381
17	$\Delta G^0 = 42700 + 20.22T \ln T + 3.67 \times 10^{-3}T^2$ $- 5.63 \times 10^5 T^{-1} - 181.64T$	+21.337	+3.867	+1.599	+0.284	+0.05
18	$\Delta G^0 = 1112909 + 453.65T \ln T - 2.15 \times 10^{-3}T^2$ $- 17.75 \times 10^5 T^{-1} - 4652T$	+490.64	-408.88	-614.08	-804.27	-894.58
19	$\Delta G^0 = 115400 + 20.15T \ln T + 1.57 \times 10^{-3}T^2$ $- 2.17 \times 10^5 T^{-1} - 352.4T$	+4.002	-96.437	-133.95	-170.69	-188.75
20	$\Delta G^0 = 37220 + 0.33T \ln T + 1.65 \times 10^{-3}T^2$ $- 0.44 \times 10^5 T^{-1} - 11.8T$	+34.262	+29.306	+28.207	+27.25	+26.823
21	$\Delta G^0 = 4590 - 1.93T \ln T - 0.65 \times 10^{-3}T^2$ $+ 0.87 \times 10^5 T^{-1} - 15.65T$	-3.116	-24.957	-31.475	-38.107	-41.462
22	$\Delta G^0 = 239301 + 22.16T \ln T + 9.88 \times 10^{-3}T^2$ $- 10.61 \times 10^5 T^{-1} - 387.8T$	+158.67	+13.419	-24.154	-60.258	-77.778

3.从热力学的角度看, 从700K开始, 由高岭石和方解石生成 β - C_2S 和CA的反应(反应9)是可以进行的。

4.随着准高岭石的出现, 生成 β - C_2S 和CA(反应10和11), 特别是 $C_{12}A_7$ (反应18)就有了可能。

5.方解石和 C_2S 相互作用在固态中生成 C_3S (反应20)的反应是不可能的。可是, 从热力学看来, β - C_2S 和氧化钙的反应(反应21)在整个温度范围内都可以进行。从1000K开始, 方解石和准高岭石生成 C_3S 和CA的反应(反应19)可以进行。此时, 应该强调指出: 由于方程式的左端不相同, 从热力学的角度来看, 不能认为生成 $C_{12}A_7$ 比生成CA(参阅反应18和19)更占优势^①。此外, 在温度1100K以上有可能由CA和方解石生成 $C_{12}A_7$ (反应22)。

6.由CA和 $CaCO_3$ 或 CaO 生成 C_3A 的反应不能进行(反应14及15)。看来可以认为 C_3A 是由固熔体生成。

7.由氧化铁和氧化钙生成 C_2F 的反应(反应6)在整个温度范围内都能进行, 但从氧化铁和方解石生成 C_2F 的反应则须在温度1000K才能开始。由 C_2F 和CA及氧化钙或方解石反应转化成 C_4AF 的反应(反应16和17)在整个温度范围内都不能进行。这也就是说产生这些反应须有固熔体存在。

水化反应的热力学和热化学

波特兰水泥熟料矿物对水及溶于水的盐的活性, 在很大程度上取决于矿物的结晶化学性质、水解能力及随后的聚合能力。熟料矿物的结构分析表明, 它们是以 SiO_4 、 AlO_4 、 AlO_6 、 FeO_4 、 FeO_6 等氧化物基团为基础, 通过它们中的氧同钙离子键合。这些氧化物基团只以固态存在, 通常具有强烈的聚合能力。因而, 有水时它们不能成单体离子状态。这种聚合势是由高电荷的 Si^{4+} 、

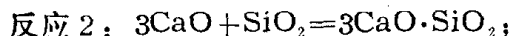
① 由于文献[1]的作者们已经证明: 原则上允许根据 ΔG° 的数值和符号来比较同一系统中化学反应进行的可能性, 因而在这种情况下, 也就允许使用“优势”的术语。

Al^{3+} 及 Fe^{3+} 引起，它们很难被阴离子氧平衡，因而难以形成单体的和孤独的酸根阴离子。

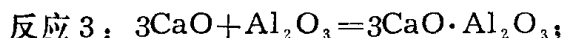
通过计算反应时的熵 ΔS_{298} 的变化（计算数据取自表1-2），可以对比熟料矿物与原始氧化物的原子有序程度。



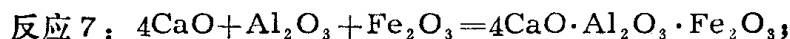
$$\Delta S_{298}^0 = 30.5 - 2 \times 9.5 - 10 = 1.5 \text{ 卡/(摩尔} \cdot \text{K)};$$



$$\Delta S_{298}^0 = 40.3 - 3 \times 9.5 - 10 = 1.8 \text{ 卡/(摩尔} \cdot \text{K)};$$



$$\Delta S_{298}^0 = 49.1 - 3 \times 9.5 - 12.186 = 8.41 \text{ 卡/(摩尔} \cdot \text{K)};$$



$$\Delta S_{298}^0 = 78 - 4 \times 9.5 - 12.186 - 21.5 = 6.31 \text{ 卡/(摩尔} \cdot \text{K)}.$$

这样，上述四个反应中每一反应的氧化物的熵值总和，比它们对应的熟料矿物的熵值小，这说明后者的结构有序程度较差。对比上述诸反应的 ΔS_{298}^0 数值，可以容易地确定硅酸二钙（ $\Delta S_{298}^0 = 1.5$ 卡/摩尔·K）在所有熟料矿物中具有最好的有序结构，而这也说明和其它矿物相比其化学活性较差。 C_3A 的 ΔS_{298}^0 数值（8.41卡/摩尔·K）和 C_4AF 的 ΔS_{298}^0 数值（6.31卡/摩尔·K）特别高，说明它们的结构远非理想晶体结构，它们具有较多的玻璃态特征。作为弱无机酸（正硅酸、铝酸和铁酸）钙盐的熟料矿物，水化作用是活泼的，此时，进行强烈的水解并随即聚合。

为了弄清这些过程的特点，我们进行了专门的理论和实验研究。首先研究了系统 $\beta\text{-C}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_3\text{S-H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_3\text{A-H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_4\text{AF-H}_2\text{O}$ 中的反应的热力学。原始计算数据列于表1-2和文献[1]。有关反应及热力学计算的结果列于表1-4、1-5和1-6。

通过所得数据的分析，可以看出， $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 水化（见表1-4）的最终的稳定产物是水化硅酸二钙——针硅钙石（ $\Delta G_{298}^0 = -2.41$ 千卡/摩尔）。在正常温度下，除了水化硅酸二钙以外，从热力学的角度看，也可以生成斜方硅钙石（foshagite）（ $\Delta G_{298}^0 = -1.7$ 千卡/摩尔）、硬硅钙石（xonotlite）（ $\Delta G_{298}^0 = -0.42$ 千

卡/摩尔)、托勃莫来石 (tobermorite) ($\Delta G_{298}^{\circ} = -1.38$ 千卡/摩尔) 和白钙沸石 (gyrolite) ($\Delta G_{298}^{\circ} = -0.49$ 千卡/摩尔)。但是, 不管开始时生成什么样的水化硅酸盐 (这主要是取决于动力学条件), 迟早总是要转化为该系统中的最稳定的构型——水化硅酸二钙。由此可以理解, 为什么在实验中发现, 在温度 25°C 下的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 水化过程中, 托勃莫来石一类的水化硅酸盐的组成, 总是持续地向着碱度升高的一方变化, 力图趋于二钙的极限。在提高温度时, 热力学和动力学条件保证了稳定的水化硅酸二钙的生成, 一开始就排除了发生副反应的所有可能性。

对 C_3S 水化反应的计算结果 (见表1-5) 的分析, 从热力学上表明生成水化硅酸二钙 ($\Delta G_{298}^{\circ} = -18.76$ 千卡/摩尔)、托勃莫来石 ($\Delta G_{298}^{\circ} = -17.68$ 千卡/摩尔)、柱硅钙石 (afwillite, $\Delta G_{298}^{\circ} = -12.5$ 千卡/摩尔)、斜方硅钙石 ($\Delta G_{298}^{\circ} = -17.86$ 千卡/摩尔)、硬硅钙石 ($\Delta G_{298}^{\circ} = -16.58$ 千卡/摩尔)、白钙沸石 ($\Delta G_{298}^{\circ} = -17.74$ 千卡/摩尔) 和水硅钙石 (okenite, $\Delta G_{298}^{\circ} = -14.85$ 千卡/摩尔) 的可能性。但是由于反应的 ΔG_{298}° 的数值具有最大的负值 (-18.76 千卡/摩尔), 在热力学上看, 生成水化硅酸二钙仍然是最占优势的。同时, 由于动力学因素而先行生成的所有其它的水化硅酸盐, 最后都要转化成为水化硅酸二钙。对比 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和 C_3S 的水化反应的 ΔG_{298}° 数值, 可以明显看出 C_3S 具有较大的反应能力。

我们的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和 C_3S 水化反应的计算数值 [10] 和后来 S. Brunauer 和 S. Greenberg 以实验方法得到的数据是相当一致的。

分析 C_3A 水化反应的计算数值 (见表1-6) 表明, 在热力学上可能生成 C_4AH_9 ($\Delta G_{298}^{\circ} = -48.62$ 千卡/摩尔)、 C_4AH_{13} ($\Delta G_{298}^{\circ} = -46.37$ 千卡/摩尔)、 C_3AH_6 ($\Delta G_{298}^{\circ} = -40.46$ 千卡/摩尔) 和 C_2AH_8 ($\Delta G_{298}^{\circ} = -39.12$ 千卡/摩尔)。但在温度 25°C 时, 最可能生成的化合物是 C_4AH_{13} 。温度 100°C 以上时, C_3AH_6 在热力学上变得稳定。所有的水化铝酸钙都转化成为 C_3AH_6 , 这是和已知的实验数据一致的 [12]。 C_4AF 水化 (见表1-6) 的最

β -C₂S水化反应的 $\Delta G_f^\circ = f(T)$ 计算结果

表 1-4

β -C ₂ S水化反应	$\Delta G^\circ = f(T)$ 式	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°	ΔG_{473}°
		千卡/摩尔		
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 1.17\text{H}_2\text{O}$ $= 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G^\circ = -7450 - 3.13T \ln T$ $+ 3.59 \times 10^{-3}T^2 + 2.13 \times 10^5T^{-1} + 31.9T$	-5.4	-2.41	-1.6
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $= 1/2(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ $+ 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\Delta G^\circ = -8986 - 0.97T \ln T$ $+ 7.94 \times 10^{-3}T^2 + 3.3 \times 10^5T^{-1} + 37.1T$	-7.12	+3.94	+6.82
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 7/6\text{H}_2\text{O}$ $= 1/3(4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O})$ $+ 2/3\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\Delta G^\circ = -6017 + 1.66T \ln T$ $+ 3.81 \times 10^{-3}T^2 + 1.68 \times 10^5T^{-1} + 1.95T$	-5.72	-1.71	-0.646
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 7/6\text{H}_2\text{O}$ $= 1/6(6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ $+ \text{Ca}(\text{OH})_2$	$\Delta G^\circ = -3740 + 2.29T \ln T$ $+ 4.1 \times 10^{-3}T^2 + 1.42 \times 10^5T^{-1} - 4.75T$	-3.83	-0.42	+0.42
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 25/12\text{H}_2\text{O}$ $= 1/6(6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O})$ $+ 7/6\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\Delta G^\circ = -4710 + 9.94T \ln T$ $+ 0.67 \times 10^{-3}T^2 + 1.37 \times 10^5T^{-1} - 47.2T$	-6.81	-1.38	+0.18
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 6.5/3\text{H}_2\text{O}$ $= 1/3(2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O})$ $+ 4/3\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\Delta G^\circ = -9545 - 0.78T \ln T$ $+ 10.25 \times 10^{-3}T^2 + 4.65 \times 10^5T^{-1} + 22.5T$	-7.1	-0.49	+1.27
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2.5\text{H}_2\text{O}$ $= 1/2(\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ $+ 3/2\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\Delta G^\circ = -7705 + 2.57T \ln T$ $+ 13.55 \times 10^{-3}T^2 + 5 \times 10^5T^{-1} + 6.14T$	-6.32	+1.38	+3.5
				+6.78