

10078-01-012

P58.9

0704

30

沸石钢渣水泥的新认识

郭竞雄、张乃娴、杨华蕊、曾荣树

双
木

中国科学院地质研究所

一九八四年二月

78.9
04

沸石钢渣水泥的新认识

——郭竞雄、张乃炳、杨华森、曹荣树

(中国科学院地质研究所)

自从一九七九年十一月通过沸石钢渣水泥的鉴定之后,该种水泥已于一九八〇年三月正式投入生产。产品质量良好。其强度和性能达到国家标准 GB-1344-77 类水泥 325 号,即硬练 400 号。这种水泥是国内外首次研制成功的新水泥品种,具有一定特殊性,即耐磨度高、抗腐蚀性好。水化热低,更适用于地下工程、水下工程、公路和广场使用。因而引起了极大的注意。但是这种转炉慢冷钢渣矿物组成和水化的特征,研究得不够深入。我们对钢渣矿物中的硅酸二钙矿物进行了 X 射线粉末照相和单晶照相。然后采用化学方法测定这种单晶的化学成份,并对该水泥熟料三氧化二硅的活性,研究其活性和水化的进程,得出几点新认识。

一、单矿物的分析

首都钢铁公司转炉渣的碱度介于 2.5~4.0 之间,是一种高钙、富铝、中硅、低铁和少磷的高活性渣。这种经熔融状高温慢冷的渣,是不平衡条件下结晶的。它所含硅酸钙矿物的生成条件,不同于水泥熟料烧结相,具有较大的晶体。

I) 硅酸二钙

(1) X 衍射分析:

根据转炉钢渣矿物大小的薄片统计,将其破碎至一定的粒级。

在双目镜下挑选。首先是挑选一种无色透明，四方长柱状，其大小约为 $0.4 \times 0.1 \text{ mm}^2 \sim 1 \times 0.5 \text{ mm}^2$ 的晶体，然后分别进行了X射线粉末照相和单晶照相。所得X射线粉晶照相数据列于表1(a)中，而表1(b)为ASTM卡片的 β -硅酸二钙的X射线衍射数据。从表中的数据对比，可以看出，它们的强反射的面网间距和强度很相似。但由于本文所研究的矿物中，有微量的Fe原子置换了晶胞中部分Ca原子，进入了晶格，故导致其晶胞不仅在大小上发生变化，而且其强反射的面网间距和衍射强度，也因Fe原子的进入而发生改变。

表1 首钢转炉钢渣 β -硅酸二钙的X-衍射数据

a. 渣中 β -硅酸二钙			b. ASTM卡片(9-351) β -硅酸二钙		
I/I_0	$d\text{\AA}$	hkl	I/I_0	$d\text{\AA}$	hkl
< 1	4.901	$\bar{1}01$	10	4.902	$\bar{1}01$
< 1	3.820	012	14	4.645	002
1	3.342	020	4	3.970	$\bar{1}11$
5	3.045	112	8	3.827	012
3	2.881	120	8	3.783	111
10	2.796	$\bar{1}03$	12	3.377	020
7	2.722	200	14	3.241	$\bar{1}12$
5	2.614	103	12	3.175	021
3	2.547	210	14	3.046	112
2	2.429	113	35	2.876	120

续表 1

a. 渣中 β -二硅酸钙			b. ASTM 卡片 (9-351) β -二硅酸钙		
I/I_0	$d^\circ \text{\AA}$	hkl	I/I_0	$d^\circ \text{\AA}$	hkl
3	2391	122	20	2814	013
3	2283	023	100	2795	103
7	2186	031	90	2780	121
2	2080	114	95	2744	200
3	2030	032	40	2731	022
5	1973	222	40	2716	121
2	1889		65	2608	103
2	1802		14	2543	210
1	1699		20	2451	202
4	1630		8	2433	113
3	1606		20	2407	211
1	1577		20	2400	122
1	1546		6	2322	004
2	1523		6	2304	212
2	1481		35	2282	023
1	1443		12	2196	014

续表 1

a. 渣中 β -硅酸二钙			b. ASTM 卡片 (9-351) β -硅酸二钙		
I/I_0	$d\text{\AA}$	hkl	I/I_0	$d\text{\AA}$	hkl
3	1371		65	2.188	031
			20	2.163	212
			4	2.157	123
			12	2.130	220
			4	2.105	221
			8	2.094	114
			8	2.083	130
			20	2.048	221
			12	2.041	213
			20	2.026	032
			20	2.019	131
			35	1.983	222
			10	1.913	024

首钢转炉钢渣中 β -硅酸二钙采用外森堡单晶照相，求出晶胞参数：

$$a_0 = 5.45\text{\AA}, b_0 = 6.86\text{\AA}, c_0 = 9.26\text{\AA},$$

$$\beta = 91^\circ 56', a_0 : b_0 : c_0 = 0.7944 : 1 : 1.3498$$

ASTM卡片 β -硅酸二钙的晶胞参数：

$$a = 5.507\text{\AA}, b = 6.754\text{\AA}, c = 9.317\text{\AA},$$

$$\beta = 94^\circ 55'$$

从上列 β -硅酸二钙的晶胞参数对比中，可见各参数大体相近，但钢渣中 β -硅酸二钙的 b 轴增大， a ， c 轴变小， β 角约小三度。但根据魏森堡展开衍射图的衍射消光规律，确定该矿物的空间群也为 $C_{2h}^5 = P2_1/n$ ，均属于单斜晶系。

(2) 电子探针分析

为了进一步得知该矿物的化学组成，又对单晶体进行电子探针分析，结果如表2，由化学分析数据计算了 β -硅酸二钙的结晶化学式。

表 2 首钢钢渣中 β-硅酸二钙的电子探针分析结果

样品号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	总和
№ 1	33.962	0.549	0.131	/	/	64.597	0.014	/	99.253
№ 2	33.955	0.408	0.390	0.206	0.19	64.650	0.009	0.059	99.696
№ 3	33.707	0.616	0.266	0.217	0.287	64.464	0.077	0.054	99.689
№ 4	33.747	0.492	0.036	0.219	0.023	64.305	0.124	0.054	99.000
№ 5	33.670	0.354	0.294	0.337	/	64.366	/	0.097	99.119

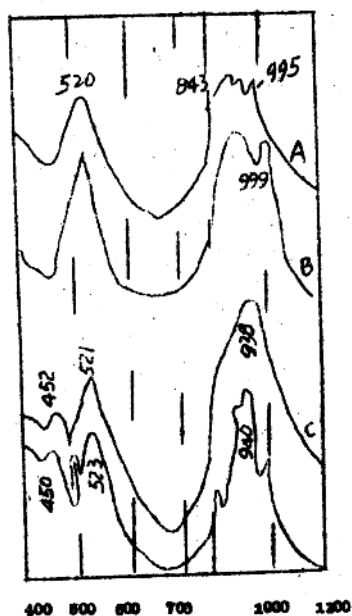
注：铁原子以亚铁计算

渣中 β -硅酸二钙的晶体化学式

- №1、 $(Ca_{2.005} Na_{0.001} Mn_{0.002})_{2.008} (Si_{0.983} Al_{0.017})_{1.000} O_4$
- №2、 $(Ca_{1.996} K_{0.002} Na_{0.001} Mg_{0.008} Fe_{0.005} Mn_{0.010})_{2.022} (Si_{0.980} Al_{0.014})_{0.994} O_4$
- №3、 $(Ca_{1.994} K_{0.002} Na_{0.004} Mg_{0.012} Fe_{0.005} Mn_{0.007})_{2.024} (Si_{0.974} Al_{0.021})_{0.995} O_4$
- №4、 $(Ca_{2.002} K_{0.002} Na_{0.007} Mg_{0.001} Fe_{0.005} Mn_{0.001})_{2.018} (Si_{0.981} Al_{0.017})_{0.998} O_4$
- №5、 $(Ca_{2.005} K_{0.004} Fe_{0.008} Mn_{0.007})_{2.024} (Si_{0.979} Al_{0.012})_{0.991} O_4$

(8) 红外光谱分析

用KBr压片法在PerKin-Elmer 577型, 红外分光光度计上记录了首钢转炉渣中 β -硅酸二钙的红外光谱图(图1a), 并与水泥熟料中的 β -硅酸二钙相对照, β -硅酸二钙的强特征吸收带很相近, 熟料中的为 999cm^{-1} , 渣中的是 995cm^{-1} , 向高频方向略有移动。 520cm^{-1} 的吸收带基本相同, 而渣中的 843cm^{-1} 吸收带较明显。该矿物的红外光谱图说明属于 β -硅酸二钙, 只是由于少量铁等的进入, 引起了吸收带的变动。



- A. 渣中 β -一硅酸钙
- B. 标准 β -一硅酸钙
- C. 渣中硅酸三钙
- D. 标准硅酸三钙

图 1 硅酸钙红外光谱图

II) 硅酸三钙

1. X衍射分析

在双目镜下,挑选浅黄褐色的晶体,数量较少,晶体较大,大者可达 $1 \times 1.5 \text{ mm}^2$ 。晶形呈带锥的六方柱体,拍摄了X射线粉末照相。数据列于表2(a) ASTM卡片(11-593)数据为表2(b)可以看出,它们的强反射的面网间距和强度相似,但亦有一定的差异,可能是由于有少量的Al原子代替Si,较多的铁、锰等原子进入晶格。替换部分钙原子,引起晶格的变化。硅酸三钙的晶体结构较为复杂。有数种变种。通过外森堡单晶照相确定该矿物的晶胞参数为 $a_0 = 7.22 \text{ \AA}$, $c_0 = 25.09 \text{ \AA}$, 与卡片(11-593)的硅酸三钙矿物数据 $a_0 = 7.0 \text{ \AA}$, $c_0 = 25.0 \text{ \AA}$ 甚为接近。

2. 电子探针分析

硅酸三钙的晶体变种多。因此,我们又对几个晶体,做了10来个电子探针分析结果,所得结果列于表4,并计算了渣中硅酸三钙的结晶化学式。从表中可以看出,渣中硅酸三钙含有铝,最低为0.440,最高为0.855,七个样品平均为0.69,这些铝替代硅,而且含有较多的铁和锰,还有少量镁,替代钙。

表 3 渣中硅酸三钙的 X—衍射数据

渣中硅酸三钙			ASTM 卡片 (11—593) 硅酸三钙		
I/I ₀	dÅ	hkl	I/I ₀	dÅ	hkl
1	3850	015	30	386	015
1	3520	110	10	352	110
1	3351	113	20	333	113
9	3038	021	20	314	—
2	2903	202	80	302	021
10	2763	009	60	2959	202
7	2622	205	20	2880	—
3	2430	1.0.10	10	2304	—
3	2315	027	100	2764	009
5	2181	208	90	2739	024
4	2137	119	30	2682	116
3	1945	0.2.10	90	2592	205
2	1821	306	30	2436	1.0.10
9	1768	220	60	2313	027
2	1631	0.2.13	90	2178	208

续表3

渣中硅酸三钙			ASTM 卡片 (11-593) 硅酸三钙		
I/I ₀	dA	hkl	I/I ₀	dA	hkl
			60	2.172	119
1	1559	2.0.14	10	2089	125
6	1490	229	10	2060	0.0.12
3	1457		10	2028	300
1	1425		50	1973	303
1	1389		50	1928	0.2.10
1	1372		50	1831	306
1	1324		50	1819	2.0.11
1	1285		20	1799	1.1.12
2	1226		90	1761	220
2	1194		20	1689	2.1.10
3	1156		20	164	0.0.15
2	1138		80	1623	0.2.13
2	1124		60	1537	2.0.14
1	1094		20	1522	401.042

续表 3

渣中硅酸三钙			ASTM 卡片 (11-593) 硅酸三钙		
I/I ₀	dÅ	hkl	I/I ₀	dÅ	hkl
1	1065		90	1485	229
1	1060		60DD	1457	
1	09698		20	1425	
2	09528		20	1402	
2	08663		30	1386	
			20B	1370	
			10B	1347	
			10B	1319	
			10	1307	

表4 透中硅酸三钙的电子探针分析结果

样品号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	总和
№1	254.98	0.799	1.340	1.552	0.352	62.731	/	/	99.272
№2	254.08	0.855	1.354	1.845	0.476	70.166	0.085	0.034	
№3	252.38	0.440	1.643	1.743	0.121	70.377	/	/	
№4	255.54	0.730	1.164	1.449	0.529	69.594	0.108	/	
№5	254.04	0.607	1.658	1.411	0.246	70.059	0.097	/	99.742
№6	253.70	0.759	1.513	1.355	0.393	70.059	/	/	99.448
№7	253.13	0.449	1.521	1.616	0.130	69.992	0.015	0.062	

结晶化学式

- №1. $(Ca_{2.871} Mg_{0.020} Fe_{0.050} Mn_{0.044})_{2.935}$
 $(Si_{0.980} Al_{0.036})_{1.016}O_5$
- №2. $(Ca_{2.869} K_{0.002} Na_{0.006} Mg_{0.027} Fe_{0.059}$
 $Mn_{0.044})_{3.007}(Si_{0.970} Al_{0.038})_{1.008}O_5$
- №3. $(Ca_{2.907} Mg_{0.007} Fe_{0.056} Mn_{0.054})_{3.024}$
 $(Si_{0.973} Al_{0.020})_{0.993}O_5$
- №4. $(Ca_{2.861} Na_{0.008} Mg_{0.030} Fe_{0.046} Mn_{0.048})_{2.993}$
 $(Si_{0.981} Al_{0.033})_{1.014}O_5$
- №5. $(Ca_{2.880} Na_{0.007} Mg_{0.015} Fe_{0.045} Mn_{0.054})_{3.01}$
 $(Si_{0.977} Al_{0.033})_{1.010}O_5$
- №6. $(Ca_{2.883} Mg_{0.0225} Fe_{0.043} Mn_{0.049})_{2.998}$
 $(Si_{0.975} Al_{0.034})_{1.009}O_5$
- №7. $(Ca_{2.900} K_{0.004} Na_{0.001} Mg_{0.007} Fe_{0.052}$
 $Mn_{0.050})_{3.014}(Si_{0.979} Al_{0.020})_{0.999}O_5$

(3) 红外光谱分析

从渣中硅酸三钙的红外光谱分析的结果(图1C)与熟料中的硅酸三钙的红外光谱(图1D)相对比,可见它们的特征吸收带完全一致,只是有些波动,渣中硅酸三钙的特征吸收带分别为 938 cm^{-1} 。

52.5 Ca^{-1} 和 4.52 Ca^{-1} ，而活性硅酸三钙分别为 94.0 Ca^{-1} 、 52.5 Ca^{-1} 和 4.50 Ca^{-1} 。

二、三甲基硅烷化方法的应用

lentz方法的基本原理是在酸的作用下，使硅酸盐变为硅酸，然后迅速地与三甲基硅烷试剂反应，生成稳定的三甲基硅烷衍生物，从固相品气—液色谱进行分离，并配合质谱以鉴定，确定硅的聚合状态和数量，可以用来研究水泥水化的过程。

I. 活性硅的数量和聚合状态的对比

本试验选用425#水泥熟料，首钢转炉慢冷钢渣和低熟料沸石制水泥，这三个样品都不经水化，直接用原样进行三甲基硅烷化法，测定硅的衍生物，所得色谱结果列于表5，从表中可见：

(表5见下页)

(1) 低分子量的硅衍生物以水泥熟料最多，(即LMW% = 10.35%)，钢渣次之(61.5594%)，低熟料沸石钢渣次之(17.7621%)，而高聚物占82.2378%，是三个样品中最高的，是由于掺沸石的结果，而纯斜发沸石在硅烷化处理后，高聚物含量可達活性硅的90%以上。它们的活性与低聚部份含量成正比，高聚部份多，活性大。

表 5 三样品的色谱结果

类别	425 # 水泥熟料		低热硅酸盐水泥		转炉钢渣	
	SiO ₂ G/G	% in LMW	SiO ₂ G/G	% in LMW	SiO ₂ G/G	% in LMW
1Q	9.63125E-2	62.3906	3.34796E-2	69.3483	5.26292E-2	48.8299
2Q	3.14851E-2	20.3953	8.5664E-3	17.742	1.84408E-2	17.1096
3Q	1.62608E-2	10.5336	4.16848E-3	8.65441	1.78398E-2	15.8561
4Q	9.2143E-3	5.9671	2.06402E-3	4.27532	1.45823E-2	13.5296
5Q	5.4034E-3	3.50153E-2			5.4479E-3	5.05461E-2
6Q	2.04615E-3	0.677691			1.30246E-3	1.20844
7Q					4.65166E-4	0.431586
8Q					5.16221E-4	0.478255
数据% 0	0		0.103		2.70013E-3	2.5052
1375	73.335		17.7621		0.0078	
HM 1375	26.666		33.3333		61.6594	
					33.3405	

注: E为×10⁻³ LMW为分子流总和; HM为高聚物