

一九六一年
水泥學術會議論文集

中 国 硅 酸 盐 学 会
建 筑 工 程 部 科 学 技 术 局 合 編

目 录

关于高級水泥熟料几个問題的探討	华崇熙 (1)
高級水泥的熟料矿物組成对水泥强度的影响	張道标、田克溫、張綬庆 (7)
关于大連水泥厂生产700号和800号高級水泥几个問題的探討	陈自鑫 (16)
快硬高强矿渣水泥的試制研究	閔盘荣、林金堵、王丽明 (22)
白云石高溫水泥与耐火混凝土的研究——工业試制与試用試驗	曾国斌、何雪梅、何崇藩、張綬庆 (33)
利用赤泥制造硅酸盐水泥的途徑	水泥玻璃工业設計院工艺研究室原料組 (49)
迴轉窑燒結法制造矾土水泥和矾土水泥的性能	左万信 (75)
石膏矿渣水泥强度发展的研究	成希弼、繆紀生 (95)
石膏矿渣水泥的建筑性能与使用問題	田然景 (108)
混凝土、砂浆、纖維水泥石的中心质假說 (摘要)	吳中偉 (132)
水泥与骨料中活性二氧化硅的膨脹反应	唐明述、薛万荣 (140)
硫铝酸鈣热稳定性中某些問題的探討	薛君玗 (150)
鋁酸一鈣在氫氧化鈣溶液中水化生成物的探討	薛君玗 (156)
硅酸盐水泥熟料岩相結構的研究	王 讚、刘树芬 (165)
粒状高炉矿渣結構的探討	吳兆正、繆紀生 (175)
試論几种湿法长窑的热工特性	赵正一、李儉之、黃南樾 (186)
对“三大一快”的技术分析	馮修吉、張庆祥 (202)
球磨机超临界轉速运轉規律及实践	錢汝中、王卓然 (213)
东风窑立式預热器設計原理的探討	水泥玻璃工业設計院工艺研究室热工組 (227)
沉降式离心脫水机用于水泥料浆脫水的試驗	水泥玻璃工业設計院工艺研究室粉磨組 (238)
迴轉窑上袋式測溫器的应用	岳庆寅、莫芳燦、鄺伯誠 (250)
水泥强度測定方法的研究	黃大能 (260)
用圓錐形塑性計研究外加剂对硅酸盐水泥及鋁酸三鈣水化过程中結構形成的影响	閔盘荣、唐明述、吳振璉、雷国栋、張子学 (283)
✓鋼絲网水泥及預应力鋼絲网水泥工作机理的研究	王开明、李惠相、吳中偉 (292)
✓承插式双向預应力輸水管研究	郭永良、徐英秀、吳万春 (308)
玻璃纖維在水泥中的侵蝕机理与防止侵蝕的途徑	薛君玗、王 讚、閻家駿 (327)
蒸养粉煤灰硅酸盐材料的耐久性	孙抱真 (344)
附：第四届国际水泥化学會議	馬众航譯，刘公誠校 (353)
(摘譯自1961年6月日本“窑业协会志”)	
編后語	(封 3)

关于高級水泥熟料几个問題的探討

华崇熙

(江南水泥厂)

一、前 言

高級水泥具有快硬高强的特性, 应用于代替一般高标号硅酸盐水泥之外, 可以配制1000号特高强混凝土, 装配式鋼筋混凝土, 薄壳结构, 鋼絲网水泥结构, 制造玻璃纖維水泥船, 以及用于机械制造工业和搶修工程中。

江南水泥厂与建工部前水泥研究院密切协作, 在苏联专家Я. М. Сыркин同志的指导下, 于1958年开始, 試生产成功800号高級水泥, 經有关单位使用后效果良好。同时近五年以来, 江南水泥厂日常生产的熟料, 当粉磨細度达到3200厘米²/克, 强度相当于650号, 当比面积提高到3600厘米²/克, 可达到700号, 当繼續提高到5000厘米²/克以上, 即能达到800号, 显示出在我国水泥工业生产700号、800号高級水泥的现实意义。

二、几点經驗

1. 高級水泥熟料硅酸三鈣(C₃S)含量范围扩大

为48~60%, 或石灰飽和率为0.86~0.91

根据С. Ц. Окорочков、R. H. Bogue、F. M. Lea等对单体純矿物或純矿物混合物的抗压与抗拉强度的研究資料, 說明硅酸三鈣与硅酸二鈣对强度起主导作用。C₃S具有早期最高抗压与抗拉强度, 熟料早期强度随C₃S的增加有显著的影响。在混合物中以85% C₃S+15% C₃A具有早期的最高抗压强度, 但后期出現倒縮現象。以40.5% C₃S+40.5% C₂S+19% C₃A之混合体具有較高抗拉强度。为此某些学者认为生产高級水泥应立足于高C₃S(70%左右)及高C₃A(15%或以上)的基础上。而Я. М. Сыркин引証“不仅要考虑到各种熟料矿物的强度指标, 同时主要的还要考虑到在有不同熟料矿物存在的情况下, 水泥在硬化时所发生的各种过程”的理論解釋, 即高阿利特(C₃S)水泥在水化时生成球状的Ca(OH)₂和板状的水化硅酸二鈣(2CaO·SiO₂·aq)。由于很快的生成較多的反应物, 所以硬化很快, 使强度提高, 但是另一方面球状和板状的聚結不可能得到致密的結構, 而产生內应力, 使水泥强度增长急剧地減緩, 或者完全停止, 在个别情况下, 甚至下降。并认为高C₃S与高C₃A的熟料, 在生产中将遇到很多困难, 而提出高級水泥熟料硅酸三鈣含量在50±2%的范围内。

从江南水泥厂日常生产的研究資料, 証实熟料中当游离石灰<0.7%, 硅酸三鈣含量在48~60%, 或石灰飽和率在0.855~0.91时, 对强度影响随C₃S含量的提高略有增长,

但是并不显著。当粉磨細度比面积达3100~3200厘米²/克,抗压强度达到或接近900号时,同一龄期强度相差仅在25公斤/厘米²上下(图1)。

根据比面积—强度曲线来看,适当地提高粉磨細度,抗压强度即可符合800号指标(图2)。

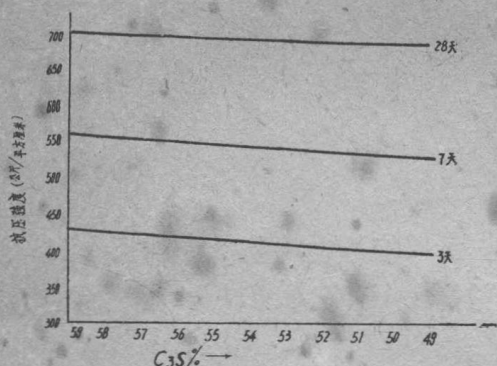


图 1 熟料C₃S含量与各龄期抗压强度关系

现将该厂生产之高级水泥的矿物组成与物理性能列如表1、表2。江南水泥厂在800号高级水泥的试制及小批生产的研究试验工作中亦获得一致的结果。

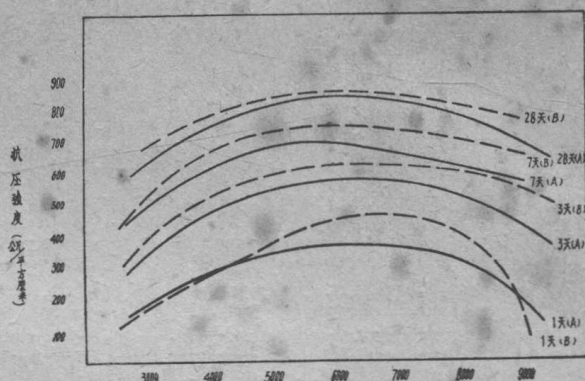


图 2 比面积—抗压强度曲线

注: 熟料(A) C₃S=50.0%, C₃A=9.4%,
C₄AF=11.4%, f_{CaO}=0.11%
熟料(B) C₃S=58.1%, C₃A=8.5%,
C₄AF=13.7%, f_{CaO}=0.56%

表 1 熟料计算矿物组成及各产值

编 号	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	f _{CaO}	KH	n	p
1	52.25	25.20	9.51	11.0	0.34	0.87	2.37	1.63
2	54.37	22.73	9.52	11.58	0.14	0.881	2.26	1.58
3	55.18	21.93	9.43	11.43	0.11	0.885	2.28	1.59
4	60.29	16.67	9.36	11.92	0.33	0.911	2.18	1.54
5	61.19	16.31	8.58	13.32	0.46	0.920	2.04	1.38

表 2 物 理 性 能

编号	比面积	SO ₃ %	石膏%	抗 拉 强 度 (kg/cm ²)				抗 压 强 度 (kg/cm ²)			
				一 天	三 天	七 天	廿八天	一 天	三 天	七 天	廿八天
1	5,150	2.36	5	29.4	34.1	37.4	42.9	352	563	686	840
2	5,070	2.49	5	31.1	34.3	37.3	43.2	364	584	652	852
3	5,000	2.46	5	30.1	32.3	35.1	42.1	350	560	692	853
4	4,982	2.34	5	30.1	36.2	39.9	43.0	395	598	717	852
5	5,170	2.28	5	30.1	35.1	38.2	42.9	375	601	709	849

通过这些资料,我们认为熟料C₃S含量在48~60%或 KH=0.86~0.91 都有条件生

产高級水泥，这样就扩大了原拟定較为狹窄的范围（ $C_3S=50\pm 2\%$ ）。同时也认为生产高級水泥在高 C_3S 与高 C_3A 的熟料基础上，在工厂日常实际生产中缺乏现实意义。

2.降低熟料游离石灰是生产高級水泥熟料的

主要关键，須低于0.5%，含砒量（ R_2O ）允許在0.8%以下

游离石灰經高溫煅燒后，以固态熔液或者夹杂物的形式存在于才利特中，具有“僵燒石灰”的性质。这种石灰水化进行得很慢，甚至在水泥硬化几天以后，才逐漸开始。水化时，体积增大，在硬化后的水泥体内，产生擴張性的內应力，削弱水泥的內聚力和附着力，对抗拉强度表現特別灵敏，严重者終于摧毀了水泥石的結構，而造成体积安定性的不良。

江南水泥厂近一年来的試驗資料說明：当粉磨細度达比面积3100~3200厘米²/克时，如熟料中 $f_{CaO}<0.5\%$ ，抗拉强度可达700号标准； $f_{CaO}<1.25\%$ ，达600号标准； f_{CaO} 在1.5~2.5%，七天比三天龄期抗拉强度增长极少，并出現倒縮現象，往下急速下降（参見图3）。

熟料抗压强度亦随 f_{CaO} 的上升而下降，当 $f_{CaO}>2.0\%$ 时，急速下降（参見图4）。

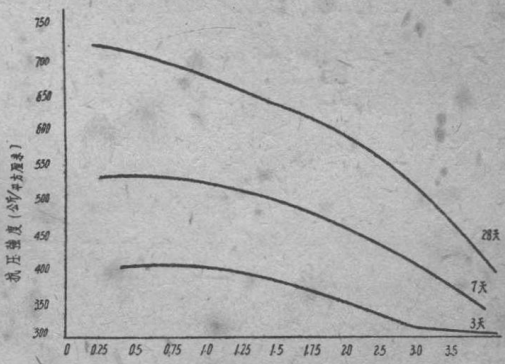
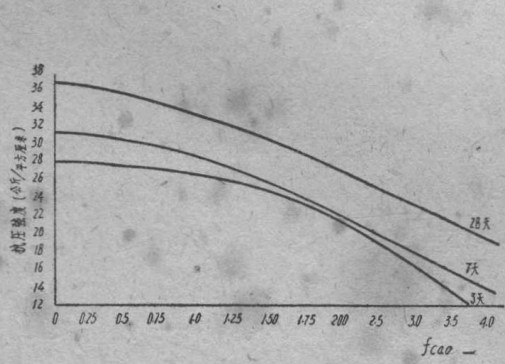


图 3 熟料中游离石灰与抗拉强度的关系

图 4 熟料中游离石灰与抗压强度的关系

注：图 3、4 熟料中 C_3S ：48~60%，比面积3100~3200厘米²/克。

虽然提高水泥的粉磨細度，对抗压与抗拉强度都有所提高，如游离石灰超过1%，比面积达到5500厘米²/克以上，抗压强度能符合800号，但抗拉强度則相差100号（参見表3）。

表 3 不同游离石灰含量的熟料的物理性能比較

編号	C_3S	C_3A	C_4AF	f_{CaO}	比面积	石膏%	抗压强度 kg/cm^2				抗拉强度 kg/cm^2			
							一天	三天	七天	廿八天	一天	三天	七天	廿八天
A	61.2	8.6	13.3	0.46	5,170	5	375	601	709	841	30.1	35.1	38.2	42.9
B	61.2	5.5	14.3	1.14	5,700	5	443	530	676	801	26.8	30.8	34.5	36.9

我們认为限制熟料中游离石灰含量对生产高級水泥具有重大作用，为此其值应低于0.5%。

原料中含有过量的硷质,对熟料的形成过程起不良影响:将延迟游离石灰的吸收,并与硅酸三钙化合而析出游离石灰;熟料的矿物结晶状况将恶化以致影响水泥硬化,使强度下降,凝結不正常,以及对某些活性硅酸骨材制成的混凝土发生破坏作用。根据江南水泥厂高級水泥熟料分析,含硷量低于0.8%,則未有不良影响。

3.工业生产800号高級水泥熟料,須要有适当的熔剂矿物

($C_3A + C_4AF = 20 \sim 21.5\%$, 硅率 $= 2.2 \pm 0.1$), 和 C_3A/C_4AF 比值

(鉄率 $= 1.45 \sim 1.55$, $Fe_2O_3 = 3.7 \sim 3.9\%$ 或鉄率 $= 1.1 \pm 0.1$, $Fe_2O_3 = 4.7 \sim 4.9\%$)

在工业生产中要旋窑煅燒操作正常,产量不致受影响,衬料能保护好,以及煤耗不致增加,亦即在通常的燒成溫度($1450^\circ C$ 左右)下,燒出的熟料符合 C_3S 与 f_{CaO} 含量的指标,我們认为熟料中熔剂矿物的数量与质量起重要作用。由于液相(熔剂矿物)在熟料煅燒过程中的出現,有利于反应物分子与离子扩散速度的加快,而加速 C_3S 的形成。同时如能够降低液相的形成溫度和粘度,則可为 C_3S 的形成創造更为优越的条件。在实际生产中若感到熟料液相量不足,或硅率过高,在操作中反映“耐火”,将会使窑速降低而降低产量,增加燃料消耗量。如液相过多,硅率过低,則經常起大块,很难燒透, f_{CaO} 增高,并且損伤窑皮。但如鉄率过高,液相中含有过量的 Al_2O_3 ,其粘性增加,使 C_3S 的充分形成遇到困难, f_{CaO} 将会增高。

根据江南水泥厂历次試生产或小批生产800号高級水泥的資料,当熟料化学成分 $KH = 0.86 \sim 0.91$, $f_{CaO} < 0.5\%$ 时,硅率为 $2.02 \sim 2.38$,鉄率为 $1.23 \sim 1.63$,所在范围是較广闊的。但是我們又对1958年~1961年日常生产高标号水泥熟料的資料进行研究,认为欲使 CaO 吸收接近完全($f_{CaO} < 0.5\%$),应使硅率与鉄率控制在严格的范围内并力求其稳定。

1)1958年3~5月份有45个双窑工作日(占总生产量1/2),日平均熟料中 $f_{CaO} < 0.5\%$,各率值与矿物組成如下:

KH(扣除 f_{CaO})		KH(未扣除 f_{CaO})		$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Fe_2O_3
范围	一般	范围	一般			%	%	%	%	%
0.87~0.90	0.88~0.89	0.878~0.91	0.888~0.895	2.2~2.3	1.45~1.55	50~56	20~26	9~9.5	11~12	3.7~3.9

2)1961年9月8日至10月15日,有28个生产日(占总产量3/4),日平均熟料 $f_{CaO} < 0.5\%$,各率值及矿物組成如下:

KH(扣除 f_{CaO})		KH(未扣除 f_{CaO})		$\frac{SiO_2}{R_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Fe_2O_3
范围	一般	范围	一般							
0.858~0.909	0.890~0.905	0.865~0.916	0.895~0.910	2.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1	55~58	18~21	6~6.5	14.5~15	4.7~4.9

上述第一种情况称为“低鉄”方案，第二种情况称为“高鉄”方案。

在日常熟料生产中，如硅率或鉄率为上列两类方案的邻近值如：

(1) 硅率=2.2~2.3, 鉄率=1.3~1.45, $Fe_2O_3=3.8\sim4.2\%$;

(2) 硅率=2.3~2.45, 鉄率=1.45~1.55, $Fe_2O_3=3.7\sim3.9\%$;

(3) 硅率=1.8~2.0, 鉄率=1.0~1.2, $Fe_2O_3=4.8\sim5.1\%$ 。

俱未发现較长时间内 $f_{CaO}<0.5\%$ 的生产結果。为此我們认为应随着原材燃料的条件,或旋窑煅燒操作习惯等因素,制訂合宜的熔煤矿物的总和及 C_3A/C_4AF 值,以降低熟料之游离石灰。

4. 提高煤粉质量为煅燒高級水泥的必要条件

1)1958年度生产“低鉄”高級水泥熟料, 煤粉情况: 灰份17~19%, 揮发物29~31%, 发热值6700~6800大卡/公斤, 細度4900孔篩篩余12~14%, 并且质量稳定。

2)本年度生产“高鉄”高級水泥熟料, 煤粉情况: 灰份17~23%, 揮发物29~31%, 細度4900孔篩篩余9~12%, 水份小于1.5%。

3)在同样“高鉄”方案配料的情况下, 由于煤质的变化, 而获得如下不同的結果。

(1) 煤粉灰份27~29%, 揮发物29~31%, 細度4900孔篩篩余压低至6~7%, 而游离石灰未发现低于0.5%者, 并随KH之提高而 f_{CaO} 有所上升(图5)。

(2) 煤粉灰份23~25%, 細度4900孔篩篩余14~21%, 亦未发现 f_{CaO} 低于0.5%者, 并随細度篩余的提高而游离石灰上升(图6)。

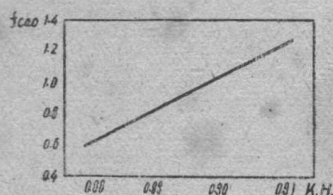


图5 当煤灰份27~29%, 熟料KH与 f_{CaO} 之关系

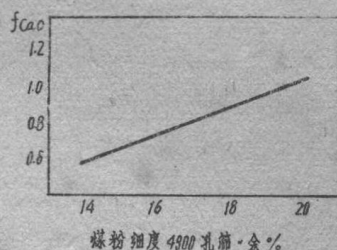


图6 煤粉細度与熟料 f_{CaO} 之关系

为此, 在正常情况下, 生产700号, 800号高級水泥熟料, 对煤粉质量 应有严格要求, 提出如下指标:

灰份<22%,

揮发物28~31%,

細度: 4900孔篩篩余小于12%,

水份小于1.5%。

三、結 論

1.通过江南水泥厂对試制800号高級水泥, 和日常生产高标号水泥的研究, 认为在工厂旋窑正常煅燒操作下(无須特殊的原燃材料, 产量不致受影响, 衬料能保护好, 燃料消耗量并不增加, 操作无須改变等), 能够生产700~800号高級水泥熟料。

2.工厂生产高級水泥熟料中, C_3S+C_2S 含量在76~77%, C_3S 范围在48~60% (KH=



0.86~0.91)，随 C_3S 含量的提高，强度略有提高。

3.游离石灰必須严格控制在0.5%以下，强度随 f_{CaO} 的增长显著地下降，如超过指标，虽然提高比面积，抗拉强度亦难达到800号要求。含硷量允許低于0.8%。

4.为适应旋窑煅烧操作，有利于降低 f_{CaO} ，应找出合适的熔媒矿物总和（ $C_3A + C_4AF$ ），以及 C_3A/C_4AF 之比值。

綜合上述数值拟定高級水泥熟料指标为：

C_3S	50~56%	54~58%
C_2S	20~26%	18~22%
C_3A	9~9.5%	6~6.5%
C_4AF	11~12%	14.5~15%
f_{CaO}	<0.5%	<0.5%
R_2O	<0.8%	<0.8%

5.提高煤粉质量为煅烧高級水泥熟料創造必要的条件，煤粉质量应控制在如下指标：灰份<22%，揮发物28~31%，細度4900孔篩篩余<12%，水份<1.5%。

参 考 資 料

- [1] Я.М.Сыркин: “对生产快硬与高級水泥問題的研討”，中国硅酸盐学会筹备委员会会訊，[1] (1958)。
- [2] М.И.Стрелков, Я.М.Сыркин, С.И.Данишевский: “高强硅酸盐水泥的生产”，建筑材料技术，[3] (1958)。
- [3] Л.Д.Ершов: “高級水泥”。
- [4] М.И.Стрелков: “水泥硬化最主要的理論問題”，建筑材料技术，[4] (1958)。
- [5] С.Д.Окороков: “水泥熟料矿物在硬化过程中的相互作用”。
- [6] Н.А.Торопов: “水泥化学”。
- [7] В.Н.Юнг: “胶凝物质工艺学原理”。
- [8] R.H.Bogue: “The Chemistry of Portland Cement”。
- [9] Lea & Desch: “The Chemistry of Cement and Concrete”。
- [10] 水泥研究院、江南水泥厂: “800号水泥研究小結”。
- [11] 建标38~61部頒标准高級水泥标准。

(上接21頁)

参 考 資 料

- [1] С.Я.Окороков: “Взаимодействие минералов портландцементного клинкера в процессе твердения цемента”，Стройиздат (1945)。
- [2] 大連水泥厂生产700^号高級水泥經驗总结。
- [3] Л.Д.Ершов: “Быстротвердеющие цементы”，Гостехиздат УССР (1956)。
- [4] 工学副博士 Г.А.索哈茨卡娅: “苏联特种水泥的研究与生产”，中国硅酸盐学会，水泥研究院編譯。
- [5] Л.Д.Ершов: “Влияние Фазового состава и Петрографической Структуры клинкера На Свойства цементного камня”，Труды Совещания по Химии Цементa (1956)。

高級水泥的熟料矿物組成对水泥强度的影响

張道标 田克溫 張綬庆

(中国科学院硅酸盐化学与工学研究所)

一、前言

根据已有的經驗⁽¹⁾,改进水泥性能的途徑有以下几个方面: 1. 选择适当的熟料矿物組成; 2. 选择适当的粉磨細度; 3. 选择适当的石膏加入量; 4. 加入适当的外加剂。在这些途徑中, 我們认为矿物組成的选择是最基本的和最重要的, 因此在研究高級硅酸盐水泥时, 我們首先就这个問題进行了研究。

关于硅酸盐系水泥的矿物組成与强度的关系, 以往已有人做过不少研究。С.Д.Око-роков⁽²⁾研究了各种水泥单矿物和它們的混合物在水化后的强度增长情况指出: 硅酸三鈣具有最高的绝对强度; 鋁酸三鈣的强度增长速率最快; 硅酸三鈣与适量鋁酸三鈣的混合物的强度較純硅酸三鈣还要高。因此, 有些研究者认为, 对快硬高强水泥來說, 熟料中的 C_3S 和 C_3A 含量具有重要意义。在水泥中含有65~70% C_3S 和15~20%以下的 C_3A 时, 即具有早期硬化快而后期强度也很高的特性。А.Д.Ершов⁽³⁾在研究快硬硅酸盐水泥时得到了这样的結果, 即熟料中的 C_3S 达到70.3~79.4%, C_3A 为18.75~12.4%时, 其水泥强度具有早期和后期均高的性质。Woods, Steiner和Starke⁽⁴⁾在研究不同的熟料矿物組成对强度的影响时, 认为水泥强度随熟料中 C_3S 的含量提高而直綫地增加。最近, F. Keil和A. Narjes⁽⁵⁾在研究不同矿物組成的水泥在蒸汽压条件下的强度变化时, 也得到了强度随 C_3S 含量提高而成直綫增加的类似結果。

Я.М.謝尔金等和我国水泥研究院也先后进行了快硬水泥及高級水泥的研究⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾, 他們认为: C_3S 含量适当(~50%)的熟料, 粉磨成适当細度的水泥时, 具有高的后期强度, 早期强度也并不低。

采用 C_3S 适当含量的方案, 不論在苏联或我国在生产上已能成批地生产出800号或更高一些的高强水泥; 但因为需要的粉磨細度很高, 磨機产量显著降低, 成本增高。

关于硅酸盐水泥的矿物組成問題以往虽然进行了不少研究, 但得出的結果还有分歧, 有待进行更深入的研究, 加以验证。

二、不同組成的水泥制备及强度試驗

硅酸盐水泥熟料的主要矿物 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 对水泥强度的影响, 除了它們本

身的水化产物外，还有水化产物相互作用生成的二次反应产物等，所以不能认为水泥强度是熟料单矿物强度的加和值。同时熟料中的矿物常形成固溶体，与纯粹的单矿物有所不同。我们为了观察硅酸盐水泥四种主要熟料矿物的含量变化对强度的影响，对试样的配料选择，是将各矿物含量的比例保持一定，变动各组矿物的数量。共计配制了29种，分为如下五组：

A组——A—1至A—5共5种配料，固定易熔矿物的含量，改变硅酸盐矿物的含量，即：

$$\text{固定} \begin{cases} C_3A = 8\% \\ C_4AF = 10\% \end{cases} \quad \text{改变} \begin{cases} C_3S = 50 \sim 80\% \\ C_2S = 32 \sim 2\% \end{cases}$$

其目的是观察两种硅酸钙矿物含量对水泥强度的影响。

B组——B—a—1至B—b—3共6种配料，即：

$$\text{固定} \begin{cases} C_3S + C_2S = 75\% \\ C_3A + C_4AF = 25\% \end{cases} \quad \text{改变} \begin{cases} C_3S : C_2S = 5:1; 8:1; 18:1 \\ C_3A : C_4AF = 0.8:1; 0.5:1 \end{cases}$$

C组——C—a—1至C—b—3共6种配料，即：

$$\text{固定} \begin{cases} C_3S + C_2S = 80\% \\ C_3A + C_4AF = 20\% \end{cases} \quad \text{改变} \begin{cases} C_3S : C_2S = 5:1; 8:1; 18:1 \\ C_3S : C_4AF = 0.8:1; 0.5:1 \end{cases}$$

D组——D—a—1至D—b—3共6种配料，即：

$$\text{固定} \begin{cases} C_3S + C_2S = 85\% \\ C_3A + C_4AF = 15\% \end{cases} \quad \text{改变} \begin{cases} C_3S : C_2S = 5:1; 8:1; 18:1 \\ C_3A : C_4AF = 0.8:1; 0.5:1 \end{cases}$$

E组——E—a—1至E—b—3共6种配料，即：

$$\text{固定} \begin{cases} C_3S + C_2S = 90\% \\ C_3A + C_4AF = 10\% \end{cases} \quad \text{改变} \begin{cases} C_3S : C_2S = 5:1; 8:1; 18:1 \\ C_3A : C_4AF = 0.8:1; 0.5:1 \end{cases}$$

以上四组是为了观察硅酸钙含量为75~90%的熟料在改变两种硅酸钙和两种铝酸钙的比值时，矿物组成对水泥强度的影响。

配制各种水泥熟料用的原料是工业沉淀碳酸钙、工业氧化铝、石英粉和化学纯的氧化铁和氟化钙。氧化铁和沉淀碳酸钙的粒度很细，在使用前未加任何处理，石英和氧化铝均分别磨细到通过0.06毫米筛孔的细度。

原料的化学组成和颗粒细度列于表1。

表1 原料的化学组成和颗粒细度

名 称	化 学 成 份 %						0.06毫米 孔筛筛 余量 %
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	烧失量	总 和	
沉淀碳酸钙	55.51	0.06	0.18	0.08	43.97	99.80	0.5
石 英 粉	0.19	99.12	0.51	0.09	0.22	100.13	0.7
氧 化 铝	0.07	0.19	97.08	0.05	1.35	98.74	1.5

在配料时, 除化学純的氧化鉄作为純淨組分处理外, 其余各組分均根据化学分析結果将杂质計入在內。

为了使熟料易于燒成, 除A組外均添加了1%的氟化鈣作为矿化剂。

五組配料的計算矿物組成見表2。

每一种配料配制了1.5公斤熟料, 生料是在5升瓷球磨中干混合2小时配成的。

生料用半干法压成块状, 在煤气炉內燒成。燒成制度为: 升溫速度約为 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ /小时, 燒至 1500°C 保溫2小时, 停火后即将試样取出, 試样出炉时的溫度約为 1300°C 左右, 試样出炉后即打成碎块, 在空气中冷却。对所有熟料均测定了游离石灰含量, 其結果列于表2。

表2 不同矿物組成水泥的物理—机械性能

編 号	矿 物 組 成 %				比表面积 厘米 ² /克	熟料中 游 离 CaO %	SO ₃ 加 入 量 %	和水量 %	抗压强度 公斤/厘米 ²			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF					1 天	3 天	7 天	28 天
A-1	50	32	8	10	4,421	0	3	24	730	1,177	1,525	1,760
A-2	60	22	8	10	4,665	0	3	24	990	1,390	1,557	2,096
A-3	70	12	8	10	4,706	0	3	24	1,197	1,610	1,746	2,071
A-4	75	7	8	10	4,557	0.27	3	24.5	1,126	1,590	1,772	2,177
A-5	80	2	8	10	4,581	0.20	3	24.5	962	1,500	1,774	2,110
B-a-1	63	12	11	14	4,636	0.03	3	24.5	850	1,190	1,410	1,840
B-a-2	67	8	11	14	4,421	0	3	25	800	1,560	1,720	2,000
B-a-3	71	4	11	14	4,636	1.13	3	25	870	1,675	1,850	2,010
B-b-1	63	12	8	17	4,544	0.03	3	24.5	790	1,280	1,470	1,850
B-b-2	67	8	8	17	4,444	0.45	3	25	870	1,340	1,750	2,040
B-b-3	71	4	8	17	4,500	0.81	3	25	800	1,590	2,000	2,172
C-a-1	67	13	9	11	4,545	0.02	3	24.5	990	1,290	1,500	1,860
C-a-2	71	9	9	11	4,500	0	3	25	980	1,390	1,690	1,860
C-a-3	76	4	9	11	4,568	1.08	3	25	870	1,630	1,890	2,090
C-b-1	67	13	7	13	4,513	0.03	3	24.5	850	1,180	1,710	2,150
C-b-2	71	9	7	13	4,638	0.04	3	25	814	1,340	1,680	2,270
C-b-3	76	4	7	13	4,560	—	3	25	920	1,630	1,870	2,238
D-a-1	71	14	7	8	4,460	0	3	24.5	880	1,310	1,630	1,830
D-a-2	76	9	7	8	4,500	0	3	25	1,090	1,450	1,810	2,040
D-a-3	80	5	7	8	4,630	0.29	3	25	960	1,690	1,920	2,152
D-b-1	71	14	5	10	4,410	0.03	3	24.5	939	1,317	1,600	1,896
D-b-2	76	9	5	10	4,630	0	3	25	950	1,250	1,840	2,170
D-b-3	80	5	5	10	4,700	0.15	3	25	1,192	1,771	1,950	2,177
E-a-1	75	15	4	6	4,390	0	3	24.5	910	1,230	1,700	1,890
E-a-2	80	10	4	6	4,545	0	3	25	1,060	1,590	1,900	2,185
E-a-3	85	5	4	6	4,477	0.24	3	25	900	1,540	1,960	2,133
E-b-1	75	15	3	7	4,444	0	3	24.5	951	1,300	1,500	2,160
E-b-2	80	10	3	7	4,500	0.02	3	25	920	1,620	1,970	2,193
E-b-3	85	5	3	7	4,658	0.11	3	25	1,020	1,810	2,040	2,090

所有熟料均掺入按水泥中含有3%SO₃的二水石膏, 粉磨到大致相同的細度, 其表面积約为4500厘米²/克。

測定强度用的試体是用2×2×2厘米的小型試模用水泥淨浆可塑法成型的, 其标

准稠度均未测定，按經驗調成与标准稠度大致相同的浆状，記錄了其用水量。

成型时，为了消除試体内的气泡，必需加强振动，但又需防止激烈振动，以免因振动活化而造成影响。所以在水泥浆注入模子后，用手将模子提起8~10厘米高，然后稍为用力向下顛振，如此重复200次。

成型好的試体均放在 $25\pm3^{\circ}\text{C}$ 的湿空气中养护，到一定期龄时测定其抗压强度，得到的結果列于表2。

另将各組的强度值与硅酸盐即 C_3S 含量的关系表示于图1、2、3、4和5。

从以上熟料矿物含量不同的水泥与它們各个期龄的抗压强度的关系可以看出如下的規律：

1) 所有五組試样均表明，固定易熔矿物时，随着熟料中 C_3S 含量的提高，其28天的强度亦相应地增加，且随着两种硅酸盐比值($\text{C}_3\text{S}:\text{C}_2\text{S}$)的升高，水泥的强度也相应地增高，其中只有 C_3S 含量高到85%的E—a—3和E—b—3的28天强度稍偏低。

单就 C_3S 含量来看，尽管 C_3S 含量达到80~85%，其水泥净浆强度沒有下降，但当其超过70%以上时，其强度的增加是不多的。

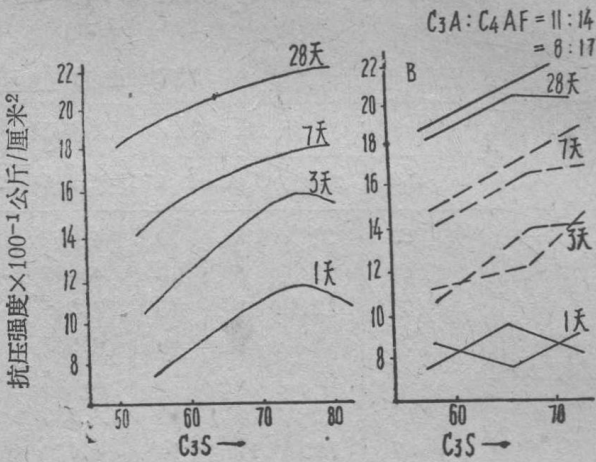


图1 水泥中 C_3S 含量与强度的关系 图2 水泥中 C_3S 含量与强度的关系

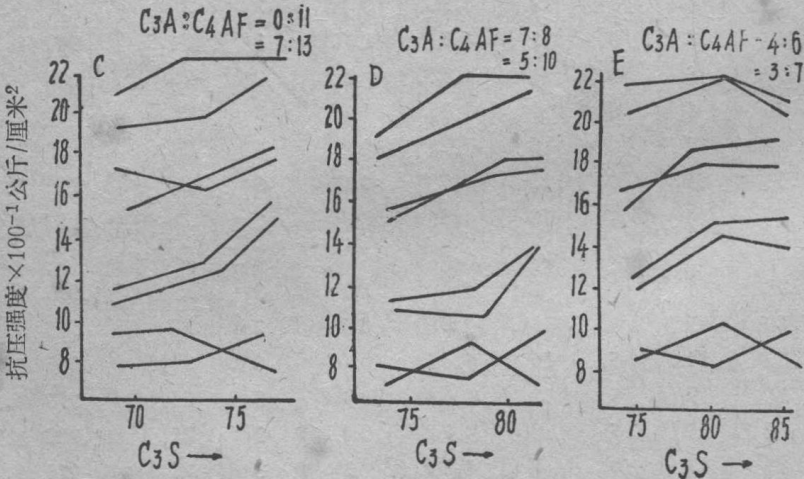


图3 水泥中 C_3S 含量与强度的关系 图4 水泥中 C_3S 含量与强度的关系 图5 水泥中 C_3S 含量与强度的关系

值得注意的是 C_3S 含量为50%， C_3A 为8%， C_4AF 为10%的A—1，它的各期龄强度却不高。

2) 从硅酸盐的总量和比值来看，硅酸盐在80%，其 $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ 比值为8和18的試样(C—b—2, C—b—3)，在所有試样中显示出最高的强度。硅酸盐的总量再提高，强度虽还保持相当高，但均未超过此值。

在 $C_3A:C_4AF$ 为0.5:1时, (1) 硅酸盐矿物的总量为75%的水泥(B—b)組, 强度明显地随着两种硅酸盐的比值升高而增加, 7天和28天的强度与硅酸盐比值大致呈直綫关系; (2) 硅酸盐矿物总量达到80%以上时, 从28天强度来看, 均以两种硅酸盐的比值为8的試样具有最高的强度。

在 $C_3A:C_4AF$ 为0.8:1时, (1) 硅酸盐矿物的总量在85%以下时(B—a, C—a, D—a三組) 水泥的强度均随着两种硅酸盐比值的升高而增加, 其中C—a, D—a兩組最为明显, 3天、7天和28天的强度亦均与硅酸盐比值大致呈直綫关系; (2) 硅酸盐总量增加到90%以上时, 則以硅酸盐比值为8的試样具有最高的强度。

3) 硅酸盐含量和比值相同时, 易熔矿物 $C_3A:C_4AF$ 的比值为0.5的試样, 从28天的强度結果来看, 絕大部分均較比值为0.8的試样具有高的强度。从图2~5中可以明显地看出, 表示比值为0.5的綫条基本上均在表示比值为0.8的綫条之上, 說明 C_3A 含量少的比含量多的强度高。

易熔矿物的含量从20%降到10%时(C、D和E三組), 对强度的影响是不明显的, 但如果易熔矿物过多, 如B組, 則对强度不大有利。

4) 所有这五組試样的3天、7天和28天强度均是增长的, 并无退縮現象。

5) 所有試样的粉磨細度均为4500厘米²/克左右, 并不是很高, 远比一般认为高强度水泥所必需达到的6000厘米²/克的高細度为低, 但却表現了如此高的强度。从这里可以看出, 改变熟料的矿物組成, 即使未达到充分高的粉磨細度也可以获得比較滿意的强度。

三、高 C_3S 熟料的燒成試驗

从上述的結果得知, C_3S 含量高的試样具有較高的强度。然而一般认为, 高 C_3S 的熟料不易燒成, 需要在1500°C以上的較高溫度燒成, 这样会严重影响炉衬寿命或因窑內溫度达不到而引起熟料中的游离CaO含量过高, 使产品的质量下降, 甚至造成廢品。因此, 在实际生产上一般将石灰饱和系数控制在較低的範圍內。根据水泥熟料急剧煅燒的研究⁽⁸⁾, 在1400°C以8分钟時間可将 $KH=0.87$ 、加有2% CaF_2 的熟料燒好(游离石灰在1%以下), 即水泥熟料的煅燒过程尚有潜力可以發揮。由此观点出发, 我們試驗了高 C_3S 熟料的煅燒条件, 以探討高 C_3S 熟料在較低溫度燒成的可能性。

我們采用了与上述实验相同的原料, 按化学分析結果計算, 配制了三种 C_3S 含量不同的配料。这些配料共有不加和加入1%和2% CaF_2 的三組。它們的計算化学矿物組成列入表3。

表3 煅燒試驗的配料的化学矿物組成

編 号	化 学 組 成 %				率 值			矿 物 組 成 %			
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	KH	<i>n</i>	<i>p</i>	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1	68.99	22.60	5.12	3.28	0.94	2.68	1.56	70	12	8	10
2	69.85	21.75	5.12	3.28	0.99	2.58	1.56	80	2	8	10
3	71.74	23.68	2.94	1.64	1.00	5.17	1.79	90	0	5	5

各组分均准确称量到0.001克,混合物在球磨中湿混2小时,烘干后压成直径25毫米、高10毫米的试片,在碳粒电阻炉内煅烧。烧成制度是按30°C/分的速度升温,加热到指定的温度保温20分钟后,即行取出,并在空气中冷却。烧成后的试体均测定了游离CaO,其结果如表4。

表4 烧成熟料的游离CaO含量%

温度 °C	CaF ₂ %	№ 1			№ 2			№ 3		
		編 号								
		0	1	2	0	1	2	0	1	2
1,500		0.03	0.05	0.4	0.11	0	0.19	0.34	0	0.89
1,450		0	0	0	0.18	0	0	0.42	0	0.90
1,400		0.03	0.09	0.27	0.79	2.05	0.82	1.91	0.40	2.66
1,350*		—	—	1.25	—	—	1.45	—	—	3.52

* 1350°C烧成的未加和加1%CaF₂的试体因自炉中取出后均自行崩碎,未能测定其游离CaO。

从上列结果可以看出,加1%CaF₂的试体,在1450°C煅烧已完全无游离氧化钙。在1400°C煅烧的试体虽含有少量游离CaO,但最高仅为0.4%,也在允许的范围之内。

未加CaF₂的配料,在1450°C和1500°C煅烧的试体,其游离CaO含量亦均合乎要求,最高亦只有0.42%。

加入2%CaF₂的配料与其他两种配料比较,除C₃S含量较低的№.1外,在相同的烧成温度下,游离CaO均比未加CaF₂和加1%CaF₂的试体为高。C₃S含量较高的№.3,烧成温度即使升高到1500°C,尚含有相当多量的游离CaO。这说明加入过多的CaF₂不但无矿化作用,反而不利。

从以上的实验可以看出,C₃S含量高达90%、易熔矿物只有10%的配料,加入1%的CaF₂,在1450°C即可烧成熟料。因此可以预料,高C₃S含量的熟料的烧成可能不是一个不可克服的困难问题。

四、工业试验

根据实验室的结果,我们与上海水泥厂合作进行了工业性试验。利用工厂实际生产所用的原料和窑烧制了一批熟料。

生料的细度要求在5%以下(4900孔/厘米²筛孔的筛余量)。在生料中添加了相当于0.2%P₂O₅的磷灰土和0.3%的CaF₂。添加P₂O₅系根据厂方的建议,目的是希望由此提高熟料的强度。

对烧成操作的要求是将温度提高到1500°C左右,并严格控制下料、火焰等不发生过大的波动。熟料的立升重稳定在1.5公斤左右,这样仅影响窑的产量略有降低。这一批共生产了约60吨熟料,熟料的化学矿物组成列于表5。

熟料在试验磨中进行细磨,二水石膏的加入量为6%,粉磨细度为4500厘米²/克。

表5 熟料的化学矿物組成 %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	f-CaO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
21.32	5.46	4.49	67.11	1.42	0.29	67.7	9.29	6.86	13.68

細磨出来的水泥按建筑材料标准103-56进行了物理机械强度試驗，結果列于表6。

表6 試制水泥的物理机械强度

編 号	石 膏 %	比 表 面 积 厘米 ² /克	标 准 稠 度 %	初凝 小时	終凝 小时	抗拉强度 公斤/厘米 ²				抗压强度 公斤/厘米 ²			
						1 天	3 天	7 天	28 天	1 天	3 天	7 天	28 天
a-1	6	4,471	26.25	4.00	6.25	30.2	36.7	38.2	42.0	281	617	816	918

从这个試驗可以看出，对于一般的高級水泥來說，适当提高C₃S和改变矿物組成之后，水泥的比表面积并不过分加大，而它的强度却有显著的提高。

五、討 論

1. C₃S含量与水泥强度的关系

从以上的实验結果可以看出，硅酸盐系水泥的强度基本上随C₃S含量的增加而增大。茲取在1500°C燒成的試样，按C₃S含量示出各期龄强度的平均值如图6 所示。从图6 可以明显地看出，不管3天、7天和28天的强度均与C₃S含量成直綫 关系，当然水泥产生强度的过程是錯綜复杂的，它不是仅取决于C₃S含量，其他因素也起着一定的作用。

图6 水泥中C₃S含量与抗压强度的关系

不再繼續上升。

从抗压强度的增长趋势来看，3天和7天的强度增进率比28天要多，即提高C₃S含量对提高早期强度更为有利。

2. 关于高C₃S熟料的煅燒問題

将上述我們所进行的高C₃S熟料的煅燒試驗与在生产窑上的一般生产过程加以比較以后可以看出，两者的加热速度、高温的煅燒時間或总的加热效应，大体上是接近的，只是原料的細度有所不同。試驗用的原料——沉淀碳酸鈣和石英粉几乎均是全部通过

Woods, Steiner和Starke以及最近F. Keil、A. Narjes和S. Reinsdorf⁽¹²⁾的研究也都得到类似的結果。但是在他們制备的試样中，C₃S的含量最高不超过80%。在我們的試样中，C₃S的含量最高达到85%。由表2中C₃S含量为85%和80%两种水泥强度的数据来看，C₃S含量超过80%的水泥净浆的强度已开始呈下降的趋势，或至少是

0.06毫米篩孔的細度，这对促进水泥熟料的燒成极为重要，因为具有这种細度的原料經過充分混合，可以保証在煅燒过程中 C_3S 和 C_2S 的生成反应順利进行。R.H.Bogue⁽¹³⁾的研究已經指出过，对石灰石、氧化鋁和石英粉的混合物來說，石英顆粒的粗細对反应的进行起着很关键的作用。所以对 C_3S 含量高的水泥配料來說，如能将石英組分磨細到相当細的細度，在略高于一般的燒成溫度下亦可以燒成熟料，这一点有很大的现实意义，并已在我們进行的工业試驗中得到証实。

3.关于試驗方法問題

在我們的研究中，是用小型淨漿試体的强度来判断熟料矿物組成对水泥强度的影响，所以試体的制备方法与熟料矿物組成的确定是很重要的，茲就这两个問題作一些补充說明。

1) 关于使用小型淨漿試体的强度試驗方法，最近有F.Keil和H.Mathieu⁽⁹⁾的綜述和研究，他們用10%的水和水泥拌合后，以半干压法成型試体，进行了强度測定，得出的結果基本上是滿意的。我們从初步試驗中，感到这种方法既复杂，又費時間，所以我們采用标准稠度的淨漿小型試模以可塑法成型試体。在用这种方法成型試体时，必需尽可能消除試体内存在的气泡，否則将会引起强度測定結果不准确。在成型時曾用流动桌进行振動，但不能滿足消除气泡的要求。因此我們采用了前述的用手顛振模子的方法加以振動。曾就6个試样进行了两次对比試驗，結果如表8所示。

表 7 小型淨漿試体的强度比較数据

編 号	抗压强度 公斤/厘米 ²		两次測定的 强度平均值 公斤/厘米 ²	誤差率 %
	第一次測	第二次測		
B-a-3	1,962	2,010	1,986	2.41
B-b-1	2,140	2,150	2,145	0.46
C-b-3	2,090	2,238	2,164	6.83
D-a-2	2,238	2,122	2,180	5.32
D-a-3	2,128	2,152	2,140	1.12
D-b-3	2,287	2,177	2,227	4.93
E-a-2	2,121	2,185	2,153	2.97

从两次所得的結果来看，最大的偏差只有6~7%，一般均在5%以下。由此可以看出，采用此法制备試体基本上可以保証制成試体的均匀性和相对稳定的結果。

至于振動力加大，振動次数增加，是否会引起水泥淨漿的振動活化而提高强度絕對值的問題，我們认为可能性是不大的，因为振動活化与振動頻率和振動時間有关，而我們增加的振動与振動台的振動相比是可以忽略不計的。

2) 关于用KH公式計算矿物組成的問題。

KH公式是以平衡状态作为基础进行計算的，但在煅燒水泥熟料时，特別是在采取急冷制度时，因物料是处在不平衡状态，計算的組成与实际有一定出入。按照H.A.Торпов⁽¹⁰⁾的說法，根据許多研究結果証实，在特別不利的情况下，这种偏差有时可达4~5%。不过在采用現有的方法評定水泥的质量（如强度、放热、抗硫酸盐等）时，在大

多数的情况下有这样的偏差还是允許的。H. A. Торопов在总结F. M. Lea的研究数据^[11]时指出, 熟料的鋁氧率低时, 快速冷却并不会造成硅酸三鈣大量增加。我們研究用的試样, 其鋁氧率均很低。从这些情况来看, 利用此公式計算矿物組成来評定水泥的强度还是可以的。

六、結 論

1) 硅酸盐水泥的强度基本上是随着熟料中 C_3S 含量的增多而升高; 不过 C_3S 含量超过一定限度可能是不利的。对高級水泥來說, 熟料中的 C_3S 含量以在60~70范圍內为适宜。

2) 熟料的矿物組成如选择适当, 水泥的細度不必太細亦可得到高的强度指标。

3) 适当提高熟料中的 C_4AF 和减少 C_3A 含量, C_3A 和 C_4AF 的比例可在0.5:1, 对 C_3S 含量高的水泥的燒成及其制品的强度是有利的。

4) 对 C_3S 含量高的配料, 燒成虽有一定困难, 但适当提高生料的細度, 用一般生产窑炉也可燒成理想的熟料。

参 考 文 献

- [1] Я. М. 謝尔金: “对生产快硬与高强水泥問題的研討”, 中国硅酸盐学会会訊, [1] 1—14 (1958).
- [2] С. Д. Окорочков: “Взаимодействие минералов портландцементного клинкера в процессе твердения цемента”, Стройздат (1945).
- [3] Л. Д. Ершов: “Быстротвердеющие цементы”, Гостехиздат УССР (1956).
- [4] H. Woods, H. R. Starke and H. H. Steinour, Eng. News Record, oct, 13 (1932).
- [5] F. Keil, A. Narjes, Zement-Kalk-Gips, 12 [4] 129—135 (1959).
- [6] М. И. 斯特列尔克夫, Я. М. 謝尔金等: “高强硅酸盐水泥的生产”, 建筑材料技术, [3] 8—12 (1958).
- [7] Ю. М. Бутт: “Сборник трудов по химии и технологии силикатов”, Москва, 193—206 (1957).
- [8] Н. А. Торопов: “Химия цемента”, 180—183 (1956).
- [9] F. Keil, H. Mathieu, Zement-Kalk-Gips, 11 [3] 81—85 (1958).
- [10] Н. А. Торопов: “Химия цемента”, 10—15 (1956).
- [11] Н. А. Торопов, “硅酸盐物理化学专論”, 科学出版社, 99頁 (1960).
- [12] S. Reinsdorf, Silikattech., 10 [5] 260—265 (1959).
- [13] R. H. Bogue, Proc. PCA, 196 (1928).