

陈照峰 张中伟 编

Material Science

高等学校教材 · 材料科学与工程

无机非金属材料学

**MATERIAL
SCIENCE
TEXTBOOKS
FOR
HIGHER
EDUCATION**

西北工业大学出版社

高等学校教材·材料科学系列

无机非金属材料学

陈照峰 张中伟 编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书内容包括水泥、玻璃、陶瓷、碳、陶瓷基复合材料和气凝胶等六大类无机非金属材料,是一本全面概括无机非金属材料的教材。本书是材料科学与工程专业的理论教材,是“材料科学基础”课程的后续拓展课程,书中重点阐述材料的特点、功能和应用,强调科学性和先进性,融合各个材料领域的新成果,介绍各个领域的新发展,注重应用理论解决实际问题。

本书既是材料科学与工程或相关专业本科生和研究生的教材,也可作为从事无机非金属材料研究、生产和使用的科研人员和工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属材料学/陈照峰,张中伟编. —西安:西北工业大学出版社,2010.3
ISBN 978-7-5612-2710-7

I. 无… II. ①陈…②张… III. ①无机材料;非金属材料—高等学校—教材
IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 024694 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西向阳印务有限公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:20.25

字 数:488 千字

版 次:2010 年 3 月第 1 版 2010 年 3 月第 1 次印刷

定 价:35.00 元

前 言

无机非金属材料是国民经济的重要基础,也是航空、航天、交通、能源和电子等高新技术领域的重要支撑,目前正朝着多元化、复合化、功能化、结构-功能一体化方向发展。随着材料科学与工程学科实行大类招生,“无机非金属材料”已成为在校大学生和研究生的必修课程,也是毕业生走向工作岗位必须掌握的专业基础和技能的一部分。

现有的无机非金属材料学方面的教材基本是根据各高校的专业特点编写的,有的偏重于水泥,有的偏重于陶瓷,没有涉及或较少涉及碳、气凝胶和陶瓷基复合材料等先进无机非金属材料,而上述三种先进无机非金属材料在航空、航天等高新技术领域具有无与伦比的地位和重要性,并开始走向民用领域。基于高校大类招生和综合培养的教学特点,本书将水泥、陶瓷、玻璃、碳、气凝胶和陶瓷基复合材料编在一本书中,把传统无机非金属材料 and 先进无机非金属材料融合在一起,使学生在掌握基本原理和理论的同时,洞悉无机非金属材料的最新发展成果,启发学生的创造性思维,开发学生的创新能力。

本书由陈照峰和张中伟编写,其中陈照峰编写第1,2,3,5章,张中伟编写第4,6章。在本书的编写过程中,参考了大量的图书和期刊资料,在此向这些文献的原作者表示感谢!同时,吴王平、承涵、陈舟、刘勇、万水成、王世明、关天茹和王娟也为书稿的文字录入提供了很多帮助,向他们表示感谢!

本书的编写是一种新的尝试,由于编者水平有限,经验不多,疏漏之处在所难免,恳请读者提出宝贵意见。

编 者

2009年10月

目 录

第 1 章 水泥	1
1.1 概述	1
1.1.1 水泥的定义	1
1.1.2 水泥的分类	1
1.2 硅酸盐水泥熟料	2
1.2.1 硅酸盐水泥的定义	2
1.2.2 熟料的化学组成	2
1.2.3 熟料的矿物组成	2
1.2.4 熟料矿物的特性	3
1.2.5 熟料的率值	4
1.2.6 熟料矿物组成的计算与换算	6
1.3 硅酸盐水泥的配料	8
1.3.1 配料的相关概念	8
1.3.2 配料方案的选择	9
1.3.3 配料计算	11
1.4 硅酸盐水泥熟料的煅烧	11
1.4.1 煅烧过程物理化学变化	11
1.4.2 熟料形成热	19
1.5 硅酸盐水泥的水化和硬化	22
1.5.1 熟料矿物的水化	22
1.5.2 硅酸盐水泥的水化	25
1.5.3 硅酸盐水泥的硬化	29
1.6 硅酸盐水泥的性能	32
1.6.1 凝结	32
1.6.2 强度	34
1.6.3 耐久性	37
1.7 其他通用水泥	42
1.7.1 混合材料	43
1.7.2 普通硅酸盐水泥	45
1.7.3 矿渣硅酸盐水泥	45

1.7.4	火山灰质硅酸盐水泥	46
1.7.5	粉煤灰硅酸盐水泥	46
1.7.6	石灰石硅酸盐水泥	47
1.7.7	复合硅酸盐水泥	48
1.8	特种水泥	49
1.8.1	特种水泥的分类	49
1.8.2	快硬高强水泥	50
1.8.3	油井水泥	51
1.8.4	装饰水泥	52
1.8.5	膨胀和自应力水泥	52
1.8.6	耐高温水泥	54
1.8.7	机场跑道水泥	55
1.8.8	核电站工程用水泥	55
1.8.9	其他特种水泥	56
	思考题	58
第2章	玻璃	59
2.1	概述	59
2.1.1	玻璃的定义	59
2.1.2	玻璃的性质	59
2.2	玻璃的形成	62
2.2.1	形成玻璃的物质及方法	62
2.2.2	玻璃形成的热力学条件	64
2.2.3	玻璃形成的动力学条件	65
2.2.4	玻璃形成的结晶化学条件	68
2.3	玻璃的结构	70
2.3.1	晶子学说	71
2.3.2	无规则网络学说	73
2.3.3	玻璃结构中阳离子的分类	75
2.4	玻璃组成、结构、性能之间的关系	76
2.5	普通氧化物玻璃	77
2.5.1	硅酸盐玻璃与硼酸盐玻璃	77
2.5.2	玻璃熔制及成型	82
2.5.3	玻璃的退火与淬火	83
2.6	光学玻璃	85
2.7	微晶玻璃	86
2.7.1	微晶玻璃概述	86
2.7.2	微晶玻璃的种类	87

2.8 特种玻璃.....	88
2.8.1 特种玻璃概述.....	88
2.8.2 特种玻璃的分类.....	88
2.8.3 特种玻璃的制备和加工.....	89
2.9 玻璃纤维.....	90
2.9.1 典型玻璃纤维的种类.....	90
2.9.2 玻璃纤维的基本性能.....	91
思考题	94
第3章 陶瓷	95
3.1 概述.....	95
3.2 陶瓷的结构.....	95
3.2.1 陶瓷的结合键.....	95
3.2.2 陶瓷的晶体结构.....	96
3.3 陶瓷的相结构	102
3.3.1 一元相图	102
3.3.2 二元相图	103
3.4 结构陶瓷	112
3.4.1 氧化物陶瓷	112
3.4.2 氮化物陶瓷	127
3.4.3 碳化物陶瓷	139
3.5 功能陶瓷	147
3.5.1 电容器陶瓷	148
3.5.2 压电陶瓷	151
3.5.3 磁性陶瓷	153
3.5.4 光学陶瓷	156
3.5.5 导电陶瓷和超导陶瓷	158
3.5.6 半导体陶瓷	159
思考题.....	164
第4章 碳.....	165
4.1 概述	165
4.1.1 碳的结构	166
4.1.2 碳的性质	172
4.2 碳化与石墨化	180
4.2.1 碳化	180
4.2.2 石墨化	184
4.3 玻璃碳	192

4.3.1 概述	192
4.3.2 玻璃碳的结构与性能	192
4.3.3 玻璃碳的应用	192
4.4 碳纤维	193
4.4.1 概述	193
4.4.2 碳纤维的名称和分类	196
4.4.3 碳纤维的制备方法	196
4.4.4 碳纤维的表面结构及处理	197
4.5 富勒烯	201
4.5.1 概述	201
4.5.2 C_{60} 的制备和分离	201
4.5.3 结构与性能	203
4.5.4 应用	205
4.6 碳纳米管	205
4.6.1 概述	205
4.6.2 结构与性质	206
4.6.3 碳纳米管的制备	207
4.6.4 碳纳米管生长机理的推测	210
4.6.5 碳纳米管的应用	211
4.7 碳/碳(C/C)复合材料	212
4.7.1 概述	212
4.7.2 C/C 复合材料的制备	212
4.7.3 C/C 复合材料的防氧化	213
4.7.4 C/C 复合材料的应用	227
思考题	228
第5章 陶瓷基复合材料	229
5.1 概述	229
5.1.1 应用背景	229
5.1.2 陶瓷基复合材料的分类	231
5.1.3 陶瓷基复合材料的性能特征	232
5.1.4 陶瓷基复合材料增韧的方式以及相关机制	233
5.2 陶瓷纤维	237
5.2.1 碳化硅纤维	237
5.2.2 氧化铝纤维	240
5.2.3 氮化硼(BN)纤维	244
5.2.4 硅酸铝纤维	247
5.3 陶瓷基复合材料的界面	248

5.3.1 界面的功能及类型	248
5.3.2 界面的性能和结构	249
5.3.3 界面的制备工艺	251
5.3.4 界面的性能表征	254
5.3.5 界面材料	257
5.4 碳化硅陶瓷基复合材料	271
5.4.1 碳化硅陶瓷基复合材料界面和纤维	271
5.4.2 碳化硅陶瓷基复合材料的制备	272
5.4.3 碳化硅陶瓷基复合材料的主要性能	275
5.5 氧化硅陶瓷基复合材料	277
5.5.1 高温透波复合材料	277
5.5.2 氧化硅陶瓷基复合材料	280
5.5.3 纤维增强熔石英复合材料	281
5.6 氮化硅陶瓷基复合材料	283
5.6.1 氮化硅陶瓷	283
5.6.2 颗粒增强氮化硅陶瓷基复合材料	283
5.6.3 晶须增强氮化硅陶瓷基复合材料	284
5.6.4 长纤维增强氮化硅陶瓷基复合材料	285
思考题	286
第6章 气凝胶	287
6.1 概述	287
6.2 气凝胶的分类及结构	288
6.2.1 气凝胶的分类	288
6.2.2 气凝胶的结构表征	289
6.2.3 气凝胶的分形	290
6.3 气凝胶的性能	291
6.3.1 力学特性	291
6.3.2 光学特性	292
6.3.3 热学特性	292
6.3.4 电学特性	293
6.3.5 声学特性	293
6.3.6 气凝胶的其他性质	294
6.4 气凝胶的制备	294
6.4.1 溶胶-凝胶过程	295
6.4.2 凝胶干燥过程	297
6.4.3 气凝胶的制备举例	300
6.5 气凝胶的应用	304

6.5.1 隔热材料	304
6.5.2 声阻耦合材料	305
6.5.3 催化剂和催化剂载体	305
6.5.4 高能粒子探测器	306
6.5.5 在电学中的应用	307
6.5.6 在光学中的应用	307
6.5.7 气凝胶的其他应用	308
思考题.....	309
参考文献.....	310

第 1 章 水 泥

1.1 概 述

水泥起源于胶凝材料,是在胶凝材料的发展过程中逐渐演变和发明的。胶凝材料是指在物理、化学作用下,能从浆体变成坚固的石状体,并能胶结其他物料而具有一定机械强度的物质。胶凝材料可分为无机胶凝材料和有机胶凝材料两大类,沥青和各种树脂属于有机胶凝材料,无机胶凝材料按照硬化条件分为水硬性胶凝材料和非水硬性胶凝材料两种。非水硬性胶凝材料只能在空气中吸收水汽缓慢反应硬化而不能直接在水中硬化,故又称其为气硬性胶凝材料,如石灰、石膏等。水硬性胶凝材料在拌水后既能在空气中又能在在水中硬化,即所谓的水泥。

1.1.1 水泥的定义

凡细磨成粉末状,加入适量水后可成为塑性浆体,既能在空气中硬化,又能在在水中继续硬化,并能将砂、石、金属纤维和玻璃纤维等材料胶结在一起的水硬性胶凝材料通称为水泥。

1.1.2 水泥的分类

水泥按用途及性能可分为三类:

① 通用硅酸盐水泥。通用水泥以其中的主要水硬性矿物名称冠以混合材料名称或其他适当名称命名,包括硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥、复合硅酸盐水泥和石灰石硅酸盐水泥等。

② 专用水泥。专用水泥以其用途命名,并可冠以不同型号,例如 A 级油井水泥、砌筑水泥和道路硅酸盐水泥等。

③ 特种水泥。特种水泥以其中的主要水硬性矿物名称冠以水泥的主要特性命名,并可冠以不同型号或混合材料名称,如快硬硅酸盐水泥、低热矿渣硅酸盐水泥和膨胀硫铝酸盐水泥等。

水泥也可以按其主要水硬性物质名称分为硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、铁铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥、以火山灰或潜在水硬性材料及其他活性材料为主要组分的水泥。

1.2 硅酸盐水泥熟料

1.2.1 硅酸盐水泥的定义

凡由硅酸盐水泥熟料,0~5%石灰石或粒化高炉矿渣和适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料,称为硅酸盐水泥。硅酸盐水泥分两种类型,不掺杂混合材料的称为Ⅰ型硅酸盐水泥,代号为P.Ⅰ;在硅酸盐水泥熟料粉磨时,掺杂不超过水泥质量5%的石灰石或粒化高炉矿渣混合材料的称为Ⅱ型硅酸盐水泥,代号为P.Ⅱ。

硅酸盐水泥的主要组分包括以下材料:

硅酸盐水泥熟料,以 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 为主的原料按适当比例配合,磨成细粉(生料)并烧至部分熔融,得到硅酸钙为主要成分的水硬性胶凝物质。

石膏,用做调节水泥凝结时间的组分,是缓凝剂。

混合材料,在粉磨水泥时与熟料、石膏一起加入,用以改善水泥性能、调节水泥标号、提高水泥产量的矿物质材料,包括活性混合材料与非活性混合材料。

窑灰,从回转窑窑尾废气中收集下来的粉尘。

另外,水泥磨粉时允许加入助磨剂,其加入量不得超过水泥质量的1%。

1.2.2 熟料的化学组成

硅酸盐水泥熟料中的主要化学成分是 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 四种氧化物,其总和通常占熟料总量的95%以上。此外,还含有少量的其他氧化物,如 MgO 、 SO_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 等,它们的总量通常占熟料的5%以下。当用萤石或其他金属尾矿作矿化剂生产硅酸盐水泥熟料时,熟料中还会有少量的 CaF_2 或其他微量金属元素。在实际生产中,硅酸盐水泥熟料中主要氧化物含量的波动范围一般为: CaO 是62%~67%, SiO_2 是20%~24%, Al_2O_3 是4%~7%, Fe_2O_3 是2.5%~6%。在某些特定生产条件下,由于原料及生产工艺过程的差异,硅酸盐水泥熟料的各主要氧化物含量也有可能略为偏离上述范围,甚至由于某些生产所用的原料、燃料带入的 MgO 、 SO_3 等含量较高,致使有的硅酸盐水泥熟料中的次要氧化物含量总和有可能高于5%。

1.2.3 熟料的矿物组成

在硅酸盐水泥熟料中, CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等并不是以单独的氧化物存在,而是以两种或两种以上的氧化物反应组合成各种不同的化合物,即以多种熟料矿物的形态存在。这些熟料矿物结晶细小,通常为30~60 μm 。硅酸盐水泥熟料中的主要矿物有以下四种:

硅酸三钙, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 简写成 C_3S 。

硅酸二钙, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 简写成 C_2S 。

铝酸三钙, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 简写成 C_3A 。

铁铝酸四钙, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 简写成 C_4AF 。

另外,还有少量的游离氧化钙、方镁石、含碱矿物以及玻璃体等。

当使用萤石作矿化剂或萤石-石膏作复合矿化剂生产硅酸盐水泥熟料时,熟料中还可能会

有氟铝酸钙($C_{11}A_7 \cdot CaF_2$)及过渡相硫铝酸钙($3CA \cdot CaSO_4$, 简写为 C_4A_3S)等,但氟铝酸钙的存在与否同生产工艺过程等有关。一般氟铝酸钙与铝酸三钙共存,其相对量变化影响含铝相的组成和水泥性能。

硅酸三钙和硅酸二钙合称为硅酸盐矿物,占 75% 左右,要求最低为 66% 以上,它们是熟料的主要组分。铝酸三钙和铁铝酸四钙合称熔剂矿物,占 22% 左右。硅酸盐矿物和熔剂矿物总和占 95% 左右。

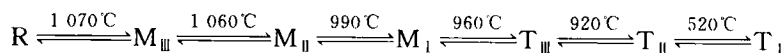
硅酸三钙和硅酸二钙都是硅酸盐矿物,硅酸盐水泥熟料的名称也由此而来。在煅烧过程中,铝酸三钙和铁铝酸四钙与氧化镁、碱等从 1 250~1 280℃ 开始,会逐渐熔融成液相以促进硅酸三钙的顺利形成,因而把它们称为熔剂性矿物。

1.2.4 熟料矿物的特性

1. 硅酸三钙(C_3S)

C_3S 是硅酸盐水泥熟料中的主要矿物,通常在高温液相作用下,由先形成的固相硅酸二钙吸收氧化钙而成,纯 C_3S 只有在 1 250~2 065℃ 温度范围内才稳定。在 2 065℃ 以上,不稳定地熔融为 CaO 和液相,在 1 250℃ 以下分解为 C_2S 和 CaO ,但反应十分缓慢,只有在缓慢降温且伴随还原气氛条件下才明显进行,所以 C_3S 在室温条件下可以以介稳状态存在。

纯 C_3S 为白色,密度为 3.14g/cm³,其晶体截面为六角形或棱柱形。纯 C_3S 具有同质多晶现象。多晶现象与温度有关,而且相当复杂,到目前为止已发现三种晶系七种变型,即

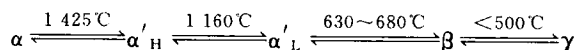


其中,R 型为三方晶系,M 型为单斜晶系,T 型为三斜晶系。

在硅酸盐水泥熟料中的硅酸三钙并不是以纯的 C_3S 形式存在,而总是与少量的其他氧化物如 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 等形成固溶体。为了区别它与纯 C_3S ,将其定名为阿利特(Alite),简称 A 矿。A 矿的化学组成仍接近于纯 C_3S ,因而简单地把 A 矿看做是 C_3S 。

2. 硅酸二钙(C_2S)

C_2S 在熟料中含量一般为 20% 左右,是硅酸盐水泥熟料的主要矿物之一。与 C_3S 类似, C_2S 在熟料中并不是以纯 C_2S 的形式存在,而是与少量 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 等氧化物形成固溶体,通常称为贝利特(Belite)或 B 矿。纯 C_2S 色洁白,当含有 Fe_2O_3 时呈棕黄色。纯 C_2S 在 1 450℃ 以下有下列多晶转变:



在室温下, α , α'_{H} , α'_{L} , β 等变型都是不稳定的,有转变成 γ 型的趋势。在熟料中 α 型和 α' 型一般较少存在,在烧成温度较高、冷却较快的熟料中,由于固溶有少量 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 等氧化物,故可以 β 型存在。通常所指的硅酸二钙或 B 矿即为 β 型硅酸二钙。

α 型和 α' 型 C_2S 强度较高,而 γ 型 C_2S 几乎无水硬性。在实际生产中,若通风不良、还原气氛严重、烧成温度低、液相量不足、冷却较慢时,则硅酸二钙在低于 500℃ 下,易由密度为 3.28g/cm³ 的 β 型转变为密度为 2.97g/cm³ 的 γ 型,体积膨胀 10% 而导致熟料粉化。但若液相量多,可使熔剂矿物形成玻璃体,将 β 型硅酸二钙晶体包围住,并采用迅速冷却方法使之越过 β 型向 γ 型转变温度而保留下来。

3. 铝酸三钙(C_3A)

C_3A 在熟料煅烧中起熔剂的作用,亦被称为熔剂性矿物,它和铁铝酸四钙在 $1\ 250\sim 1\ 280^\circ\text{C}$ 时熔融成液相,从而促使硅酸三钙顺利生成。冷却时,部分液相结晶,来不及结晶的部分液相凝固成玻璃体。 C_3A 也可以固溶少量 SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO 等而成固溶体。 C_3A 晶形随原材料性质、熟料形成与冷却工艺的不同而有所差别,尤其是受熟料冷却速度的影响最大。通常在氧化铝含量高的慢冷熟料中,结晶出较完整的 C_3A 晶体,当冷却速度快时, C_3A 溶入玻璃相或呈不规则的微晶体析出。

4. 铁铝酸四钙(C_4AF)

C_4AF 代表的是硅酸盐水泥熟料中一系列连续的铁相固溶体。一般铁铝酸四钙中溶有少量的 MgO , SiO_2 等氧化物,通常称为才利特(Celite)或 C 矿。 C_4AF 也是一种熔剂性矿物,常呈棱柱和圆粒状晶体。在反光镜下,由于 C 矿反射能力强,呈亮白色,并填充在 A 矿和 B 矿间,故通常又把它称为白色中间相。

5. 玻璃体

在实际生产中,由于冷却较快,熟料中的部分熔融液相被快速冷却,来不及结晶而成为过冷凝体,称为玻璃体。在玻璃体中,质点排列无序,组成也不定。其主要成分是 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO 以及少量 MgO 和碱等。

玻璃体在熟料中的含量取决于熟料煅烧时形成的液相量和冷却条件。当液相一定时,玻璃体含量则随冷却速度而异,快冷时玻璃体较多,而慢冷时玻璃体较少甚至几乎没有。

6. 游离氧化钙和方镁石

游离氧化钙是指熟料中没有以化合状态存在的氧化钙,又称为游离石灰($f-\text{CaO}$)。经高温煅烧的游离氧化钙结构比较致密,水化很慢,通常要在 3 天后才明显反应。水化生成氢氧化钙体积增加 97.9%,在硬化的水泥浆体中造成局部膨胀应力。随着游离氧化钙含量的增加,首先是抗折强度下降,进而引起 3 天以后强度倒缩,严重时引起安定性不良。因此,在熟料煅烧中要严格控制游离氧化钙含量。

方镁石是指游离状态的 MgO 晶体,是熟料中 MgO 的一部分。当熟料煅烧时, MgO 有一部分可与熟料结合成固溶体以及溶于玻璃相中,多余的 MgO 结晶出来,呈游离状态。当熟料快速冷却时,结晶细小,而慢冷时其晶粒发育粗大,结构致密。方镁石水化速度很慢,通常认为要经过几个月甚至几年才明显反映出来。水化时生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 体积膨胀 148%,在已硬化的水泥石内部产生很大的破坏应力,轻者会降低水泥制品强度,严重时会造成水泥制品破坏,如开裂、崩溃等。

1.2.5 熟料的率值

硅酸盐水泥熟料中各主要氧化物含量之间比例关系的系数称为率值。

通过率值可以简明表示化学成分与矿物组成之间的关系,明确地表示出水泥熟料的性能及其对煅烧的影响,是水泥生产质量控制的基本要素。

在一定的工艺条件下,在生产中把率值作为控制生产的主要指标。目前,国内外所采用的率值有多种,而我国主要采用石灰饱和系数(KH)、硅率(n)、铝率(p)三个率值。

1. 石灰饱和系数

石灰饱和系数的符号用 KH 表示。其物理意义是：水泥熟料中的总 CaO 含量扣除饱和酸性氧化物（如 Al_2O_3 , Fe_2O_3 ）所需要的氧化钙后，剩下的与二氧化硅化合的氧化钙的含量与理论上二氧化硅全部化合成硅酸三钙所需要的氧化钙含量的比值。简言之，石灰饱和系数表示熟料中二氧化硅被氧化钙饱和成硅酸三钙的程度。

KH 值的数学表达式为

理论值：

$$KH = \frac{w_{\text{CaO}} - 1.65w_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.35w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2.8w_{\text{SiO}_2}} \quad (1.1)$$

实际值：

$$KH = \frac{w_{\text{CaO}} - w_{f-\text{CaO}} - (1.65w_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.35w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.7w_{\text{SO}_3})}{2.8w_{\text{SiO}_2} - w_{f-\text{SiO}_2}} \quad (1.2)$$

式中， w_{CaO} , w_{SiO_2} , $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, w_{SO_3} 为熟料中相应氧化物的质量分数； $w_{f-\text{CaO}}$, $w_{f-\text{SiO}_2}$ 为熟料中呈游离状态的氧化钙、二氧化硅的质量分数。当 $w_{f-\text{CaO}}$, $w_{f-\text{SiO}_2}$ 及 w_{SO_3} 数值很小时，或配料计算时无法预先确定其含量时，通常采用理论值公式计算 KH 值。

通过 KH 值的数学表达式可知， KH 值高，则水泥熟料中 C_3S 较多， C_2S 较少。当 $KH=1$ 时，熟料中只有 C_3S ，而无 C_2S ；当 $KH>1$ 时，无论生产条件多好，熟料中都有游离氧化钙存在，熟料矿物组成为 C_3S , C_3A , C_4AF 及 $f-\text{CaO}$ ；当 $KH\leq 0.667$ 时，熟料中无 C_3S ，熟料矿物中只有 C_2S , C_3A , C_4AF 。

熟料的 KH 值一般控制在 $0.667\sim 1.00$ 之间。这样不仅可以生成四种主要矿物，理论上也无 $f-\text{CaO}$ 存在。但在实际生产中，由于被煅烧物料的性质、煅烧温度、液相量、液相黏度等因素的限制，理论计算和实际情况并不完全一致。当 KH 值接近于 1 时，工艺条件难以满足需要，往往 $f-\text{CaO}$ 明显增加，熟料质量反而下降；当 KH 值过低时，熟料中 C_3S 过少，熟料质量必然也会很差。为使熟料顺利形成，而又不至于出现过多的游离氧化钙，在生产条件下，通常 KH 值控制在 $0.87\sim 0.96$ 之间。

在国外，尤其是欧美国家大多采用石灰饱和系数 LSF 来控制生产。 LSF 是英国标准规范的一部分，用于限定水泥中的最大石灰含量，其表达式为

$$LSF = \frac{100w_{\text{CaO}}}{2.8w_{\text{SiO}_2} + 1.18w_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.65w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \quad (1.3)$$

LSF 的含义是：熟料中 CaO 质量分数与全部酸性组分需要结合的 CaO 质量分数之比。一般来说， LSF 值高，水泥强度也高。一般硅酸盐水泥熟料的 $LSF=90\sim 95$ ，早强型水泥熟料的 $LSF=95\sim 98$ 。

2. 硅率

硅率又称硅氧率，我国俗称硅酸率。硅率符号用 n 或 SM 来表示。硅率的数学表达式为

$$n(\text{或 } SM) = \frac{w_{\text{SiO}_2}}{w_{\text{Al}_2\text{O}_3} + w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \quad (1.4)$$

其含义是：熟料中 SiO_2 的质量分数与 Al_2O_3 , Fe_2O_3 质量分数之和的比例。它反映了熟料中硅酸盐矿物（ $\text{C}_3\text{S}+\text{C}_2\text{S}$ ）、熔剂矿物（ $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF}$ ）的相对含量。

n 值过高，表示硅酸盐矿物多，熔剂矿物少，对熟料强度有利，但将给煅烧造成困难；随 n

值的降低,液相量增加,对熟料的易烧性和操作有利,但 n 值过低,熟料中熔剂性矿物过多,煅烧时易出现结大块、结圈等现象,且熟料强度低,操作困难。硅酸盐水泥熟料的 n 值一般控制在 1.7~2.7 之间。

3. 铝率

铝率又称铝氧率或铁率,用 p 或 IM 表示,其含义是:水泥熟料中 Al_2O_3 质量分数与 Fe_2O_3 质量分数之比。铝率的数学表达式为

$$p(\text{或 } IM) = \frac{w_{Al_2O_3}}{w_{Fe_2O_3}} \quad (1.5)$$

铝率反映了熟料中 C_3A 和 C_4AF 的相对质量分数。熟料中铝率一般控制在 0.9~1.9 之间。

当 p 增大时,意味着 C_3A 增多, C_4AF 的质量分数相对较少,液相黏度增加,不利于 C_3S 的形成,且由于 C_3A 的增多,易引起水泥的快凝; p 过低,则 C_3A 相对质量分数少, C_4AF 量相对较多,液相黏度小,对 C_3S 形成有利,但易使窑内结大块,对煅烧操作不利。

我国目前采用的是石灰饱和系数、硅率和铝率三个率值。为使熟料既顺利烧成,又保证质量,保持矿物组成稳定,应根据原料、燃料和设备等具体条件来选择三个率值,使之互相适当配合,不能单独强调某一率值。一般来说,三个率值不能同时都高或同时都低。

1.2.6 熟料矿物组成的计算与换算

1. 熟料矿物组成的计算

熟料的矿物组成可用仪器分析,如用岩相分析、X 射线分析和红外光谱分析等测定;也可采用计算法,即根据化学成分或率值计算。

岩相分析法是用显微镜测出单位面积中各矿物所占的百分率,然后根据各矿物的密度计算出各矿物的质量分数。这种方法测定结果可靠,符合实际情况,但当矿物晶体较小时,可能因重叠而产生误差。

X 射线分析则基于熟料中各矿物的特征峰强度与单矿物特征峰强度之比求得其质量分数。这种方法误差较小,但质量分数太低时则不易测准。

红外光谱分析误差也较小,近年来广泛采用电子探针、X 射线光谱分析仪等对熟料矿物进行定量分析。

根据熟料化学成分或率值计算所得的矿物组成往往与实际情况有些出入,但是,根据计算结果一般已能说明矿物组成对水泥性能的影响。因此,这种方法在水泥工业中仍然得到了广泛应用,具体计算熟料矿物的方法较多,现选两种方法加以说明。

(1) 化学法

化学法计算熟料矿物的公式如下:

$$w_{C_3S} = 3.80(3KH - 2)w_{SiO_2} \quad (1.6)$$

$$w_{C_2S} = 8.60(1 - KH)w_{SiO_2} \quad (1.7)$$

$$w_{C_3A} = 2.65(w_{Al_2O_3} - 0.64w_{Fe_2O_3}) \quad (1.8)$$

$$w_{C_4AF} = 3.04w_{Fe_2O_3} \quad (1.9)$$

式中, w_{SiO_2} , $w_{Al_2O_3}$, $w_{Fe_2O_3}$ 为熟料中相应氧化物的质量分数(%); KH 为熟料的石灰饱和系数。

为了说明该方法,下面列举一例。已知熟料化学成分如表 1.1 所示,试求熟料的矿物组成。

表 1.1 熟料的化学成分

氧化物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	f-CaO
质量分数/(%)	22.40	6.22	4.35	64.60	1.06	0.37	1.00

根据式(1.2),有

$$KH = \frac{w_{\text{CaO}} - w_{f\text{-CaO}} - (1.65w_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.35w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.7w_{\text{SO}_3})}{2.8w_{\text{SiO}_2} - w_{f\text{-SiO}_2}}$$

$$KH = \frac{64.60 - 1.00 - (1.65 \times 6.22 + 0.35 \times 4.35 + 0.70 \times 0.37)}{2.8 \times 22.4 - 0} = 0.822$$

按化学法可求得熟料矿物组成如下:

$$w_{\text{C}_3\text{S}} = 3.80(3KH - 2)w_{\text{SiO}_2} = 3.80 \times (3 \times 0.822 - 2) \times 22.40 = 39.67\%$$

$$w_{\text{C}_2\text{S}} = 8.60(1 - KH)w_{\text{SiO}_2} = 8.60 \times (1 - 0.822) \times 22.40 = 34.29\%$$

$$w_{\text{C}_3\text{A}} = 2.65(w_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.64w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) = 2.65 \times (6.22 - 0.64 \times 4.35) = 9.11\%$$

$$w_{\text{C}_4\text{AF}} = 3.04w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 3.04 \times 4.35 = 13.22\%$$

(2)代数法

代数法也称鲍格法。若以 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, CaSO₄ 及 C, S, A, F, SO₃ 分别代表熟料中硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙、铁铝酸四钙、硫酸钙,以及 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 和 SO₃ 的质量分数,则四种矿物及 CaSO₄ 的化学组成质量分数可按下列计算式计算:

$$w_{\text{C}_3\text{S}} = 4.07w_{\text{C}} - 7.60w_{\text{S}} - 6.72w_{\text{A}} - 1.43w_{\text{F}} - 2.86w_{\text{SO}_3} - 4.07w_{f\text{-CaO}} \quad (1.10)$$

$$w_{\text{C}_2\text{S}} = 8.60 + 5.07w_{\text{A}} + 1.07w_{\text{F}} + 2.15w_{\text{SO}_3} - 3.07w_{\text{C}} - 2.87w_{\text{S}} - 0.754w_{\text{C}_3\text{S}} \quad (1.11)$$

$$w_{\text{C}_3\text{A}} = 2.65w_{\text{A}} - 1.69w_{\text{F}} \quad (1.12)$$

$$w_{\text{C}_4\text{AF}} = 3.04w_{\text{F}} \quad (1.13)$$

$$w_{\text{CaSO}_4} = 1.70w_{\text{SO}_3} \quad (1.14)$$

2. 熟料化学组成、矿物组成与率值的换算

(1)由矿物组成计算各率值

若已知熟料矿物组成(质量分数),则可按下列式子计算各率值:

$$KH = \frac{w_{\text{C}_3\text{S}} + 0.8838w_{\text{C}_2\text{S}}}{w_{\text{C}_3\text{S}} + 1.3256w_{\text{C}_2\text{S}}} \quad (1.15)$$

$$n = \frac{w_{\text{C}_3\text{S}} + 1.3256w_{\text{C}_2\text{S}}}{1.4341w_{\text{C}_3\text{A}} + 2.0464w_{\text{C}_4\text{AF}}} \quad (1.16)$$

$$p = \frac{1.1501w_{\text{C}_3\text{A}}}{w_{\text{C}_4\text{AF}}} + 0.6383 \quad (1.17)$$

(2)由熟料率值计算化学成分

设 $\Sigma = w_{\text{CaO}} + w_{\text{SiO}_2} + w_{\text{Al}_2\text{O}_3} + w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, 一般 $\Sigma = 95\% \sim 98\%$, 实际中 Σ 值的大小受原料化学成分和配料方案的影响。通常情况下可选取 $\Sigma = 97.5\%$ 。