

土木工程师用

水泥化学与 物理性能

(第二版)

[奥地利] W.切尔宁 著

曾镜鸿 译



中国建筑工业出版社

土木工程师用



006210 水利部信息所

水泥化学与物理性能

(第二版)

[奥地利] W.切尔宁 著

曾镜鸿 译

中国建筑工业出版社

326.62

本书第一部分叙述水硬性胶凝材料的原料及其生产，第二部分叙述这些水硬性胶凝材料的性质，特别是水泥的重要性质，并从合理的角度出发对它们的使用作了详述。故最适合于土木建筑施工部门的技术人员学习参考。

Cement Chemistry and Physics
for Civil Engineers
2nd English edition
W. Czernin
Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin

土 木 工 程 师 用
水泥化学与物理性能
(第二版)
曾 镜 鸿 译

中国建筑工业出版社出版、发行(北京西郊百万庄)
新华书店经销
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

开本: 787×1092毫米 1/32 印张: 5³/₄, 字数: 128 千字

1991年1月第一版 1991年1月第一次印刷

印数: 1—1,495册 定价: 3.60元

ISBN7—112—01197—3/TQ·2

(6258)

第 二 版 序

十年前我们的知识所确认的许多东西，现在又可能成为问题，成为争论的对象。

近年来，新的科学论点和工艺过程，也必然会影响到水泥化学与物理学的领域。

这次新版给我提供了修改某些章节的机会，它包括波特兰水泥水化产物、孔隙度、矾土水泥水化产物的转变等内容。另一方面，本书的基本目的仍然不变：以通俗易懂的形式，为非专业的读者，提供有关水泥化学与物理的最基本的知识，并尽可能地满足他们的要求。

此刻，我谨表示我的最大谢意。感谢我的同事们对我的竭诚帮助，并促进本书的修改和增订工作。我还要对奥地利水泥制造协会及其主席、董事长R. Gehart工程师的热情帮助，以及Perlmooser水泥厂实验室主任F. Jung博士宝贵的、超出其职责范围的协助，表示由衷的感谢！

W. Cz.

于维也纳 1980年

目 录

概述.....	1
1. 成分.....	2
1.1 石灰	2
1.2 二氧化硅	4
1.3 氧化铝	8
1.4 氧化铁	9
2. 水硬性石灰.....	11
2.1 火山灰石灰	12
2.2 煅烧的水硬石灰	13
3. 波特兰水泥.....	16
3.1 特性与制造	16
3.2 化学组成及计算	24
3.2.1 主要成分	24
3.2.2 次要组分	27
3.3 波特兰水泥与水的反应	33
3.3.1 水化产物的化学特性	33
3.3.2 水化产物的物理特性	39
3.4 水泥的凝结	46
3.5 硬化过程及其影响因素	50
3.5.1 孔隙度	50
3.5.2 化学组成	59
3.5.3 细度	62
3.5.4 湿度	64
3.5.5 温度	66

3.6	强度试验	72
3.7	体积变化	74
3.7.1	膨胀	74
3.7.2	泌水性	77
3.7.3	收缩与湿胀	79
3.7.4	徐变	95
3.7.5	热膨胀	99
3.8	水化热	101
3.9	不透水性	105
3.10	耐化学剂的侵蚀性	108
3.10.1	溶解过程	108
3.10.2	化学的分解作用	113
3.10.3	混凝土侵蚀剂	116
3.10.4	侵蚀的防护	121
3.11	抗冻性	125
3.12	耐热性	132
4.	矿渣水泥	136
4.1	高炉矿渣	136
4.2	高炉矿渣水泥	139
4.3	石膏矿渣水泥	142
5.	火山灰质水泥	145
6.	高铝水泥	149
6.1	化学组成	149
6.2	制造	150
6.3	水化	151
6.4	水化产物的转变	152
6.5	耐化学侵蚀	154
6.6	用作耐火材料的高铝水泥	155
6.7	高铝水泥和波特兰水泥的混合物	157

7.混凝土外加剂	158
8.纤维增强水泥与混凝土	165
9.特种水泥	167
参考文献	174

概 述

结构用的水泥属于“水硬性胶凝材料”或与水反应能生成耐水性产物的胶凝材料。波特兰水泥、高铝水泥和矿渣水泥，就是这种典型的水硬性胶凝材料，但不包括石膏。虽然石膏与水反应能硬化，但它不能长期耐水，因为它在水中会溶解。而已经硬化的石灰虽然耐水，但它的硬化却是吸收二氧化碳的结果，而不是与水反应的结果，因此，石灰也不包括在水硬性胶凝材料一类。

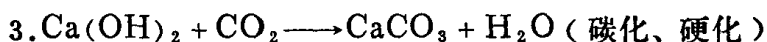
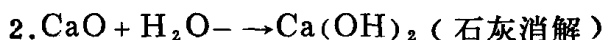
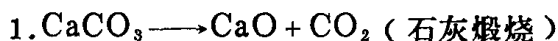
制造水硬性胶凝材料的主要原料是石灰、二氧化硅、氧化铝和氧化铁。我们将首先叙述这些成分，然后再讨论对水硬性能起主要作用的上述成分的化合物。最后，将讨论大量的、工业规模生产这些化合物的方法。

本书的第二部分，对水泥的最重要的性能，从合理使用它们的角度出发，作了研究。

1. 成 分

1.1 石灰

许多世纪以前就知道石灰是传统的建筑材料。石灰浆之所以能被发现，是不难想象的：野营的篝火生在石灰岩上，突然下起雨来把篝火熄灭，水渗入到岩石的底部，岩石立刻粉化为很细的粉末，并与雨水形成一种白色的浆体。几天或几个星期以后回到原地，就会发现白色浆体已经固化，并逐渐地回复到其原有的石状形态。从这种方法或类似的方法中，石灰浆可以很容易地被“发现”。几千年来，这一过程可以用下列化学反应式来表示：



上述方程用文字来描述就是：当加热时，石灰石（碳酸钙）首先分解为生石灰（氧化钙 CaO ）和二氧化碳（ CO_2 ）。当温度到达 1000°C 即红热状态时，这一反应迅速加剧。由于1kg石灰石约含0.44kg二氧化碳，因而排出的二氧化碳气体是相当多的。留下的煅烧石灰（生石灰）尽管已损失44%的重量，但其外观变化却很小。其颜色可以略有变化，主要决定于原始石灰石的杂质。它可以变为灰白色或淡黑色，或带淡黄的颜色，并略有收缩。由于排出的二氧化碳分子所留下

来的空隙，使煅烧石灰明显地增加其孔隙度。当石灰块浸入水中时，这些细小的孔隙很容易吸水，象海绵一样，并迅速反应而形成氢氧化钙。这一过程在工艺上叫石灰的消解，化学上叫氧化钙的水化。

这种化学上的水化也是有效的粉碎过程。因为水化的石灰，其体积比原来生石灰的体积约大20%，一种膨胀的力，强烈地作用在每一个单分子上（这种膨胀力在水泥中因游离石灰而产生安定性不良时还要讨论）。因此，几分钟内就可使硬的生石灰块，分解为很细的白色粉末，或者随着消解用水的数量，形成一种所谓石灰乳的高分散度的浆体。

众所周知，石灰消解的同时要释放大量的热，氧化钙的水化热约为280cal/g，因此在消解过程中1g氧化钙可以使280g水的温度升高1℃。由此可知石灰消解时温度很高，大量储存生石灰会引起火灾，以往常发生这种情况。

生石灰消解的氢氧化钙颗粒非常小，其平均尺寸为2微米级（0.002mm）。这种细分散的物质，在缓慢干燥的过程中具有巨大的内聚力，它足以说明一块干燥的肥质粘土为什么具有高的强度。1:1的砂-石灰砂浆，已知其干燥后的抗压强度约为30kg/cm²，这一数值足可超过砌砖工程中保证牢固粘结的强度。

但应记住，实际上石灰砂浆的硬化是由于空气中存在的二氧化碳引起的。因此，它是同一的物质，即石灰石煅烧时排出二氧化碳后，又缓慢地从干燥砂浆的孔隙中渗入二氧化碳，而重新覆盖在石灰上的石状的碳酸钙。这一过程的速率取决于砂浆的孔隙度和大气中存在的二氧化碳的数量。在用轻便式烘箱的人工干燥情况下，用快速移去砂浆中的过剩水，并用燃烧焦碳的方法来提供大量的二氧化碳，可以促进

孔隙的形成。

另一方面，中世纪的大体积建筑物中，富含石灰的砂浆，直到今天仍然在很大程度上保持不变，这是因为在这种情况下，大气中的二氧化碳通过砂浆进行渗透是非常困难的。

硬化的石灰砂浆用于建筑结构，其强度是比较低的；而在用于无机建筑材料要求比较粗糙的结构中时，其弹性很高，经受干湿循环的体积稳定性也良好。硬化石灰砂浆的成分，在显微镜下可以看得很清楚，特别是碳酸钙的小晶体及其周围的孔隙。

假若用石灰和二氧化硅所形成的化合物来做实验，则看到的是完全不一样的图像，这时我们可以看到胶体体系，而它正是水泥的高强部分。

1.2 二氧化硅

二氧化硅与天然的岩石中极为常见。常见的二氧化硅形态多数是不同纯度的石英、石英砂、砂岩等等。这种二氧化硅非常稳定。它不溶于水，除氢氟酸外也不受酸的侵蚀。二氧化硅加热时，其结晶结构发生一系列的变化，有时这一过程还伴随着明显的体积变化，但其化学组成仍保持不变。如果加热到 1900°C ，二氧化硅熔融为玻璃态物质，这就是石英玻璃。石英玻璃能穿透紫外线，所以利用这一性能生产紫外线灯泡。在经受温度变化中，石英玻璃的体积是非常稳定的。例如将红热状态的石英玻璃坩埚投入冷水中，不致发生粉碎的危险，这是因为二氧化硅加热时的膨胀以及冷却时的收缩非常之小。

虽然石英形态的二氧化硅是一种稳定的、非活性的固体

材料，但它的某些其他形态并不表明具有这种特性。这些其他形态主要是高分散性和含水可变性，为燧石，且白石，特别是硅藻土。硅藻土是一种叫“硅藻”的含水植物的非常细的硅质骨架的风化残渣。由于它们的细分散状态，使二氧化硅的所有这些形态，其活性远比一般的石英高。二氧化硅的不同活性形态在叙述火山灰质的一章中还将详细讨论。

当加热到高温时，甚至一般石英中的硅也会变为化学上活性的。例如强碱即氢氧化钾或氢氧化钠，在高温下能与石英反应生成一种水溶性产物。用这种方法来制造水玻璃（一种粘性的、无色的液体，家庭主妇喜欢用它来调蛋）。水玻璃在工业上用于增湿剂，易燃物的防火剂以及用作胶粘成分等等。

作为含硅的水溶液，水玻璃特别适于说明氧化钙与二氧化硅间的反应过程，这是水硬性硬化的基本的重要过程。由于氧化钙和二氧化硅的化合物，属于在水中有限溶解的物质，因此，当混合分别含有石灰和二氧化硅的溶液时，就会产生沉淀。大多数的沉淀反应都发生在高浓度的溶液中，形成的沉淀很快而且或多或少的沉积在反应杯的底部，然而它并不是硅酸钙。当混合这两种溶液时，就形成一种固体物质，虽然叫做“固体”，实际是夸大的说法，我们称之为凝胶状（gel like）的物质。但是它的抗拉强度和粘结性，总是阻碍玻璃棒的搅动，而企图整块儿地留在玻璃杯内（图1）。

这一过程化学家称之为凝胶的形成。所谓凝胶（gel）是用来说明个别胶体颗粒的粘聚物质的。“凝胶”一词起源于gelatine（明胶），是通过骨胶（bone glue）提纯而得。胶体（colloid）一词源出于希腊字“kolla”，它仍是胶（glue）的意思，因此，胶体是一种胶状（glue like）的

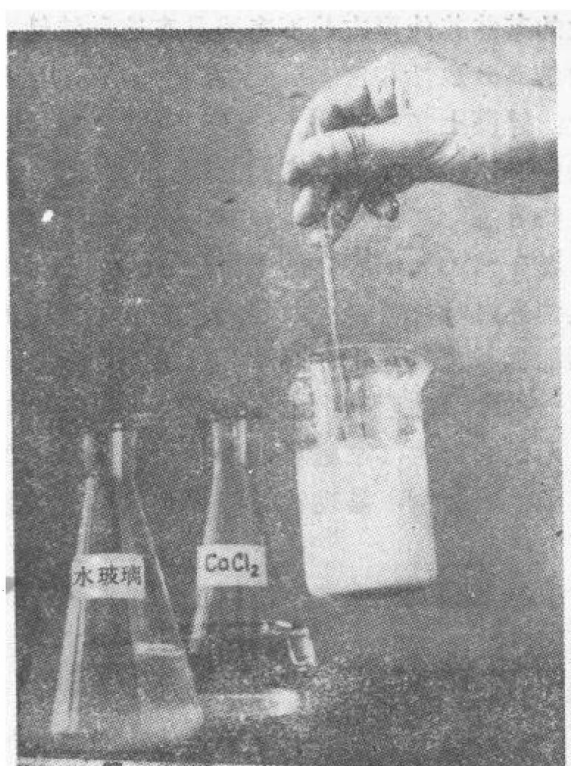


图 1 两种液体形成一种凝胶状物质：水化硅酸钙

物质，而且水硬性的硬化又取决于“矿物胶”的形成，因此，对胶体状态就应该进行紧密的研究。

胶体物质习惯上定义为其颗粒尺寸相当于一个分子的大小，并恰能在光学显微镜下看到。因此，我们可以认为有关它的个别极小颗粒能在液体中以悬浮状态维持到几乎无限长的时间。胶体的这种特殊性质是由于它有极高的比表面积：一定数量的物质，颗粒分得愈细则其相应的表面积增加得愈大。

例如，1g的砂粒，当直径为2mm时，表面积为 10cm^2 ，但当砂粉碎到直径为 $1\mu\text{m}$ 时，则其总表面积要增加上千倍。

1kg球形颗粒的表面积及其与直径
的关系 (比重3.1~2.2)

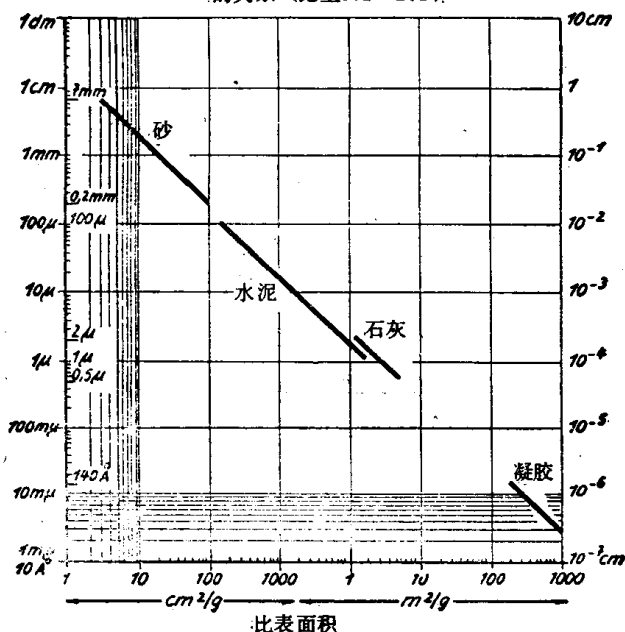


图 2 砂浆成分的颗粒尺寸及比表面积

但是，用胶体的巨大表面积，并不能解析水玻璃溶液与含钙的盐溶液相混合时，所观察到的水玻璃结硬的现象。要了解这一过程，就需作一表面力的检验：每一个固体均是由其组分间分子力的互相吸附而平衡稳定的。固体内部的这些力作用在所有方向上并互相抵销，但在固体表面却存在着不平衡的吸附力，这种吸附力能吸引其他的物质。如以水玻璃为例，它在液态中形成固体的胶态物质，产生巨大表面作用的结果，使水分子吸到颗粒的表面上，并强烈地吸附着，这就大大地降低了水的流动性。进一步说，上述效应伴随着固体物质组分的互联 (inter link) 和交联 (cross linking)，这就发展为网络并进一步使凝胶结硬。这种作用在水粘附层上的吸附力，不仅使水产生外观固化的感觉 (假固体 pseudo solid) 而且使吸附水的物理性质带来了变化。即其沸点和冰点产生变化。水的沸点提高了，因吸附水已不再在 100°C 下从凝胶中排出，而需要更高的温度。吸附水的冰点也不再是水变为冰的 0°C ，而是更低的温度。吸附水这种物理性质的变化，没有获得精确的数据，因为它已不再被认为是均质的物质。这种吸附水倒可以看成是“层”。这种强烈吸附在固体表面的水层：具有最低的蒸汽压力，最高的沸点以及最低冰点。另一方面，吸附水的最外层与“自由”水的差别很小，因为它们离固体表面的吸引力相对地有较大的距离。

1.3 氧化铝

化学术语中氧化铝是指纯的氧化铝 (Al_2O_3)。例如：粘土含有较大比例的氧化铝。最纯的粘土，高岭石由氧化铝、

二氧化硅和水的化合物组成。其分子式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。按分子重量的百分组成为：

46.5% 二氧化硅 (SiO_2)

39.5% 氧化铝 (Al_2O_3)

14.0% 水 (H_2O)

高岭石的主要成分为高岭土，它是一定地质条件下岩石风化的产物。如果进一步发生地质变化，使这些产物从形成的原地（一次沉积），经过河流、洪水的漂移而重新沉积，就形成粘土——一种天然矿物。它很难得到精确的定义，因为要取决于它的形成的历史。它可以含有各种类型的杂质，主要是石英、氧化铁以及少量的有机物质及其分解产物等等。

对水泥工业特别有用的地质沉积物是所谓泥灰岩（marl），它是由碳酸钙和粘土的混合物所组成。这一天然混合物，不仅是制造水硬性石灰的重要原料，也是制造水泥的重要原料。一般粘土的化学组成，二氧化硅的含量通常为氧化铝和氧化铁含量总和的两倍左右，与此相类似，氧化铝含量约为氧化铁含量的两倍。

一般粘土不适于制造纯氧化铝，制造铝一般采用铝矾土，铝矾土主要成分为氢氧化铝，纯铝矾土一般为生产铝、刚玉和耐火材料的原料。

铝在水泥化学中的意义，在于和二氧化硅一样，与石灰起反应，并能与水生成凝胶状的产物。

1.4 氧化铁

氧化铁是大多数铁矿的最重要成分。我们经常碰到的铁

锈是其纯的形态。它或多或少地也含于其他矿物中，特别是粘土中。由于它含于常见的原料中，因此也不可避免地存在于水硬性胶凝材料中。白水泥不含氧化铁，其价格比较高，也说明适于制造这种无铁水泥的原料是比较少的。除去原料的可利用性外，这种无铁水泥的制造也比较困难。因为铁的性质在水泥熟料制造过程中是起助熔剂作用，它可以促进水泥熟料化合物，在尽可能低的温度下形成。