

波特兰水泥的凝固

[美]R·B·威廉逊 著

童大懋 黄文熙 吴锡琪 译



中国建筑工业出版社

波特兰水泥的凝固

[美]R.B.威廉逊 著
童大懋 黄文熙 吴锡琪 译

中国建筑工业出版社

本书是《材料科学进展》(PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE)第15卷第3册，介绍波特兰水泥的硬化过程是一个“凝固”过程，并以此观点解释水泥浆体的显微结构与其力学性质的关系。书中附有大量水化水泥浆的光学显微镜和扫描电子显微镜照片供参考。

本书读者对象为水泥和混凝土专业研究人员及大专院校师生，也可供生产技术人员参考。

21270/26

SOLIDIFICATION OF PORTLAND CEMENT

R.B. Williamson

Pergamon Press Ltd

Oxford·New York·Toronto

Sydney·Braunschweig

• 1 9 7 2 •

波特兰水泥的凝固

童大懋 黄文熙 吴锡琪 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：1¹/₂ 插页：30 字数：32千字

1980年5月第一版 1980年5月第一次印刷

印数：1—5,400册 定价：0.58元

统一书号：15040·3755

目 录

1. 概论	1
1-1 前言	1
1-2 材料的凝固	2
1-3 材料科学——结构和性能的关系	3
2. 波特兰水泥的组成和水化	5
2-1 波特兰水泥的组成	5
2-2 熟料的性质	7
2-3 波特兰水泥的水化	8
2-4 硅酸钙——最重要的强度组成	13
3. 水化水泥浆体的显微结构	16
3-1 沿革	16
3-2 显微结构各带的鉴别	17
3-3 β -硅酸二钙浆体的显微结构	20
3-4 硅酸三钙浆体的显微结构	22
3-5 水化波特兰水泥熟料的显微结构	24
3-6 水泥浆体的硬化——凝固过程	25
4. 力学性质和显微结构的关系	30
4-1 多相脆性显微结构的应力集中	30
4-2 水泥浆体的缺陷和应力集中区	32
5. 附录	38
致谢	41
参考文献	43

1. 概 论

1-1 前 言

人们几乎总是通过观测尺寸远大于其最小单元的样品，来获得物质性能的直接知识。因此，发展新的、更为有效的测试技术，就可以进一步用来研究那些长期使用的材料。必须认识到，人们所作的观测以及描述这些观测结果的术语，是指大量原子的平均性能而言，而单个原子的性能可能和平均性能截然不同。通常，即使用高倍显微镜观测，也是如此，只是在某些情况下，用这些或其他新的测试技术，有可能看到以往观测不到的平均情况的一些例外现象。这些例外现象可能是了解某些性能的重要关键。尽管材料的许多性能为统计平均值所支配，但有些重要性能，如断裂强度，对此例外情况却非常敏感。

硅酸钙作为一种水硬性胶凝材料（即砂浆或混凝土用的耐水胶结材料），其应用可追溯到罗马帝国时代，甚至更早。从最初应用时起，已有许多学者对这些水硬性胶凝材料进行了研究，他们的研究说明“应用科学”的概念，如何始终是材料研究的一部分。近代，最重要的早期研究是十九世纪著名化学家亨利·雷·霞特利（Henry Le Chatelier）于1887年发表题为《水硬性砂浆的实验研究》^[1]的论文。在该著作中，他对英语世界所称的“波特兰水泥”的生产和使用进行了大量的化学分析和观测。自雷·霞特利时代以来，已提出了许多新的试验技术，只有极少数关于波特兰水泥的新发现雷·霞特利没有预见到。事实上，他学识渊博，对现代的胶凝材料学者来说，阅读雷·霞特利的著作将很有启发。近代，T.C.鲍尔斯（T.C.Powers）与T.L.勃朗耶德（T.L.Brownyard）^[2]的《硬化波特兰水泥浆体物理性质的研究》亦同样重要，该文说明新的试验技术有利于更好地探索水化波特兰水泥的性质。当时，他们已应用 BET 表面吸附理论

和试验来解释这些材料的亚微观性质。本文将有选择地引用自雷·霞特利论文发表以来的一些论文。不熟悉胶凝材料领域的读者应先阅读雷·霞特利的论文和鲍尔斯与勃朗耶德的著作（通常称为“22号会志”，因为这篇论文曾作为波特兰水泥协会的会志而广泛散发），然后，再选读1918年以来所举行的五届国际会议文集中的一些论文（本文参考文献中列出了这些会议的一些文章）。

本文主要目的在于介绍波特兰水泥硬化过程是一个“凝固”过程，并以此观点解释显微结构及其与力学性质的关系。扫描电子显微镜的最新发展，使水泥科学家和冶金学家一样得以从事显微结构的研究，用凝固原理来解释扫描电子显微镜所揭示的结果。

1-2 材 料 的 凝 固

凝固可以定义为：随着液体的消耗与之相接触的固体不断增长的过程。按照这个定义，将表明水泥浆体的硬化是一种凝固过程。查麦斯（Chalmers）^[3]综述了为解释金属系统凝固而提出的原理，其中有许多原理可直接用于水泥系统。

首先，任何材料的凝固是一种原子或分子的过程，整个过程中，固体、液体及其间界面的性质可能起着决定作用。这里存在的重要问题有，反应动力学及其怎样影响晶体和其他固体的核晶过程和生长过程。动态激发下的核晶过程和晶体增长过程的概念，在水泥系统中可能很重要，虽然目前直接证据还很少。

其次，是凝固系统内的微量热流。金属系统在成长的晶体表面上有潜热放出，在某些情况下由晶体流向液体，而在另一些情况下则流向晶体。两种热流情况间的差别，可能使铸造金属的显微结构及其工程性质发生深刻的变化。在水泥浆体的硬化过程中，热的微量分布、产生和流动是一个复杂问题，在金属系统中还没有详细分析过。要理解和控制已观察到的显微结构特征产生的根源，就必须先解决这个问题。与热流密切相关的一个现象是凝

固期间溶质的重新分布。这也发生在微观范畴内，并可能引起显微结构的重大变化。

固体产物的形态及其在显微结构中的分布完全受力学原理、溶质的重新分布和热流所支配，而固体产物的形态和相互关系又支配材料的某些工程性质。研究水泥或其他任何材料凝固的全部目的，在于经济地改进其工程性质。在制造过程中，通过新的工艺过程，改变现有显微结构，以改进工程性质，是各种方法中最容易的技术。

冶金学家们注意到，一个重要的研究凝固的结果是：人们经常仔细观察显微结构可以了解工艺过程，从而建立起概念或机理以解决实际问题。工业技术上的许多改进，就是由于通过有效的显微镜可以看到显微结构的结果。扫描电子显微镜以及未来的更新型的显微镜的应用，将开创一个新时代，以改进人们在微观研究中的观察能力，从而可获得重大的技术进展。

1-3 材料科学——结构和性能的关系

波特兰水泥是应用最广泛的工程结构材料之一。但其强度和显微结构的关系，至今还没有跟其他工程材料一起提出来。通过较简单的工艺过程来控制显微结构，常可改进脆性材料的断裂强度和延性材料的屈服点。物理冶金学和陶瓷学可作为了解任何材料的基础，这是由这一途径所能获得的唯一前景。

有很多原理可用于解释金属、陶瓷和聚合物等材料的性能，其中许多原理是物理学和化学在工程材料上的直接应用，而有些则是材料科学领域中特有的。这类特有原理之一是，把材料性能分成对显微结构敏感的与不敏感的两类。查麦斯^[4]按此划分金属材料的性能，并指出，诸如密度、弹性模量以及热膨胀系数等，对金属合金的显微结构并不敏感。为了说明这一点，他证明，少量(5~10%)改变合金元素所引起的显微结构的变化，并不显著改变纯金属的弹性模量值。另一方面，这些金属的屈服强度，却因显微结构的变化而提高几个数量级。最重要的例子是

钢，加入少量碳和其他合金元素，并控制其最终的显微结构，可使铁的屈服强度提高两个数量级。金属屈服点对显微结构十分敏感，控制显微结构以强化金属合金，是生产各种性能优良的材料的基础。

材料的断裂是另一个对显微结构十分敏感的现象。延性断裂和脆性断裂均取决于所存在的微裂缝、气孔、杂质及其他显微结构特征。

2. 波特兰水泥的组成和水化

2-1 波特兰水泥的组成

波特兰水泥与水的反应是和水泥浆硬化有关的主要化学反应。随后，水化产物的碳化对水泥强度的增长关系不大，而常与水泥的破坏有关。无水波特兰水泥有四种主要矿物：硅酸三钙、 β -硅酸二钙、铝酸三钙和固溶体系列（至今，一般还认为该固溶体系列具有铁铝酸四钙的固定组成）。水泥矿物组成常以氧化物总和表示，其氧化物的分子式可缩写为：

$C=CaO$, $S=SiO_2$, $A=Al_2O_3$, $F=Fe_2O_3$, $H=H_2O$ 。
例如，硅酸三钙 Ca_3SiO_5 用 $3CaO \cdot SiO_2$ 表示，并缩写为 C_3S 。
此种方法用于水泥化学中，与普通化学符号可以互换。美国采用的四种标准类型的波特兰水泥的典型矿物组成，以化学名称和缩写形式示于表 1 中。许多水泥中还有少量 MgO 、 CaO 和碱的硫酸盐。杂质离子的存在，改变了纯硅酸钙矿物的晶体结构。例如商品水泥中，硅酸三钙的最普遍形态具有单斜晶体结构，称为

美国制造的四种主要类型的波特兰水泥的主要矿物比例 表 1

	I 普通水泥	II 中热水泥	III 快硬水泥	IV 低热水泥
硅酸三钙(C_3S)	53	47	58	26
β -硅酸二钙($\beta-C_2S$)	24	32	16	54
铝酸三钙(C_3A)	8	3	8	2
铁铝酸钙(介于 C_2F 和 C_6A_2F 间的固溶体)	8	12	8	12
总计	93	94	90	94

注：这是由 X-射线衍射分析得到的几种水泥的平均百分数。其余 6~7% 为 2~3% $CaSO_4$ 、0.2~0.8% 游离 CaO 和微量的水分、不溶残渣以及各种形式结合的碱的氧化物。

“阿利特”。这与实验室制得的较纯的硅酸三钙样品完全不同，后者通常为三斜晶系。 β -硅酸二钙的普通型态称为“贝利特”。

波特兰水泥经高温反应而形成，在此反应中，某些物质部分熔融成熔剂 而上述矿物是高温下的稳定相组成。随后，温度迅速下降，以防止刚形成的水泥矿物转变成室温下的稳定相组成。波特兰水泥的这种介稳性质，对其以后与水化反应有重要意义。

波特兰水泥通常在回转窑内生产，即连续地往窑内喂入石灰石和粘土的混合物或类似的含 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的混合物而制得。波特兰水泥一般组成范围示于图 1 的 SiO_2 - CaO - Al_2O_3 三元相图中。喂入的物料随窑的回转而向前运动，使物料温度不断升高直至部分熔融。在水泥窑的最高温度带（温度在 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ 之间）中， $20\sim 30\%$ 的物料被熔融，并迅速发生反应。物料粘结成小圆球，称之为水泥熟料。冷却后磨成细粉。这种由熟料粉磨成的无水粉末加水时，就成为水硬性胶凝材料，也就是说，甚至在水中也形成不溶而坚硬的固体。

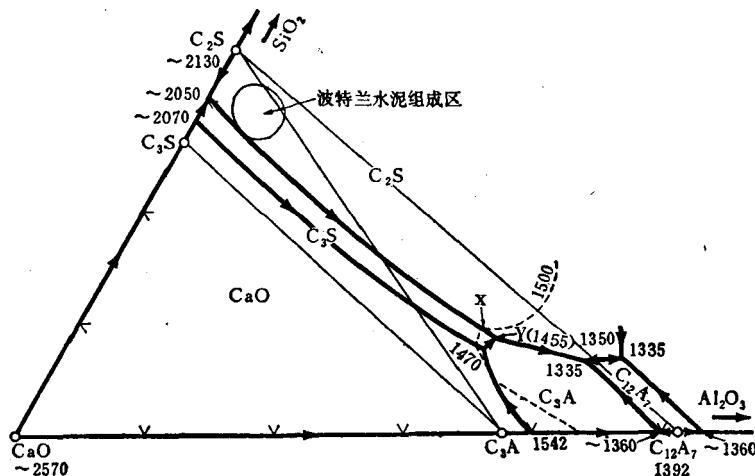


图 1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 的部分相图，说明波特兰水泥熟料的凝固过程

2-2 熟料的性质

水泥窑内发生的化学反应和物理变化可认为是一个凝固过程。冶金学中提出的许多原理可用来描述水泥窑内发生的过程，但这不是本文的目的。本文的目的在于阐明无水水泥熟料的显微结构，以便解释水泥的水化。

典型的快冷熟料光片的反向散射电子显微镜照相示于图2(a)。图中显示的两种主要组成是有较多棱角的硅酸三钙晶体和略呈圆形的 β -硅酸二钙晶体。这两种硅酸钙均埋在包含铝酸三钙、铁酸盐固溶体和次要相的中间物基质中。这在同一区域内表示钙、硅、铝分布的图2(b)、(c)、(d)中也是明显的。对熟料显微结构已作了许多研究^[1,6,7]，一般都与图2所示的类似。研究金属凝固的经验用于水泥中的新课题将是很有意义的。

用以解释熟料组成和形态的原因的理论基础示于图1，该图复制了CaO-Al₂O₃-SiO₂相图的氧化钙一角。粗线划出了某一特定固相在平衡条件下从熔融物中结晶出来的初相区。泰勒(Taylor)^[8]把水泥窑中发生的过程描述为：

现代波特兰水泥的组成位于图1所示的区域中。假定烧成温度(即窑内达到的最高温度)为1500°C，并在此温度下达到平衡。所存在的相将是C₃S、C₂S和组成如X点所示的液相(此点为C₃S-C₂S交界线和1500°C等温线的交点)。冷却时，假设总是保持平衡，则液相组将沿交界线移动直到Y点，此时，C₃A也将形成。因此，产物可望由较大的C₃S和C₂S晶体的组成，这些晶体在烧成温度下形成，并埋置在主要由C₃A组成的基质中(这与上面描述的显微镜观测结果相符合)。

假如存在着其他组分如Fe₂O₃与MgO，虽然要复杂一些，但其情况基本上不变。可以预计，Fe₂O₃将以铁酸盐固溶体存在，通常成为最终结晶相，从而形成部分基质。

以下要评述的许多研究工作，均用纯矿物相而不用波特兰水

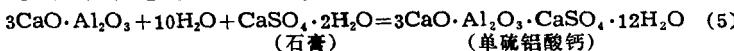
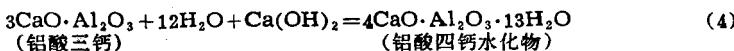
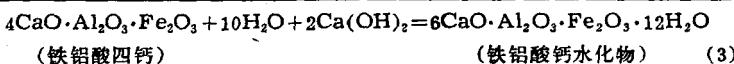
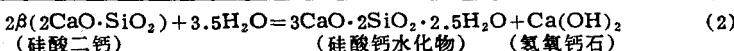
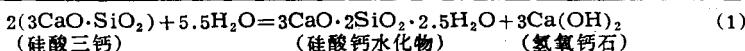
泥熟料。将不讨论熟料显微结构本身的内容，但存在着改变熟料显微结构以促进水化过程的各种可能性。

2-3 波特兰水泥的水化

波特兰水泥各相与水反应都得到固体产物，形成波特兰水泥浆体结构。表2列出了这些反应的通用公式。必须注意，硅酸三钙和 β -硅酸二钙两者均形成同样的反应产物：硅酸钙水化物(C-S-H)和矿物学上称之为氢氧钙石的氢氧化钙。C-S-H这种物质，在过去20年里引起人们特别注意。泰勒^[9]最近对其有关性质进行了论述。过去把它称为托勃莫莱石凝胶，而泰勒建议最好称之为硅酸钙水化物。本文将称为硅酸钙水化物，但不准备把它与托勃莫来石凝胶区别开来。鲍尔斯^[10]曾建议把此物质称为“水化硅酸钙”，并以有力的论据提出，化学计算组成C-S-H的传统化学名词和表2中的前两个方程式不能认为是确切的。这个问题将在下面较详细地讨论。

波特兰水泥与水的主要反应

表 2



铝酸三钙和含铁固溶体（称为 C_4AF ）的反应列于表2中，但这些反应本文基本上不予讨论。表2列出了铝酸三钙的两种反应，一种加石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ，而另一种则不加。为了避免水泥浆体过早凝结，大多数波特兰水泥在其粉磨时都掺加石膏，这过程称为共同粉磨。汉森（Hansen）⁽¹¹⁾对此已有过评述。石膏

也影响硅酸钙的水化，不过还不很清楚。

简言之，水泥水化是一种低溶解度的固体与水反应而形成更低溶解度固体产物的反应。表2所示的化学反应都可以按这种简化形式来设想。图3所示的图解可用以说明水泥矿物和水反应过程的顺序。通过此种反应，在分散于水中的离散颗粒所占据的原始空间中，产生出连续的固体基质。图3用标有“新鲜水泥浆”的条状图形说明水灰比为0.5时，水和水泥的相对体积。水泥比重取3.15，因此，1毫升水泥需1.55毫升的水。一个单位体积水泥的水化产物，需要略多于两个单位体积的空间，据此画出了完成33%、67%、100%水化反应时的图形。图3中引入了“内部水化产物”和“外部水化产物”这两个术语，以便区别处于原始水泥颗粒界面内的产物和在原始充水空间中的产物。这两个术语是塔普林

(Taplin)^[13] 提出来的，尽管早先已有许多很接近的名称^[14]。下面几节，将以可能的化学式和非显微镜方法所获得的经验数据来估算无水硅酸钙及其水化产物的相对体积。对显微镜观察结果所做的解释主要取决于人为主观想象，而直接方法的根据很少。

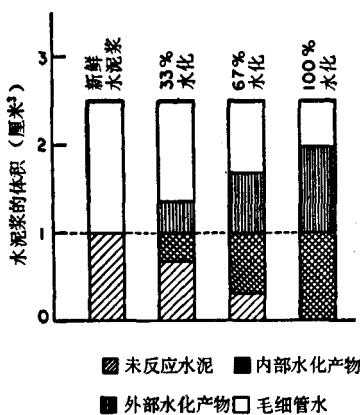
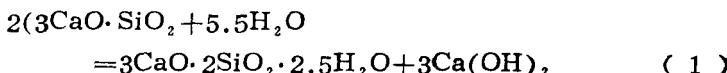


图3 波特兰水泥三个水化阶段（完成了33%、67%和100%）中的水化产物相对体积的图解：原始水灰比为0.5，并表明一个单位体积的水泥产生两个单位体积的水化产物（这是本文中讨论的一个经验关系）

间^[12]。鲍尔斯^[10]相信，能获得的最致密的水化产物，仍含有并非固态物质组分的水。他把这种最致密的水化产物命名为“水

必须注意，根据经验，一个单位体积水泥的水化产物需要两个单位体积的空间，但这并不意味着“充满”那么多空

泥凝胶”，因为这种物质似乎主要由粘性胶体物质所组成。为便于讨论，提出了第二种同样根据经验观测所得的关系，即无水材料的体积加上进入水化产物中的水的体积，等于反应产物的体积。也就是说，水化产物将占有由无水材料和水提供的所有空间，而水中的无水颗粒悬浮体转变为多孔的固态物体，其体积不变。这两种特殊关系均可用于硅酸三钙相与 β -硅酸二钙相和水的反应，以说明表 2 所示化学反应所引起的可能的空间关系。硅酸三钙与水反应的式量表示如下（注意，C-S-H 的密度已作调整，以保持第二个关系）：



克分子重量	456	99	333	222②
密度(克/毫升)	3.15	1	~ 2.3①	2.34③
克分子体积(毫升)	145	99	145	99
总 体 积		244 原始		244 最终

① 按 244 毫升调整。

② 原文为 22，有误。——译者

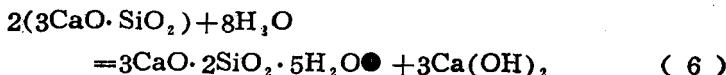
③ 疑是 2.24 之误，下同。——译者

密度为 3.15 克/毫升时，456 克硅酸三钙将占有 145 毫升的体积。直接测定水化产物的体积有困难，但若水泥中氢氧化钙具有正常密度 2.34，则其体积为 99 毫升。因此，硅酸钙水化物的密度必须为 2.3 克/毫升才能使浆体的原始和最终体积大致相同。密度测定和所得的水化水泥密度值将在以后讨论。密度 2.3 克/毫升和用排水或用氯的方法测定的值，其误差不超过 5%。但用排水法时，要作一定校正，以扣除大量吸附水。与此正好不同的是，若一单位体积的无水材料需要两单位体积水化产物的经验关系用于此种情况，则水化产物的最终体积应为 290 毫升，将要求硅酸钙水化物的密度接近于 1.75 克/毫升。此值正好是鲍尔斯提出的

“标准凝胶”的密度值（标准凝胶的定义为实际凝胶加上与它结合的氢氧化钙），据他估算“标准凝胶应有26%的孔隙率^[15]。

一单位体积无水水泥要求两单位体积水化产物的经验关系，和原始体积与最终体积将保持不变关系之间的明显矛盾，其答案在于缺乏波特兰水泥水化的化学计量学。象许多实际材料一样，它并不遵循表2所示的理想反应，而是有更多的水结合在C-S-H中或鲍尔斯所称的水化硅酸钙中。

如写成八个分子水和两个分子硅酸三钙的反应，则两个关系均能满足：

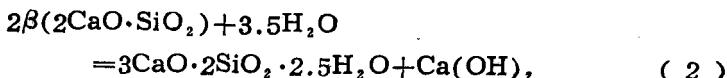


克分子重量	456	144	378	222
密度(克/毫升)	3.15	1	~2①	2.34
克分子体积(毫升)	145	144	190	99
总 体 积		289 原始		289 最终

① 按289毫升调整。

原始充水空间体积约等于无水物质的体积，而且是水化硅酸钙中结合水的两倍。必须注意，水化硅酸钙的体积比原始无水硅酸三钙的体积约大24%。假如此方程合适的话，至少这些多余的物质必处于原始充水空间内，因此，属于图3所示的“外部水化产物”。

β -硅酸二钙与水的反应不同于硅酸三钙，虽然产物看来是相同的。如以同样方法进行分析，则 β -硅酸二钙与水反应的式量，可按表2写为：



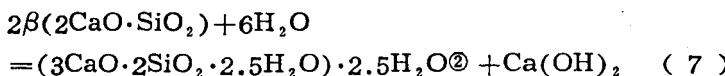
① 原文为 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot2.5\text{H}_2\text{O}$ ，恐有误。——译者

克分子重量	344	63	333	74
密度(克/毫升)	3.27	1	~2.4①	2.34
克分子体积(毫升)	105	63	136	32
总体积	168 原始		168 最终	

① 调整到 168 毫升。

如使原始和最终体积大致相等，则硅酸钙水化物的密度必须为2.4克/毫升；但如代之以另一个经验关系，则其密度只有1.87克/毫升。如同硅酸三钙形成硅酸钙水化物的情况一样，前一个密度接近于实验得到的值，而后一个密度接近于鲍尔斯^[16]提出的值。

如写成六个分子水与两个分子 β -硅酸二钙反应的式量，则显然两者关系均能满足（见上）：



克分子重量	344	108	378	74
密度(克/毫升)	3.27	1	~2.1①	2.34
克分子体积(毫升)	105	108	181	32
总体积	213 原始		213 最终	

① 调整到 213 毫升。

② 原文为 $(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ，有误。——译者

这与两个分子硅酸三钙与八个分子水反应的结果相似。还必须注意，水化硅酸钙的体积比无水 β -硅酸二钙的原始体积约大42%。同样地，若此方程合适的话，至少这多余的物质必须处于原始充水空间内，因此，也属于图3所示的“外部水化产物”。这与最近显微镜观测结果相符。这很可能就是两种硅酸钙后期强度有差别的原因。

本节主要目的在于以解释显微结构的方式来评述波特兰水泥的水化。必须注意两种硅酸钙相的水化产物的相对体积及其在空间中的分布。硅酸钙水化物总比原始无水水泥颗粒占有较多的空间，因此，其中必有一部分是外部产物。这些矿物相水化的另一个特征是：硅酸三钙水化生成的氢氧化钙石占有的空间百分数总是比 β -硅酸二钙生成的多。这些差别的可能含义将在以后讨论。

2-4 硅酸钙——最重要的强度组成

表2所示各反应的相对重要性最好根据它们对波特兰水泥浆体强度的影响来衡量。最早对各纯矿物试样浆体的强度作出确切研究的是鲍格(Bogue)与勒奇(Lerch)^[18]。按他们研究的实验过程可描述如下：

把每种矿物及其混合物分别与水迅速混合。量取等于胶凝材料重量50%（除特别说明者外）的水，从其中倒出足够的水量加入胶凝材料中，使之成为塑性浆体。然后，把浆体注入 $4 \times \frac{15}{16}$ 英寸的管形玻璃瓶中至约 $1\frac{1}{2}$ 英寸深，若此50%的水有剩余的话，把多余的水加在瓶中浆体上部。从预定数据看来，此总水量足以使矿物全部水化。可是，要把铝酸钙制成塑性浆体，需要的水就比该量多得多。这时，需要多少水就用多少水，但试样上面不再加水。将装了水泥浆的玻璃瓶塞紧，并用腊封住，使其水化反应不受外界影响，例如水从表面蒸发与空气中二氧化碳反应而碳化，或被养护水所萃取等的影响。试验前，全部样品置于室温下。

净浆抗压强度试验如下：

将试样周围玻璃打碎，圆柱试体置于夹具中，把两头磨掉，使成为一英寸长的柱体。然后，将成对试体进行1、3、7、28天，3、6、12个月以及2年的各个龄期的抗压强度试验。若成对试体测得的强度值之差大于10%，再用第三个试样进行破型试验。表中所示结果，以每平方英寸多少磅计。