

水 泥 水 化

浙江省建材工业总公司

水 泥 水 化

主 编	潘积信		
编 写	潘积信	何兆基	
审 稿	徐先宇		
校 对	罗富勤	潘积信	何兆基

浙 江 省 建 材 工 业 局 编 司

内 容 提 要

本书系统地论述了水泥水化、凝结和硬化,分析了这一过程的机理,并在此基础上叙述了水泥的建筑性能和水泥在建筑工程上的应用。水泥的建筑性能中着重分析了影响水泥强度的因素;水泥在建筑工程上的应用中着重分析了建筑工程质量事故分析。为改善水泥性能,正确使用水泥提供了理论依据,也提高了生产实践。

本书为建材行业高中级工教育而编写,适用于水泥物检工和水泥制品工学习用。也可供水泥、水泥制品及建筑工程科技人员,建材类、建工类相应专业师生参考。

浙江省建材工业总公司

(杭州湖墅南路 149 号)

开本,787×1092 1/32 字数 132 千字

1991 年 7 月

目 录

前言.....	1
第一章 水泥的水化反应.....	4
第一节 熟料的水化反应.....	5
一、硅酸钙的水化反应	6
二、溶剂矿物的水化反应.....	12
三、早强矿物的水化反应.....	15
四、游离钙和方镁石的水化反应.....	16
第二节 水泥的水化反应	21
一、硅酸盐水泥的水化反应.....	21
二、含混合材水泥的水化反应.....	31
第三节 水化速度	40
一、水化速度的表示法.....	40
二、影响水化速度的因素.....	41
第二章 水泥的凝结和硬化	54
第一节 凝结过程	54
一、凝结过程的体系结构变化.....	55
二、水泥凝结时间.....	58
第二节 硬化过程	64
一、水泥的硬化.....	64
二、硬化过程的体积变化.....	67
三、凝结硬化机理.....	70
第三节 水泥石的结构与腐蚀	84

一、水泥石的结构·····	84
二、水泥石的腐蚀·····	93
第三章 水泥的建筑性能·····	101
第一节 施工性能·····	101
一、物理性能·····	101
二、施工性能·····	104
第二节 力学性能·····	110
一、变形性能·····	110
二、强度性能·····	122
三、影响水泥强度的因素·····	127
第三节 水泥特性·····	146
一、五大水泥特性·····	146
二、特种水泥特性·····	155
第四章 水泥的应用·····	160
第一节 水泥在建筑工程上的应用·····	160
一、施工须知·····	161
二、外加剂的应用·····	164
第二节 混凝土的结构与强度·····	167
一、混凝土的结构·····	167
二、混凝土的强度·····	174
第三节 建筑工程质量分析·····	180
一、混凝土的灌筑质量·····	181
二、现浇砼的裂缝和缺陷·····	182
三、钢混预制构件的裂缝·····	186
四、水泥地面的通病·····	191

前 言

为了提高水泥行业职工队伍素质,以适应水泥行业工人技术培训工作的需要,衢州市建材煤炭工业公司潘积信工程师、衢州市建筑设计院何兆基高级工程师编写了《水泥水化》一书。编写后经浙江大学材料系徐先宇副教授审稿,并反复修改后定稿的。这本教材适用于水泥企业技术员、物检工、水泥制品类的中、高级技术工人的培训教材,也可作为水泥工艺理论研究和教学的补充教材。

省建材工业总公司

人事教育处韦伯春

一九九一年六月二十日

序

硅酸盐水泥熟料的烧成是水泥生产过程的核心,研究烧成过程,解决烧成过程的问题,是搞好水泥生产的关键;水泥水化是水泥使用过程的核心,研究水泥的水化,有助于合理使用水泥,解决使用过程的质量问题,也有助于提高水泥质量。

水泥所以能成为一种很有价值的胶凝材料,而被广泛的应用于各类建筑中,是由于水泥具有与一定量的水调和后,能很快生成塑性胶状物质,具有粘结性,它可用来胶结砂、石等骨料,只要水泥浆能够包裹砂、石的表面,就可将砂石等骨料胶结在一起。这种胶状物质以后会逐步失去塑性,硬化成为具有相当强度的石状物体,而与其所胶结的砂、石等骨料一起变为坚固的整体。

因此,决定水泥使用价值的性质之一,就是水泥与一定量的水调和后,能很快生成塑性的胶状物质,具有粘结性能。

决定水泥使用价值的性质之二,就是这种胶状物质,以后会逐渐失去其塑性,硬化成为具有相当强度的石状物体。

上述过程,就是水泥的水化,及由于水化而带来的凝结、硬化,是一系列复杂的化学、物理化学及物理现象的总和。为了更好地合理应用水泥,充分发挥水泥的活性,按照施工和工程的要求准确地选用水泥,合理地选用配比,准确施工,就应阐明水泥硬化过程机理,以便进一步控制水泥的性能,加以利用,例如加入外加剂改变某些建筑性能就是在这些理论上实行的。这不仅提高了工程质量,也为水泥生产企业赢得信誉,一旦发生了工程质量事故,也可科学地分析原因,切实采取补救措施,防止以后类似事故的发生。研究水泥的水化,从水化

机理分析中,可以更加了解水泥的特性,从施工需要出发,改善水泥的性能,不断地提高产品的质量。因此,对水泥的水化、凝结和硬化过程的机理需有一定的了解,进而加以探讨。正确了解水泥的水化硬化的过程,无论在理论上和实践中均有极其重大的意义。

这本教材是按照物检工应知应会的要求编写的,作为物检工及水泥制品工中、高级工教育用。也可作水泥、水泥制品及建筑工程科技人员,建材类、建工类院校相应专业师生参考。也因考虑了多方面的适用性,在内容上广了一点,在难度上深了一点,使用者可根据需要选用。

本书共分四章,从水泥水化出发,也就是说水化是水泥使用的基础。叙述了凝结与硬化过程及机理,在这基础上介绍了水泥的建筑性能及在建筑工程上的应用。水泥在建筑工程上的应用,着重分析了工程质量事故,有利于水泥企业为水泥使用单位提供技术服务,也为企业解决质量纠纷提供理论依据。

本书第四章第一节由衢州市建筑设计院何兆基高工编写,其余均由衢州市建材煤炭工业公司潘积信工程师编写。本书编写过程中得到衢州市建材煤炭工业公司的支持,得到浙大材料系徐先字副教授指点,在此表示感谢。

由于编写时间较紧,水平有限,伪误之处在所难免,欢迎使用本书者,提出批评意见,以便有机会时再改正,如果本书能给你工作带来帮助,是我们最大的欣慰。

编 者

一九九一年六月

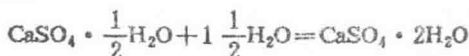
第一章 水泥的水化反应

物质遇水后将逐步由无水状态变成含水状态,这个过程称为水化过程,这种作用称为水化作用。它包含遇水化合与遇水分解两种反应,反应的生成物中都有含水的化合物存在,如:

(1)原物质不含水,与水作用后,变成含水的化合物,



(2)原物质本身含有一定量的水,与水化合后变成含水多的物质,



(3)水解反应:即加水分解的作用,



式中 aq 表示水量。

水泥水化时所进行的过程和最后的水化产物,当与大量水作用时和与少量水作用时的情况是不同的。我们平常看到的胶结性能是当其与适量水作用时表现的。当水泥与大量水振荡并不断冲淡时,熟料矿物就不断进行分解,直到最后,可以形成水泥的四种原始氧化物(CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3)的相应水化物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。这些水化物,一部分溶解于溶液中,一部分呈胶状沉淀而析出。加水量少,随加水量的不同有不同的水化反应和水化产物。研究水解与水化作用的过程时主要按两种方法进行:

(1)将水泥或熟料矿物与较大量水混合,并长期小心摇荡

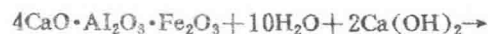
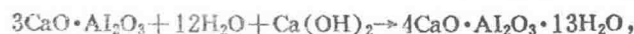
直到固相与液相处于平衡，然后研究两相的组成。这种方法，对两相中的水化产物进行分析较为容易：

(2)将水泥或熟料矿物与少量水调和(约为水泥重量的30~60%)，再用岩相分析或X光分析等方法来研究硬化产物。这种方法研究所得结果，与实际应用时的情况较为接近。

第一节 熟料的水化反应

硅酸盐水泥熟料是多矿物体系，各矿物的水化反应可能同时进行，互相影响。

主要水化反应和最终产物可近似地为：



水泥熟料的水化过程与水化产物非常复杂，不仅熟料矿物互有影响，且各种水化产物间又可能发生二次反应互相干扰不易分辨，有许多产物是结晶度极差接近于凝胶体，鉴别也非常困难。因此，通常是分别研究各水泥单矿物在不同外界条件下的水化速度，水化产物的相组成与形态，并研究该种水化产物的合成条件，从多方面比较来确定水泥水化产物的成分与性能。因此首先就须研究一下单矿物的水化反应。

硅酸盐水泥熟料通常含有硅酸三钙(C_3S)，硅酸二钙(C_2S)，铝酸三钙(C_3A)，铁铝酸四钙(C_4AF)和游离氧化钙($fCaO$)、方镁石(MgO)等矿物相，各矿物的水化速度和水化产物不尽相同，而且随条件变动所产生的变化也非常复杂，差异很大。

水泥熟料矿物水化的原因亦有不同论述，其中一种是从晶体结构方面考虑，即离子半径小的元素，电荷比较集中，电荷密度就大，它对异离子的吸引力也大，晶体结构就紧密，要破坏它的结构，或将它分解就需要较大的能量，因而它就不易与水起反应生成能构成网架结构的物质，因而不具有胶凝性，氧化钙与氧化镁水化不同即是如此。另一种从离子的配位数和距离方面去考虑，根据近代结晶化学的研究，认为可以从这些矿物的结构上去分析。如发现具有和水反应能力的矿物结构中，钙原子的氧配位数是不规则的，于是少的一侧就留下了“空洞”，水分子就容易进入，如在高温下形成的 C_3A 中 Ca^{2+} 的配位数有4、有6，所以晶体不稳定，它要吸取 OH^- 离子或水分子，使晶体配位数提高，从不稳定变为稳定状态，这也是 C_3A 会水化，且水化较快的原因之一。

一、硅酸钙的水化反应

硅酸钙在水泥熟料中的含量约占78%左右，包括 C_3S 和 $\beta-C_2S$ 。水泥石的性能在很大程度上取决于它的水化作用及其生成物的性质。

硅酸三钙(C_3S)和 β -硅酸二钙($\beta-C_2S$)在常温养护下两种硅酸盐矿物的最终水化产物可近似地认为均为水化二硅酸三钙($C_3S_2H_3$)。但前者的水化速度较后者为大，生成 $Ca(OH)_2$ 。

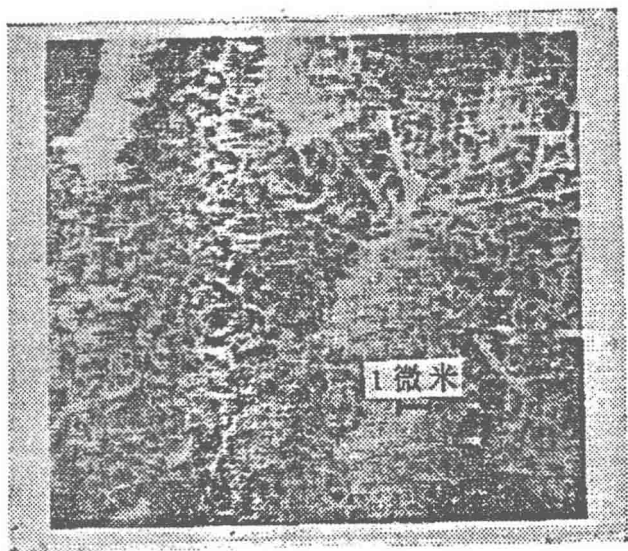


图1—1 C₃S 水化生成的水化硅酸钙

也较后者为多。图1—1为 C₃S 水化生成的水化硅酸钙电子显微照相，呈纤维状，并交织成纤维状或网状结构。图1—2为 C₂S 水化生成的水化硅酸钙。在水泥石中水化硅酸钙的结晶程度差，具有胶体的性质，因而称之为水化硅酸钙凝胶，通常称托贝莫莱石凝胶。其硅钙水的克分子比($\text{CaO}:\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)还会随着水化进展和温度而发生转变。但就总的成分而言，近似为 $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ 。水泥石的强度主要取决于水化硅酸钙。在完全水化的水泥中，水化硅酸钙约占总体积的50%，氢氧化钙约占25%。图1—3为水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶粒。



图1-2 C_2S 水化生成的水化硅酸钙

硅酸钙与水反应后析出氢氧化钙和水化硅酸钙。水化硅酸钙的钙硅比(CaO/SiO_2)与浆体的水灰比(水/灰)即 $Ca(OH)_2$ 的浓度以及温度有关。在室温下,用一定量水与硅酸钙调和时,则生成的水化产物和相同浓度的氢氧化钙溶液达到平衡。如果将达到平衡的溶液滤去,同时再加水稀释时,则原有的平衡就会破坏,使水化生成物分解。在无限量水稀释的情况下,最终的水化生成物就会分解成氢氧化钙与硅酸凝胶,在室温下对 $CaO-SiO_2-H_2O$ 系统进行的研究表明,在不同浓度

的氢氧化钙溶液中,水化硅酸钙的组成是不同的。



图1—3 水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶粒

图1—4表示不同石灰浓度与水化硅酸钙的平衡图。

图1—4纵坐标代表固相中 CaO 对 SiO_2 的克分子比,横坐标代表液相中 CaO 浓度,从曲线可见,有两个近乎垂直的线段,当石灰溶液浓度约为1~2毫克分子/升(0.05~0.11克 CaO /升)时,生成 CaO/SiO_2 比小于1的固相(即固相由水化硅

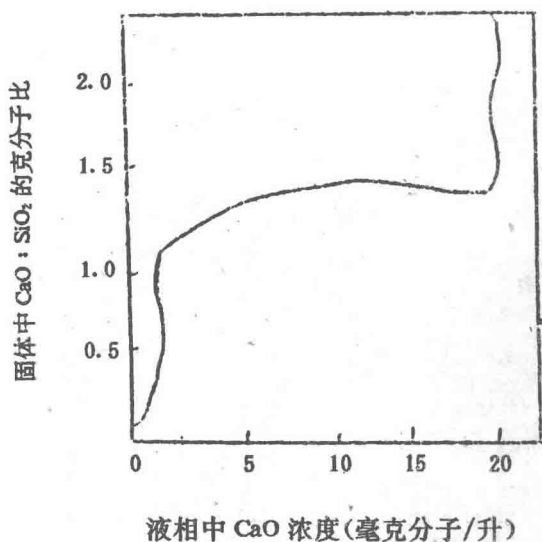


图1—4常温下(17℃)含水硅酸钙和溶液间的平衡关系

酸一钙与硅酸凝胶组成)。当溶液中氧化钙浓度再降低时,则水化硅酸一钙就会分解成氢氧化钙与硅酸凝胶。当溶液中氧化钙浓度约为2~20毫克分/升(相当于0.11~1.12克CaO/升)时生成CaO/SiO₂比为0.8~1.5的水化硅酸钙固相。在此范围内有C₄S₅·aq、CS·aq、C₆S₄·aq、C₄S₃·aq与C₃S₂·aq等相,它们的X—射线照相没有明显差别,表明这些水化硅酸钙的基本结构是相同的。它们的组成一般可以(0.8~1.5)CaO·SiO₂·(0.5~2.5)H₂O表示。这一类水化硅酸钙统称为C—S—H(I),又称为C—S—H(B)。当溶液中氧化钙浓度饱和或过饱(即CaO≥1.12克/升)时,则生成碱性更高(CaO/SiO₂比>1.5)的水化硅酸钙固相。一般认为是(1.5~2.0)CaOSiO₂(1~

4) H_2O , 这一水化硅酸钙统称为 $C-S-H(I)$ 。又称为 $C_2SH(II)$ 或 C_2SH_2 , 溶液中氧化钙达到饱和后, 固相就由 $C-S-H(I)$ 和 $Ca(OH)_2$ 所组成。资料中认为 $C-S-H(I)$ 产生的强度比 $C-S-H(II)$ 产生的强度大得多, 但一般水泥中水化时, 水泥浆体的液相中 CaO 含量总是大于 $1.12g/L$, 掺混合材的四大水泥也都是如此, 只有采取一些特殊办法, 使水泥浆体中 CaO 浓度降低, 例如, 石膏矿渣水泥和低热膨胀水泥才会产生 $C-S-H(I)$ 。 $C-S-H(I)$ 长时间以凝缩形式存在, 再晶化产生强度。

$C-S-H(I)$ 或 $C-S-H(II)$ 所含的结合水量, 由于测定方法不同, 所得结果也有所差异, 有的提出结合水的数量约比钙硅比小 0.5 左右, 因此其一般组成可粗略地用下式表示:
 $C_xSH_{x-0.5}$ 。

两个类型的水化硅酸钙的 X 射线谱相似, 在电子显微镜下, $C-S-H(II)$ 常呈纤维状薄片, 而 $C-S-H(I)$ 则呈卷箔状的折皱薄片。 $C-S-H(I)$ 的加热曲线由于它在 $800 \sim 900^\circ C$ 时重新排列成硅灰石 $\beta-CS$ 而出现一强的放热峰, 而 $C-S-H(II)$ 就没有这一热效应。

$C-S-H(I)$ 与 $C-S-H(II)$ 结晶程度极差, 接近于无定形, 水泥浆体中生成的水化硅酸钙产物的尺寸也很小, 接近于胶体范畴, 所以称之为水化硅酸钙凝胶(用 $C-S-H$ 凝胶表示), 表明它们的组成有一个连续变动的范围, 而不是固定不变的。现已证实, $C-S-H(I)$ 是一种层状构造, 水分子是可逆的吸收在层与层之间, H_2O/SiO_2 比的数值主要受外界相对湿度的影响, 常决定于浆体的水化条件与水化结束时的脱水条件, 也就是说, $C-S-H(I)$ 所含的这部分吸附水可随外

界湿度可逆地吸收和失去,相应地使晶体层间距离在垂直于层面方向上有所变化,但却不会破坏它的晶体结构。

从水化速度来看, C_3S 的最初 $\frac{1}{3}$ 的 CaO 析出极快,这相当于 $3CaO \cdot SiO_2$ 中的一克分子 CaO 。当其析出之后,加水分解速度就发生改变,这说明 C_3S 结构中第三部分 CaO 结合较不稳固,和锻烧理论中 C_3S 是由 C_2S 吸收 CaO 而生成的说法也相符。 C_3S 的水化速度较慢。

二、溶剂矿物的水化反应

铝酸三钙和铁铝酸四钙在熟料烧成时是液相溶剂。

(一)铝酸钙的水化反应:在硅酸盐水泥熟料矿物中, C_3A 也是最重要的组成之一,它对早期的凝结有重要影响,在水泥熟料的四种矿物中——铝酸三钙与水反应最迅速,放热量亦大。但在饱和石灰溶液中则减慢。它的水化产物的组成与结构受溶液中氧化钙、氧化铝离子的浓度和温度影响。

1、在无限量水中液相氧化钙的浓度小于 $0.25 \sim 0.35$ 克/升(不同的作者得出的数据略有不同)时,铝酸三钙可完全分解,此时系统中唯一稳定固相是 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$,另外是 $Ca(OH)_2$ 溶液。



2、当液相中 CaO 浓度大于 0.33 克/升时, C_3A 的水化可简略表示为: $3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$

3、当介质中石灰浓度超过 1.08 克 CaO /升,即达到饱和石灰浓度时,可形成亚稳固相 $CaO/Al_2O_3 = 4$,亦即生成 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$ 。假如液相氧化钙浓度不高时,则生成 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$ 与 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ 晶体共同析出,即能生成