

研究生教学用书

现代无机道路工程材料

Modern Inorganic Road Construction Materials

梁乃兴 主编 王秉纲 主审



人民交通出版社
China Communications Press

研究生教学用书

现代无机道路工程材料

梁乃兴 主编

王秉纲 主审

人民交通出版社

21 世纪交通版
高等学校教材(公路与交通工程)编审委员会

顾问: 王秉纲 (长安大学)

主任委员: 沙爱民 (长安大学)

副主任委员: (按姓氏笔画排序)

王 炜 (东南大学)

陈艾荣 (同济大学)

徐 岳 (长安大学)

梁乃兴 (重庆交通大学)

韩 敏 (人民交通出版社)

委员: (按姓氏笔画排序)

马松林 (哈尔滨工业大学)

王殿海 (吉林大学)

叶见曙 (东南大学)

石 京 (清华大学)

向中富 (重庆交通大学)

关宏志 (北京工业大学)

何东坡 (东北林业大学)

陈 红 (长安大学)

邵旭东 (湖南大学)

陈宝春 (福州大学)

杨晓光 (同济大学)

吴瑞麟 (华中科技大学)

陈静云 (大连理工大学)

赵明华 (湖南大学)

项贻强 (浙江大学)

郭忠印 (同济大学)

袁剑波 (长沙理工大学)

黄晓明 (东南大学)

符铎砂 (华南理工大学)

裴玉龙 (哈尔滨工业大学)

颜东煌 (长沙理工大学)

秘书长: 沈鸿雁 (人民交通出版社)

总 序

当今世界,科学技术突飞猛进,全球经济一体化趋势进一步加强,科技对于经济增长的作用日益显著,教育在国家经济与社会发展中所处的地位日益重要。进入新世纪,面对国际国内经济与社会发展所出现的新特点,我国的高等教育迎来了良好的发展机遇,同时也面临着巨大的挑战,高等教育的发展处在一个前所未有的重要时期。其一,加入WTO,中国经济已融入到世界经济的发展的进程之中,国家间的竞争更趋激烈,竞争的焦点已更多地体现在高素质人才的竞争上,因此,高等教育所面临的是全球化条件下的综合竞争。其二,我国正处在由计划经济向社会主义市场经济过渡的重要历史时期,这一时期,我国经济结构调整将进一步深化,对外开放将进一步扩大,改革与实践必将提出许多过去不曾遇到的新问题,高等教育面临加速改革以适应国民经济进一步发展的需要。面对这样的形势与要求,党中央国务院提出扩大高等教育规模,着力提高高等教育的水平与质量。这是为中华民族自立于世界民族之林而采取的极其重大的战略步骤,同时,也是为国家未来的发展提供基础性的保证。

为适应高等教育改革与发展的需要,早在1998年7月,教育部就对高等学校本科专业目录进行了第四次全面修订。在新的专业目录中,土木工程专业扩大了涵盖面,原先的公路与城市道路工程,桥梁工程,隧道与地下工程等专业均纳入土木工程专业。本科专业目录的调整是为满足培养“宽口径”复合型人才的要求,对原有相关专业本科教学产生了积极的影响。这一调整是着眼于培养21世纪社会主义现代化建设人才的需要而进行的,面对新的变化,要求我们对人才的培养规格、培养模式、课程体系和内容都应作出适时调整,以适应要求。

根据形势的变化与高等教育所提出的新的要求,同时,也考虑到近些年来公路交通大发展所引发的需求,人民交通出版社通过对“八五”、“九五”期间的路桥及交通工程专业高校教材体系的分析,提出了组织编写一套21世纪的具有鲜明交通特色的高等学校教材的设想。这一设想,得到了原路桥教学指导委员会几乎所有成员学校的广泛响应与支持。2000年6月,由人民交通出版社发起组织全国面向交通办学的12所高校的专家学者组成21世纪交通版高等学校教材(公路类)编审委员会,并召开第一次会议,会议决定着手组织编写土木工程专业具有交通特色的道路专业方向、桥梁专业方向以及交通工程专业教材。会议经过充分研讨,确定了包括基本知识技能培养层次、知识技能拓宽与提高层次以及教学辅助层次在内的约130种教材,范围涵盖本科与研究生用教材。会后,人民交通出版社开始了细致的教材编写组织工作,经过自由申报及专家推荐的方式,近20所高校的百余名教授承担约130种教材的主编工作。2001年6月,教材编委会召开第二次会议,全面审定了各门教材主编院校提交的教学大纲,之后,编写工作全面展开。

21世纪交通版高等学校教材编写工作是在本科专业目录调整及交通大发展的背景下展开的。教材编写的基本思路是:(1)顺应高等教育改革的形势,专业基础课教学内容实现与土木工程专业打通,同时保留原专业的主干课程,既顺应向土木工程专业过渡的需要,又保持服务公路交通的特色,适应宽口径复合型人才培养的需要。(2)注重学生基本素质、基本能力的

培养,为学生知识、能力、素质的综合协调发展创造条件。基于这样的考虑,将教材区分为二个主层次与一个辅助层次,即基本知识技能培养层次与知识技能拓宽与提高层次,辅助层次为教学参考用书。工作的着力点放在基本知识技能培养层次教材的编写上。(3)目前,中国的经济发展存在地区间的不平衡,各高校之间的发展也不平衡,因此,教材的编写要充分考虑各校人才培养规格及教学需求多样性的要求,尽可能为各校教学的开展提供一个多层次、系统而全面的教材供给平台。(4)教材的编写在总结“八五”、“九五”工作经验的基础上,注意体现原创性内容,把握好技术发展与教学需要的关系,努力体现教育面向现代化、面向世界、面向未来的要求,着力提高学生的创新思维能力,使所编教材达到先进性与实用性兼备。(5)配合现代化教学手段的发展,积极配套相应的教学辅件,便利教学。

教材建设是教学改革的重要环节之一,全面做好教材建设工作,是提高教学质量的重要保证。本套教材是由人民交通出版社组织,由原全国高等学校路桥与交通工程教学指导委员会成员学校相互协作编写的一套具有交通出版社品牌的教材,教材力求反映交通科技发展的先进水平,力求符合高等教育的基本规律。各门教材的主编均通过自由申报与专家推荐相结合的方式确定,他们都是各校相关学科的骨干,在长期的教学与科研实践中积累了丰富的经验。由他们担纲主编,能够充分体现教材的先进性与实用性。本套教材预计在二年内完全出齐,随后,将根据情况的变化而适时更新。相信这批教材的出版,对于土木工程框架下道路工程、桥梁工程专业方向与交通工程专业教材的建设将起到有力的促进作用,同时,也使各校在教材选用方面具有更大的空间。需要指出的是,该批教材中研究生教材占有较大比例,研究生教材多具有较高的理论水平,因此,该套教材不仅对在校学生,同时对于在职学习人员及工程技术人员也具有很好的参考价值。

21世纪初叶,是我国社会经济发展的重要时期,同时也是我国公路交通从紧张和制约状况实现全面改善的关键时期,公路基础设施的建设仍是今后一项重要而艰巨的任务,希望通过各相关院校及所有参编人员的共同努力,尽快使全套21世纪交通版高等学校教材(公路类)尽早面世,为我国交通事业的发展做出贡献。

21世纪交通版
高等学校教材(公路类)编审委员会
人民交通出版社
2001年12月

前 言

为适应公路交通建设事业的发展、满足高等教育对路面工程材料方面知识的需要,21世纪交通版高等学校教材(公路与交通工程)编审委员会组织编写本教材作为道路与铁道工程专业及相关专业研究生的教材。

道路工程材料的适用性、材料的品质、材料合理的组成设计及施工工艺对道路的使用性能起决定性的作用。对道路工程材料的正确认识及了解是合理、有效地使用路面材料的基本前提。

近年来,随着交通建设事业的发展,交通科技也得到了快速发展,在道路工程材料领域有许多的研究成果。有些研究成果已在道路工程中得到应用,并取得了良好的效果,推进了公路工程技术的发展与进步。

编者对有关路面无机工程材料的主要论著及路面无机工程材料领域近期的许多研究成果进行了汇总、分析及整理,并加入编者的部分研究成果,编成此教材,以适应研究生教育对无机道路工程材料领域的需要。本书对主要的无机道路工程材料从分类、结构特性、工程技术性质、强度及结构形成机理、技术标准、在路面工程中的适用性、施工及使用过程中的性能及性能变化特点等方面作了较为系统完整的论述。本书试图从道路路面使用的角度对材料的结构、性能及适用性给予科学的解释与描述。同时,书中给出了较为详尽的材料参数资料,以方便读者使用。

本书由重庆交通大学梁乃兴、梅迎军、李志勇编写。其中,第一章、第二章、第三章由梁乃兴编写,第四章、第五章、第八章由梅迎军编写,第六章、第七章由李志勇编写。全书由梁乃兴主编并统稿,由王秉纲主审。

在本书的编写过程中,重庆交通大学图书馆在资料搜集方面给予了帮助,在此表示感谢。

由于编者水平所限,谬误之处在所难免,欢迎读者批评指正。

作 者
2011年4月

目 录

第一章 水泥	1
第一节 硅酸盐水泥.....	1
第二节 粉煤灰水泥、火山灰水泥、矿渣水泥	44
第三节 铝酸盐水泥	50
第四节 特种水泥	54
本章参考文献	58
第二章 普通水泥混凝土	59
第一节 材料组成及技术要求	59
第二节 普通混凝土配合比设计	68
第三节 新拌水泥混凝土混合料	74
第四节 水泥混凝土结构	86
第五节 水泥混凝土性能	89
第六节 普通水泥混凝土质量的测试、检验及控制	117
本章参考文献	122
第三章 聚合物改性水泥混凝土	123
第一节 聚合物基础.....	124
第二节 聚合物改性水泥及水泥混凝土的机理.....	131
第三节 聚合物对水泥水化过程及水泥石结构的影响.....	136
第四节 聚合物改性水泥混凝土的性质.....	142
本章参考文献	156
第四章 混凝土外加剂	157
第一节 概述.....	157
第二节 混凝土外加剂的作用理论.....	160
第三节 早强剂.....	169
第四节 速凝剂.....	174
第五节 缓凝剂.....	177
第六节 减水剂.....	183
第七节 引气剂和消泡剂.....	191
第八节 膨胀剂.....	197
本章参考文献	204
第五章 纤维混凝土	205
第一节 纤维水泥混凝土概论.....	205
第二节 钢纤维混凝土的材料组成及要求.....	207
第三节 钢纤维混凝土中的纤维分布.....	213

第四节	钢纤维—水泥石界面作用理论	216
第五节	钢纤维对混凝土的增强、增韧机理	225
第六节	钢纤维水泥混凝土的力学性能特征	232
本章参考文献		240
第六章	水泥混凝土路面维修材料	242
第一节	水泥混凝土路面常见破坏类型	242
第二节	水泥混凝土路面板块修复材料的技术要求	246
第三节	水泥混凝土路面常用修复材料及其特点	248
第四节	水泥混凝土路面修复材料的技术性能	250
第五节	水泥混凝土路面的修补工艺	261
第六节	水泥混凝土路面板底脱空修复用压浆材料	264
本章参考文献		270
第七章	无机结合料稳定类材料	272
第一节	概述	272
第二节	无机结合料稳定类材料的组成设计	275
第三节	无机结合料稳定类材料的强度特征	277
第四节	无机结合料稳定类材料的抗疲劳特性	284
第五节	无机结合料稳定类材料的设计参数	289
本章参考文献		291
第八章	路面砂砾基层材料	293
第一节	概述	293
第二节	天然砂砾的物理性能	297
第三节	天然砂砾结构层回弹模量	298
第四节	天然砂砾的强度特性	307
第五节	天然砂砾结构层的永久变形	315
第六节	砂砾石结构层的压实特性及控制标准	318
第七节	砂砾石基层材料的技术要求及施工技术	322
本章参考文献		330

第一章 水 泥

在建筑材料中,水泥占有重要的地位。它是基本建设的主要材料之一,广泛用于工业、农业、国防、交通、城市建设、水利以及海洋开发等工程建设。在公路交通建设中,水泥起着非常重要的作用,也越来越显示出它在技术经济上的优越性。

凡以适当成分的生料烧至部分熔融,所得以硅酸钙为主要成分的硅酸盐水泥熟料,加入适量的石膏,磨细制成的水硬性胶凝材料,称为硅酸盐水泥。

由硅酸盐水泥熟料,掺入不大于 15% 的活性混合材料或不大于 10% 的非活性混合材料以及适量石膏经磨细制成的水硬性胶凝材料,称为普通硅酸盐水泥(简称普通水泥)。将硅酸盐水泥熟料与一定量粒化高炉矿渣或火山灰质材料或粉煤灰混合,并掺入适量石膏共同磨细,还可以配制成矿渣水泥、火山灰水泥、粉煤灰水泥等。

第一节 硅酸盐水泥

一、硅酸盐水泥的组成与生产

1. 硅酸盐水泥的生产

目前,硅酸盐水泥的生产技术概括起来,称为两磨一烧,即:生料的配制与磨细,将生料经煅烧使之部分熔融形成熟料,将熟料与适量石膏共同磨细成为硅酸盐水泥。上述过程中最关键的一环是通过煅烧形成具有我们所要求的熟料矿物。硅酸盐水泥生产流程如图 1-1 所示。

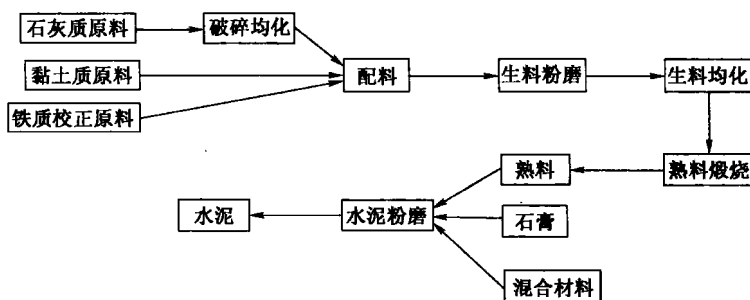


图 1-1 硅酸盐水泥生产流程示意图

(1) 生产硅酸盐水泥的原料

生产硅酸盐水泥的原料主要是石灰质原料和黏土质原料两类。石灰质原料主要提供 CaO , 它可以采用石灰石、白垩、石灰质凝灰岩等。黏土质原料主要提供 SiO_2 、 Al_2O_3 以及少量的 Fe_2O_3 , 它可以采用黏土、黏土质页岩、黄土等。如果所选用的两种原料按一定的配比组合还满足不了形成熟料矿物的化学组成的要求时,则要加入第三、甚至第四种原料加以调整。例如,当生料中 Fe_2O_3 含量不足时,可以加入黄铁矿渣或含铁高的黏土等加以调整;生料中 SiO_2

的含量不足时,可以加入硅藻土、藻石、蛋白土、火山灰、硅质渣等加以调整;生料中 Al_2O_3 含量不足时,可以加入铁矾土废料或含铝高的黏土加以调整。此外,为了改善煅烧条件,常常加入少量的矿化剂,如萤石等。

(2) 生料的配制

生料的配制技术,主要包括以下几个方面:按指定的化学成分确定所选用的各种原料的比例,同时或分别将这些原料磨细到规定的细度,并且使它们混合均匀,从而为煅烧过程创造良好的条件。生料的制备方法有干法和湿法两种。当采用干法制备时,先将原料干燥,而后粉碎,混合、磨细而得生料粉,再通过预均化措施(如采用空气搅拌),使之得到混合均匀的生料粉;当采用湿法制备生料时,先将石灰石破碎至大小为 $8\sim 25mm$ 的颗粒,同时将黏土压碎,并将其加入到淘泥池中淘洗。然后,将经破碎后的石灰石与黏土泥浆按配料的要求,共同在生料磨中湿磨,所得生料浆可以用泵送入料浆库,在料浆库中对其化学成分再进行调整,然后用泵送至料浆池中备用。

(3) 硅酸盐水泥熟料的煅烧

水泥熟料的煅烧采用回转窑。采用回转窑煅烧水泥熟料时,生料的制备可采用干法,也可采用湿法,要因地制宜,进行技术经济比较。目前,水泥生产工艺中大力发展窑外分解新技术。

图 1-2 为用湿法回转窑生产硅酸盐水泥的流程图。

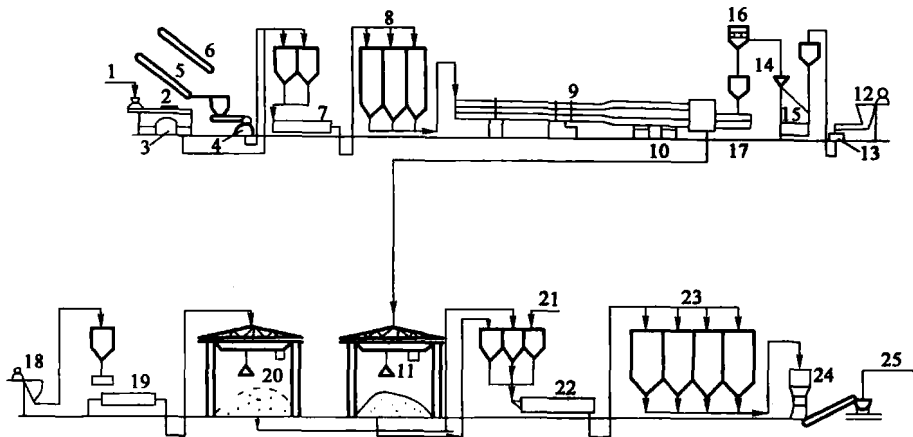


图 1-2 湿法回转窑生产硅酸盐水泥流程图

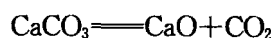
1-黏土;2-水;3-淘泥机;4-破碎机;5-外加剂;6-石灰石;7-生料磨;8-料浆池;9-回转窑;10-熟料;11-熟料库;12-燃烧用煤;13-破碎机;14-粗分离器;15-煤粉磨;16-旋风分离器;17-喷煤用鼓风机;18-混合材料;19-干燥机;20-混合材料库;21-石膏;22-水泥磨;23-水泥仓;24-包装机;25-外运水泥

水泥生料在回转窑中的煅烧过程,不同的生产方法略有差别。以湿法回转窑生产工艺为例,要经历干燥、预热、分解、熟料烧成以及冷却等几个阶段。在上述不同的阶段,物料的反应如下:

100~200℃时,生料被加热,水分逐渐蒸发而干燥。

300~500℃时,生料被预热。

500~800℃时,黏土质原料脱水,并分解为无定形的 Al_2O_3 和 SiO_2 ;在 600℃以后,石灰质原料中的 $CaCO_3$ 也开始分解。



800°C以下,生成CA,并可能有C₂F生成,C₂S开始形成。

800~900°C,C₁₂A₇开始形成。

900~1100°C,有C₂AS形成,随后又重新分解;C₃A与C₄AF开始形成;所有CaCO₃分解完毕,f-CaO达最大值。

1100~1200°C,大量形成C₃A和C₄AF,C₂S生成量达最大。

1260~1300°C时,水泥生料开始熔融,并出现液相,从而创造了C₂S吸收CaO生成C₃S的条件。这时,生料中的MgO一部分以方镁石小晶体析出,另一部分以分散状态存在于液相中。

1300~1450°C时,C₃A和C₄AF呈熔融状态,产生的液相把CaO及部分C₂S溶解于其中。在此液相中,C₂S吸收CaO形成C₃S。这一过程是煅烧水泥的关键,必须有足够的时间使生成C₃S的反应完全。否则,水泥熟料中将有不少的游离氧化钙存在,它将影响水泥的安定性。

经以上各阶段煅烧,形成的硅酸盐水泥熟料迅速冷却后,即为水泥熟料块。将水泥熟料与适量石膏共同磨细就成为硅酸盐水泥。

(4)水泥的粉磨

水泥粉磨的主要任务是将熟料、石膏和某些混合材料在磨机中磨成细粉,在水泥生产过程中的重要性仅次于熟料煅烧。水泥粉磨细度在很大程度上决定其产品品质。水泥水化速度越快,水化越完全,对水泥胶凝性质的有效利用率就越高。一般试验条件下,水泥颗粒大小与水化速度的关系是:

- ①<10μm,水化最快;
- ②3~10μm,是水泥主要活性组分;
- ③>60μm,水化缓慢;
- ④>90μm,表面水化,只起微集料作用。

在熟料矿物成分相同的条件下,提高水泥细度,增加比表面积,水泥颗粒的水化速度加快,从而可达到更高的强度。一般来说,水泥强度与比表面积之间的关系有一定规律性。有资料表明,在勃氏比表面积300~400m²/kg范围内,比表面积增加或减少10m²/kg,抗压强度增减0.5~1.0MPa。另外,在同一比表面积的情况下,颗粒分布范围越窄,粒度大小越均匀时,水泥强度越高。

影响水泥粉磨系统产量、质量的因素有:喂料的均匀性、入磨物料温度、磨内通风等。在粉磨过程中,加入少量的助磨剂可消除细粉的黏附和凝聚现象,加速物料粉磨过程,提高粉磨效率,降低单位粉磨电耗,提高产量,并有利于水泥早期强度的发挥。但加入量过多,会明显降低水泥强度。此外,助磨剂的加入不得损害水泥的质量。

2. 化学组成

硅酸盐水泥熟料矿物的组成主要是:硅酸三钙(3CaO·SiO₂,简称为C₃S),硅酸二钙(2CaO·SiO₂,简称为C₂S),铝酸三钙(3CaO·Al₂O₃,简称为C₃A),铁铝酸四钙(4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃,简称为C₄AF)。上面4种矿物中硅酸钙(包括硅酸三钙与硅酸二钙)是主要的,占70%以上。这些矿物主要是依靠原料中所提供的CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃等氧化物在高温下互相作用而形成的。为了得到合理矿物组成的水泥熟料,要严格控制生料的化学成分及烧成条件。

硅酸盐水泥熟料的化学成分和矿物组成的大致范围如表1-1所示。硅酸盐水泥熟料的化

学组成在 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系统中的区域如图 1-3 所示。

硅酸盐水泥熟料组成范围(单位:%)

表 1-1

化学成分					矿物组成			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
21~23	5~7	3~5	64~68	<5	44~62	18~30	5~12	10~18

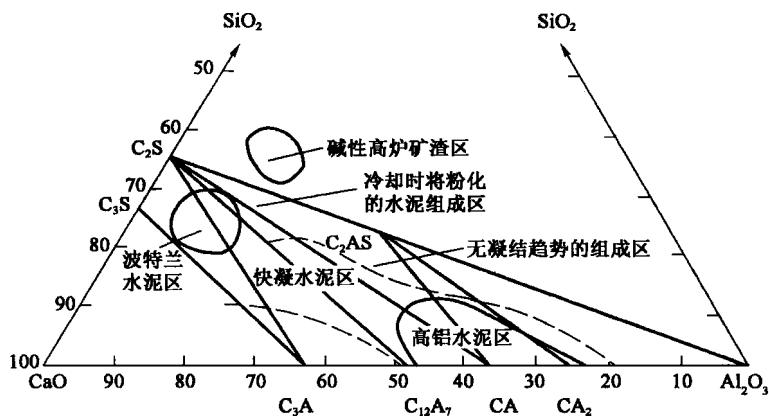


图 1-3 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系统中的水泥区

各种水泥的一般化学组成如表 1-2 所示。当然,随着水泥生产工厂的不同,其化学组成与表 1-2 所给结果会有一些偏差。

水泥的化学组成(单位:%)

表 1-2

成分	硅酸盐水泥	铝酸盐水泥	高炉矿渣水泥	火山灰水泥
CaO	61~69	39~41	43~60	43~58
SiO ₂	18~24	6~7	23~32	25~28
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	4~8	48~51	6~14	6~9
Fe ₂ O ₃ (FeO)	1~4	0.5~1.5	0.5~3	2.5~3.5
Mn ₂ O ₃ (MnO)	0~0.5	0~0.1	0.1~2.5	0.1~0.3
MgO	0.45~4	0.5~1.5	1.0~9.5	1.0~3.0
SO ₃	2.0~3.5	0.2~0.7	1.0~4.5	2.0~3.0

硅酸盐水泥的化学组成中含有较多的 SiO₂, 而铝酸盐水泥中含有较多的 Al₂O₃。高炉矿渣水泥是水泥原材料中使用了高炉矿渣, 火山灰水泥是水泥原材料中使用了火山灰物质。

水泥熟料是一种多矿物集合体, 由 4 种主要氧化物化合而成。因此, 在生产控制中, 不仅要控制熟料中各氧化物的含量, 还要控制各氧化物之间的比例(率值)。这样可以比较方便地表示化学成分和矿物组成之间的关系, 明确地表示对水泥熟料的性能和煅烧的影响。因此, 在生产中用率值作为生产控制的一种指标。

1868 年, 德国的米哈埃利斯(W. Michaelis)首先提出了水硬率(Hydraulic Modulus), 以此作为控制熟料适宜石灰含量的一个系数。它是熟料中氧化钙与酸性氧化物之和的质量百分数的比值, 以 HM 表示。其计算式如下:

$$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (1-1)$$

式中: CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃——代表熟料中各该氧化物的质量百分数。

通常水硬率波动在 1.8~2.4。上式假定各酸性氧化物所结合的氧化钙量是相同的, 而

实际上,各酸性氧化物比例变动时,虽总和不变,但所需要氧化钙的量并不相同。因此,只控制同样的水硬率,并不能保证熟料中有同样的矿物组成。古特曼(A. Guttman)与杰耳(F. Gille)认为酸性氧化物形成碱度最高的矿物为硅酸三钙、铝酸三钙、铁铝酸四钙,从而提出了石灰理论极限含量。为了便于计算,将 C_4AF 改写成“ C_3A ”和“ CF ”,令“ C_3A ”和 C_3A 相加。在“ C_3A ”+ C_3A 和“ CF ”中,每 1%酸性氧化物所需氧化钙量分别为:

$$\text{每 } 1\% \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{形成 } C_3A \text{ 所需 } CaO = \frac{3 \times CaO \text{ 分子量}}{Al_2O_3 \text{ 分子量}} = \frac{3 \times 56.06}{101.96} = 1.65$$

$$\text{每 } 1\% \text{ Fe}_2\text{O}_3, \text{形成“CF”所需 } CaO = \frac{CaO \text{ 分子量}}{Fe_2O_3 \text{ 分子量}} = \frac{56.06}{159.70} = 0.35$$

$$\text{每 } 1\% \text{ SiO}_2, \text{形成 } C_3S \text{ 所需 } CaO = \frac{3 \times CaO \text{ 分子量}}{SiO_2 \text{ 分子量}} = \frac{3 \times 56.06}{60.09} = 2.8$$

由每 1%酸性氧化物所需氧化钙量乘以相应酸性氧化物含量,便可得石灰理论极限含量计算式:

$$CaO = 2.8SiO_2 + 1.65Al_2O_3 + 0.35Fe_2O_3 \quad (1-2)$$

前苏联学者金德(B. A. КИИД)和容克(B. Н. ЮИГ)根据石灰理论极限含量提出了石灰饱和系数,用 m 表示。他们认为,在实际生产时硅酸盐水泥熟料的 4 个主要矿物中,氧化铝和氧化铁优先为氧化钙所饱和,唯独 SiO_2 可能不完全被 CaO 饱和生成 C_3S ,而存在一部分 C_2S 。否则,熟料就会出现游离氧化钙。因此,应将 KH 作为 SiO_2 的系数,即:

$$CaO = KH \cdot 2.8 \cdot SiO_2 + 1.65Al_2O_3 + 0.35Fe_2O_3 \quad (1-3)$$

将上式改写为:

$$KH = \frac{CaO - 1.65Al_2O_3 - 0.35Fe_2O_3}{2.8SiO_2} \quad (1-4)$$

由此可知,石灰饱和系数 KH 值为熟料中全部氧化硅生成硅酸钙(硅酸三钙和硅酸二钙)所需氧化钙含量与氧化硅全部生成硅酸三钙所需氧化钙最大量的比值,即表示熟料中氧化硅被氧化钙饱和形成硅酸三钙的程度。

上式适用于 Al_2O_3/Fe_2O_3 为 0.64 的熟料,如 $Al_2O_3/Fe_2O_3 < 0.64$,则熟料矿物组成为 C_3S, C_2S, C_2F 和 C_4AF 。同理,将 C_4AF 改写成“ C_2A ”和“ C_2F ”,令 C_2F 和“ C_2F ”相加。根据矿物 $C_3S, C_2S, “C_2A”$ 与 $C_2F + “C_2F”$ 可得:

$$KH = \frac{CaO - 1.1Al_2O_3 - 0.7Fe_2O_3}{2.8SiO_2} \quad (1-5)$$

当石灰饱和系数等于 1.0 时,此时形成的矿物为 C_3S, C_3A 和 C_4AF ,而无 C_2S ;当石灰饱和系数等于 0.667 时,此时形成的矿物为 C_2S, C_3A 和 C_4AF ,而无 C_3S 。为使熟料矿物顺利形成,不因过多的游离石灰而影响熟料品质。通常在工厂条件下,石灰饱和系数为 0.82~0.94。石灰饱和系数 KH 值和矿物组成之间的关系,可用数学式表示如下:

$$KH = \frac{C_3S + 0.883 C_2S}{C_3S + 1.325 C_2S} \quad (1-6)$$

式中: C_3S, C_2S ——分别代表熟料中该矿物的质量百分数。

可见,石灰饱和系数 KH 值随 C_3S/C_2S 比值大小而增减。

熟料中各酸性氧化物之间的比例可通过硅率表示。硅率(Silica Modulus),又称硅酸率,以 SM 或 n 表示;铝率(Iorn Modulus),又称铁率或铝氧率,以 IM 或 p 表示。其计算式如下:

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (1-7)$$

$$IM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (1-8)$$

式中： SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ——分别代表熟料中各氧化物的质量百分数。

通常，硅酸盐水泥熟料的硅率为 1.7~2.7，铝率为 0.8~1.7。但白色硅酸盐水泥熟料的硅率可高达 4.0，而抗硫酸盐水泥或低热水泥的铝率可低至 0.7。硅率是表示熟料中氧化硅含量与氧化铝、氧化铁之和的质量比，也表示熟料中硅酸盐矿物与熔剂矿物的比例。当铝率大于 0.64 时，硅率和矿物组成之间关系的数学式为：

$$SM = \frac{C_3S + 1.325C_2S}{1.434C_3A + 2.046C_4AF} \quad (1-9)$$

式中： C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF ——分别代表熟料中各该矿物的质量百分数。

可见，硅率随硅酸盐矿物与熔剂矿物之比而增减。如果熟料中硅率过高，则煅烧时由于液相量显著减少，熟料煅烧困难，特别是当氧化钙含量低、硅酸二钙含量多时，熟料易于粉化。硅率过低，则熟料中硅酸盐矿物太少而影响水泥强度，并且由于液相过多，易出现结大块、结炉瘤、结圈等，影响窑的操作。

铝率是表示熟料中氧化铝和氧化铁含量的质量比，也表示熟料熔剂矿物中铝酸三钙与铁铝酸四钙的比例。当铝率大于 0.64 时，铝率和矿物组成关系的数学式为：

$$IM = \frac{1.15C_3A}{C_4AF} + 0.64 \quad (1-10)$$

式中： C_3A 、 C_4AF ——熟料中各该矿物的质量百分数。

可见，铝率随 C_3A/C_4AF 而增减。铝率的高低，在一定程度上反映了水泥煅烧过程中高温液相的黏度。铝率高，熟料中铝酸三钙多，相应铁铝酸四钙就较少，则液相黏度大，物料难烧；铝率过低，虽然液相黏度较小，液相中质点易于扩散，对硅酸三钙形成有利，但烧结范围变窄，窑内易结大块，不利于窑的操作。

我国目前大多采用的是石灰饱和系数 KH、硅率 n 和铝率 p 三个率值。生产中三个率值都应加以控制，并要互相配合适当，不能单独强调其中某一个率值。控制指标应根据各工厂的原燃料和设备等具体条件而定。

熟料的矿物组成可用岩相分析、X 射线分析和红外光谱分析等测定，也可根据化学成分算出。用化学成分计算熟料矿物的方法较多，现列出如下两种计算式。

(1) 已知石灰饱和系数和化学成分求矿物组成

$$C_3S = 3.8(KH - 2)SiO_2 \quad (1-11)$$

$$C_2S = 8.6(1 - KH)SiO_2 \quad (1-12)$$

$$C_3A = 2.65(Al_2O_3 - 0.64Fe_2O_3) \quad (1-13)$$

$$C_4AF = 3.04Fe_2O_3 \quad (1-14)$$

(2) 已知化学成分求矿物组成(鲍格法)

$$C_3S = 4.07CaO - 7.60SiO_2 - 6.72Al_2O_3 - 1.43Fe_2O_3 - 2.86SO_3 \quad (1-15)$$

$$C_2S = 2.87SiO_2 - 0.754C_3S \quad (1-16)$$

$$C_3A = 2.65Al_2O_3 - 1.69Fe_2O_3 \quad (1-17)$$

$$C_4AF = 3.04Fe_2O_3 \quad (1-18)$$

$$CaSO_4 = 1.70SO_3 \quad (1-19)$$

从石灰饱和系数 KH、硅率 SM 和铝率 IM 表达式还可导出由率值计算化学成分的计算式。

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\Sigma}{(2.8\text{KH}+1)(\text{IM}+1)\text{SM}+2.65\text{IM}+1.35} \quad (1-20)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{IM} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (1-21)$$

$$\text{SiO}_2 = \text{SM}(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (1-22)$$

$$\text{CaO} = \Sigma - (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (1-23)$$

式中： Σ ——设计熟料中 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 四种氧化物含量的总和。

二、硅酸盐水泥熟料矿物的结构与性能

水泥熟料是一种多矿物的聚合物，由不同的矿物和中间物组成。硅酸盐水泥的主要矿物为硅酸三钙、 β 型硅酸二钙、铝酸三钙和铁铝酸四钙。除此之外，还有少量的玻璃相和游离的氧化钙和氧化镁等。硅酸盐水泥熟料的矿物组成如表 1-3 所示。

硅酸盐水泥熟料矿物组成范围(单位：%)

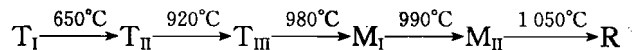
表 1-3

C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
45~80	0~32	7~15	4~14

1. 硅酸三钙(C_3S)

硅酸三钙是硅酸盐水泥熟料的主要矿物，其含量通常在 50% 左右，对水泥的性质有重要影响。

硅酸三钙结晶结构形态共有 6 种，属三个晶形的 6 个变型，即三方晶系—R 型；单斜晶系—M 型，它有两种形态，即 M_I 和 M_{II} ；三斜晶系 T 型，它有三种形态，即 T_I 、 T_{II} 和 T_{III} 型。上述各种变型的转变温度为：



在水泥生产中，水泥原料中 MgO 、 Al_2O_3 、 SO_3 等在形成 C_3S 过程中可以代替 CaO 或 SiO_2 进入 C_3S 晶格，形成固溶体。

C_3S 在温度为 $1250\sim 2150^\circ\text{C}$ 时是热力学稳定的。在 2070°C 时，熔化并分解出 CaO 。在 1250°C 下，分解为 C_2S 及 CaO ，但是这种分解速度较慢。因此，在水泥生产中可通过对熟料的迅速降温来避免这种分解。在常温下， C_3S 是热力学不稳定的，有较高的活性(与水反应的能力)。纯 C_3S 为白色，密度为 $3.14\sim 3.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。在硅酸盐水泥中，硅酸三钙并不以纯的形式存在，总含有少量其他氧化物，如氧化镁、氧化铝等形成固溶体，称为阿利特(Alite)或 A 矿。阿利特的组成，由于其他氧化物的含量及其在硅酸三钙中固溶程度的不同而变化较大，但其成分仍接近纯硅酸三钙。

在水泥生产中，水泥原料中 MgO 、 Al_2O_3 、 SO_3 等在形成 C_3S 过程中可以代替 CaO 或 SiO_2 ，进入 C_3S 晶格，形成固溶体。

硅酸三钙在熟料中常固溶少量的 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等物质，又被称为 A 矿。A 矿在单偏光显微镜下为无色透明的棱柱状晶体， $N_g = 1.722 \pm 0.002(\text{Na})$ ， $N_p = 1.718 \pm 0.002(\text{Na})$ ， $N_g - N_p = 0.004\sim 0.007$ ， N_p 近于平行 C 轴。在正交偏光显微镜下干涉色为一级灰白或深灰，平行消光，二轴晶正光性，光轴角 $2V = 0\sim 5$ 。

在反光显微镜下，用 1% NH_4Cl 溶液侵蚀光片后，A 矿呈蓝色，用 1% 硝酸酒精侵蚀光片后，A 矿呈棕色。图 1-4a)、b) 是反光显微镜观察到的 A 矿的形态。

硅酸三钙的结构特征如下：



图 1-4 水泥熟料中 A 矿的显微镜照片
a)六角形板状和短柱状 A 矿晶体;b)长柱状 A 矿晶体

2. 硅酸二钙(C₂S)

硅酸二钙也是硅酸盐水泥熟料的重要组成成分,其含量一般为 20%。在水泥熟料烧制过程中形成的硅酸二钙常含有少量的杂质,如氧化铁、氧化钛等。

硅酸二钙在熟料中常是含有 Al³⁺、Fe³⁺、K⁺、Na⁺、Ti⁴⁺ 等离子的固溶体,又被称为 B 矿。B 矿有多种晶型,水泥熟料中的 β 型,属于单斜晶系, N_g = 1.735, N_m = 1.726, N_p = 1.717, N_g - N_p = 0.018, 正交偏光显微镜下干涉色为一级橙黄,平行消光,二轴晶正光性,光轴角 2V = 64°69'。

B 矿在反光显微镜下一般呈圆粒状,用 1%NH₄Cl 溶液或 1%硝酸酒精溶液侵蚀光片后,呈棕色或棕黄色。当煅烧温度高于 1400℃,冷却较快时,常形成具有两组相互交叉的双晶纹(图 1-5);当煅烧温度低于 1400℃,冷却较慢时,形成具一组平行的聚片双晶纹(图 1-6);当煅烧温度低于 1300℃时,B 矿一般不具有双晶。如果冷却时固溶组分分离,会形成花蕾状 B 矿(图 1-7)和脑状 B 矿(图 1-8)。如图 1-9 所示的手指状、树叶状 B 矿存在于还原气氛条件下煅烧的熟料或含硫量高的熟料中。



图 1-5 交叉双晶 B 矿



图 1-6 平行双晶 B 矿

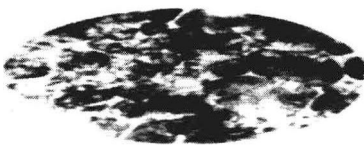


图 1-7 花蕾状 B 矿

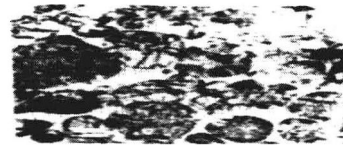


图 1-8 脑状 B 矿

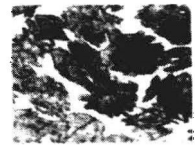


图 1-9 手指状、树叶状 B 矿

硅酸二钙有 4 种晶型,即 α-C₂S、α¹-C₂S、β-C₂S、γ-C₂S 等。其多晶转变情形如图 1-10 所示。

α-C₂S 是六角形晶体,在 1423℃~1447℃时是稳定的;在冷却过程中可向 α¹-C₂S 转变。α¹-C₂S 是正菱形晶体,在 725℃以上是热力学稳定的;在缓慢冷却过程中能转变为 γ-C₂S。γ-C₂S 在常温下是热力学稳定的,因此没有水化活性。

α¹-C₂S 在快速冷却过程中,则转变为 β-C₂S。β-C₂S 属单斜晶系,是热力学不稳定的。在水泥熟料中,C₂S 一般以 β-C₂S 形式存在。由于 β-C₂S 中的钙离子具有不规则配位,所以有较高的活性。水泥生产时在 C₂S 的形成过程中有杂质进入结构,从而提高了 β-C₂S 的结构活性。

因此, β - C_2S 具有很好的水化活性, 但比 C_3S 的水化活性要差。固溶有少量氧化物的硅酸二钙 (β - C_2S) 称为贝利特 (Belite), 简称 B 矿。

表 1-4 所示为 C_2S 及 C_3S 的晶型及基本物理参数。

3. 铝酸三钙 (C_3A)

在水泥熟料中生成的铝酸钙以铝酸三钙为主, 有时还可能有七铝酸十二钙 ($C_{12}A_7$)。铝酸三钙在熟料中的潜在含量为 7%~15%, 纯 C_3A 为无色晶体, 密度为 3.00g/cm^3 , 熔化温度为 1542°C 。 C_3A 具有较大的活性, 水化速度非常快, 并且产生大量的水化热。铝酸三钙 (C_3A) 因其反射率小又被称为黑色中间相。

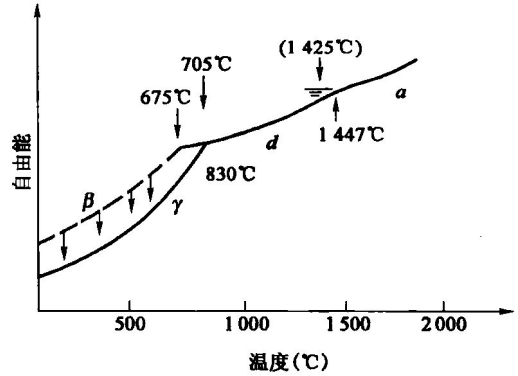


图 1-10 硅酸二钙多晶转变

C_2S 及 C_3S 的晶型及基本物理参数

表 1-4

类型	晶型	密度 (g/cm^3)	熔点 ($^\circ\text{C}$)
α - C_2S	六角形	3.27	2130
α^1 - C_2S	菱形	3.40	$1723 \rightarrow \alpha$ - C_2S
β - C_2S	单斜晶形	3.28	$940 \rightarrow \alpha^1$ - C_2S
γ - C_2S	菱形	2.97	$998 \rightarrow \alpha^1$ - C_2S
C_3S	六角形	3.22	2070

铝酸盐矿物主要是在单偏光显微镜下 C_3A 无色透明, $N=1.710$ 。在反光显微镜下, 用 1% NH_4Cl 溶液或 1% 硝酸酒精溶液侵蚀光片后, C_3A 呈暗色或灰色; 用蒸馏水侵蚀光片后, C_3A 呈蓝灰色。当水泥熟料的铝氧率大、熟料慢冷时, C_3A 晶体为四方片状或叶片状 (图 1-11); 当冷却快时, 则呈点滴状、点线状和骨骼状 (图 1-12)。



图 1-11 四方片状 C_3A

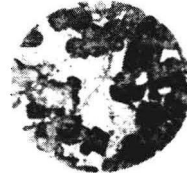


图 1-12 点滴状、骨骼状 C_3A

C_3A 具有以下结构特征:

(1) 在 C_3A 晶体结构中, 钙离子具有不规则的配位数。其中, 处于配位数为 6 的钙离子以及虽然配位数为 12, 但联系松散的钙离子, 均具有较大的活性。

(2) 在 C_3A 晶体结构中, 铝离子也具有两种配位情况, 而且四面体 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 是变了形的, 因此, 铝离子也具有较大的活性。

(3) 在 C_3A 结构中具有较大的洞穴, OH^- 离子容易进入晶格内部, 因此 C_3A 的水化速度较高。

4. 铁铝酸四钙 (C_4AF)

硅酸盐水泥熟料中反射率大的铁铝酸盐又称为白色中间相, 是一系列固溶体, 通常用 C_4AF 表示。 C_4AF 在单偏光显微镜下为棕黑色至棕红色, 多色性明显, $N_g =$ 深棕色, $N_p =$ 浅棕色, 平行消光, 二轴晶, 负光性, $2V=75^\circ$ 。图 1-13 和图 1-14 是水泥熟料中白色中间体的反