

水泥与混凝土译文

汇编

(基础研究)

18

建材研究院水泥所情报组

1980.5

目 录

1.) 对 ¹⁰ 水泥和混凝土化学活化	1 页
2.) 用超声波加速耐火混凝土的凝结	10 页
3.) 用微波方法加速混凝土硬化的研究	15 页
4.) $B-Ca_2SiO_4$ 的假性定性的理论及时几种 贝利特变体的研究	33 页
5.) 波特兰水泥熟料中硫酸盐的研究	54 页
6.) 熟料与水泥的显微分析	84 页
7.) 沸石凝灰岩— $CaO-H_2O$ 系统中升温时的反应 动力学与机理	98 页
8.) 沸石的应用——资源及其利用	109 页
9.) “陶瓷纸”在回转窑窑衬中的应用能降低热耗和 砖耗	123 页
10.) 水泥原料对燃料消耗的影响	127 页

对水泥和混凝土化学活化 的几点看法

工学博士 M. M. CB/266

水泥工业面临的迫切问题，是要解决高标号（600~800号）和快硬水泥的生产，借以缩短湿热养护的时间和降低其参数，或根本不必采用湿热处理。虽然许多人已进行了大量研究并已见诸报导（1~7），但对水泥、混凝土和砂浆硬化的激发，仍需进行更广泛的分析。分析将表明，还有很大潜力可用于为生产特快硬水泥开辟新的途径。

下节将就采用多机能无机活化剂以激发混凝土的硬化活性和改善普通熟料性能的途径予以探讨。

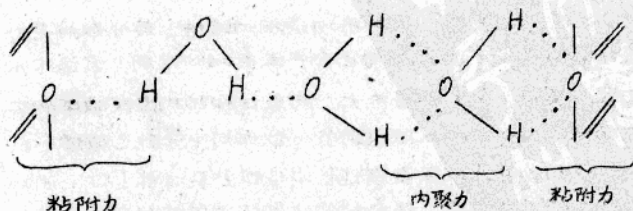
采用活化剂激发拌和水的途径

如所周知，在介质中引入电解质会对包括胶结料在内的分散系统产生特殊的动力学作用。溶液中离子周围的电场强度达到 $10^6 \sim 10^8$ 伏/厘米，便会影响液相的结晶。若分散相是处于高度分散状态时，其界面场也会产生类似的作用。常温下水的结构较为稀疏，因而密度不大，而当该种结构遭到破坏时密度会逐而升高，从而会在胶凝物质分散作用中导致已破坏的氢键浓度的增加，并使水在凝聚过程中变得更具活性（8）。因此水的结构的破坏或调查，将会对硬化系统的结构形成给予重大的影响。

这样说来，水应当被视为一种特殊的基体，它的结构将会对水泥石的初期结构产生重要影响。的确，正如文献（9）所证

明，在溶液中掺入极其微量的离子，还会改变已被稀释的含水分散系统的弹性模量。电解质和新生成物界而场会减小介电常数 and 质子迁移率，以及弹性模量，从而影响水泥石的结构形成过程及其性能。这就可以断言，水化性能好的盐类其正负离子作用于水之后，作为基体水的性质便会发生变化，并且系统中的固相会在凝结过程中被覆一层较为緻密的壳膜而成为水泥石的初期骨架。显然，这种现象应视为《水化》中塑作用。由于氢键破裂引起水结构的破坏，还会增加与固相表面接触点的数量，从而提高粘附性。

改变水的结构就能保证喷射混凝土的性能，其中最重要的性能就是凝结快和强度发挥快，即 10 小时可达 150 公斤/厘米²。如所周知，在这期间的水化程度并不高，和水 2 小时掺与水化的水泥不超过 1%。可见，喷射混凝土的快硬原因必另有所在。在这种情况下，凝结后的即时强度是取决于水膜（溶化层）的内聚性能，是这种水膜把固相粒子分隔开，并同时又将其粘结（联结）在一起，粘结的模式图（9）如下：



粘附结点比内聚结点牢，这是因为它既利用了被表面原子极化的氢键，也利用了给予受氢体的强力结合键（可达 50 千卡/克分子）的结合力 [10]。此外，溶液中的离子也会给予该

种结点间的粘层以有力的影响。固体粒子界石场的作用所及，可达 $1000 \text{ \AA}^*$ 即基本上超越了粘结水膜的正个厚度。当界石层中的溶液结构近似于水化物的晶体结构，并可视为含有准固体组分的物相时，则固相界石场与溶液中离子的共同作用，将会使粘附的水膜处于特殊的状态下。水泥净浆（混凝土）中的固相浓度很高，但溶液中的离子浓度却因为胶结料的溶解而变得很低。因此，必须再补充以离子，以使固体粒子间的水膜结构转入《冬眠》状态，而且这种水膜间层应当具有准固相的性能，其正负离子能很好地参与水化且两者间还有近似的几何与化学特性的盐类，可能成为导致水膜间层（在固相界石场的作用下已大大结构化）进入在固体《冬眠》状态的物质。这样，固相界石场和电解质中离子的作用就会一致起来，借以制得由于水膜的《冬眠》而得以硬化的喷射水泥系统，氯化钠 [11] 和硫化物就有这种作用，若上述两种作用不相一致时，就会出现稀释或缓硬现象。喷射水泥浆在《冬眠》层作用下硬化时，按照 Мущенко-Сухомин 的解释，喷射浆体所取得的结构已达到完全水化的程度，通常，这种结构都是在电解质浓度很高（约 1.5 克分子/升 ）的情况下形成的，但在固相界石场的作用下，浓度很低时即可形成。

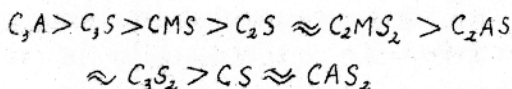
因此，在水泥和混凝土的拌和过程中掺入少量由碱金属和某些碱土金属元素构成的离子化硫化物与氧化物就会提高加速硬化和强化水泥石的效果。

局部提高离子浓度的途径

对硅酸盐和铝酸盐而言，化合物的电离度是随着 Si-O

~ 4 ~

和 $Al-O$ ($Al_2O_3-51\%$, $SiO_2-37\%$) 电离度的差异而变化, 这会导致铝酸盐电离度的提高 ($CaO \cdot SiO_2-65\%$, $CaO \cdot Al_2O_3-71\%$)。提高化合物的碱度, 并相应地增加表徵结构特点的配位数, 也会提高化合物的电离程度。例如, CS 的电离度为 65% , $C_2S-69\%$, 而 C_3S 则应更高一些。因此, 熟料和矿渣中铝酸盐和硅酸盐的电离度排列如下:



有鉴于此, 各种物相的水化速度将遵循这一序列而为: C_3A 与 C_3S 很剧烈, C_2S 相当慢, CS 在常温下不同水反应, 需要热力活化。虽然波动体矿渣的活性比相应矿物为高, 这种序列对它们来说则具有独特的意义。

因为对 CMS 、 C_2S 和 C_2MS_2 型化合物而言, 水分子的极性不足于破坏其 $-O-Si-O-Ca-O-$ 键, 因此在水化过程中提高拌合水中的 H_3O^+ 质子浓度, 应能强化水化反应, 加速水泥石的硬化。因而提高质子浓度就会促进硬化。这种活化剂 ($0.5 \sim 1\%$) 既可在配制熟料时掺用, 亦可直接在配制混凝土时掺用。通过掺用氧化剂, 就能提高溶液中 H_3O^+ 质子的浓度和质子的过移能力 [12]。

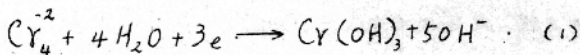
加强拌和液的酸、碱性的途径

在硅酸盐结构中存在着一 $Si-O-Si-$ 和 $Si-O-Me$

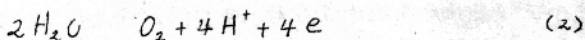
-O-Si 两种化学键,这就有可能通过加强拌和剂的酸性抑或碱性以达到激发活性的目的。同时结合硅酸盐的排列顺序和碱度的变化,未选用酸性或碱性的激发作用会更为有效。提高 OH^- 离子的浓度(掺用电解质),可用于激发矿渣(碱性矿渣水泥)的活性,想必也会促进用酸性或弱碱性矿渣配制的矿渣水泥的硬化。强还原剂(例如硫化物)将会提高介质的碱度,从而激发酸性矿渣的活性。实验也证明了这些化合物是全激发酸性矿渣的活性的。因此,利用由于阴离子而产生水解的盐类和还原剂,便能为用酸性矿渣生产矿渣水泥开辟广阔的前景。

下面将探讨氧化剂和还原剂对胶凝物质系统的影响。同时,还应考虑到掺用氧化剂或还原剂作电解质,将会对水的结构和分散系统的性能(即水同层性能的冲型和凝结时物质聚集的起始密度)产生影响。

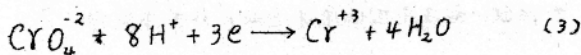
当采用含氧化剂的活性拌和剂,如铬酸盐溶液拌和水泥时,会出现下述反应:



水的氧化可以提供电子:



显然,通过在碱性介质中质子参与水泥硅酸盐材料表面质子化反应便会产生电子的。通常,对铬酸盐来说,下述的反应是有代表性的:



鉴于水泥矿物晶体表面(表面鳞状裂纹), 各种缺陷产生的自由电子或孔穴)具有提供或接受电子的能力, 因此, 不能排除胶凝物质的粒子表面也会提供电子的可能性。文献〔13〕中所阐明的那种水分子与半导体氧化物之间形成的《强力》键, 也有可能扩大到胶凝材料系统中。

介质被局 p 酸化和硅酸盐水泥相中结合键的质子化被加剧, 均能提高胶凝物质的水化程度, 而当水泥系统中出现(1)和(2)式的反应时, 这会成为激发活性的原因之一。此外, 添加铬酸盐还会影响水的结构和胶凝物质在诱导(稀释)期和凝结(水泥石密实化)期的性能, 甚至导致多水相的形成。掺用铬酸盐会增加早期结合水的含量, 这就有助于说明这个现象。铬和铝相似, 会参与含铬的水化硫铝酸盐的形成反应。因为铬係 d 层元素并具有 d 层电子*, 可间隙到水化硫铝酸盐结构中去, 加强水化硫铝酸盐中结合键的共价性, 提高该矿物相的胶结性和耐久性。

虽然对胶凝材料分散系统中氧化过程的模式暂不甚了解, 但有一点是很清楚的, 即在胶凝物质系统中存在着获得或失去电子的过程, 这是具有重大意义的。

氧化剂对胶凝物质的活化, 可使水泥石和混凝土的一天强度提高 $1 \sim 1.5$ 倍〔14〕, 28天强度提高30%和以上。关于在胶凝物质系统中存在着电子交换反应的论题, 已得到了金属粉末和半导体化合物对硬化作用的影响这一事实的证实, 后者的表面能够失去或获得电子。正如我们所证实, 某

~~~~~

\* 係 $d$ -电子壳层低度未饱和且处于高能阶状态。



些会失去电子的金属和半导体氧化物，以及  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ，会抑制硬化。非可溶性物质具有自由 ( $d-d$ - $p$  层金属  $\text{Cu}$  和  $\text{Zn}$ ) 或未被激发 (半导体的和共价氧化物  $\text{BeO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  和  $\text{CdS}$ ) 的电子，可用作电子释放物质。

电子释放物质的抑制作用可能与硅酸盐表面上已确定的中心被毒化，从而妨碍水化有关。认为水化物的形成与  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$  结合键的质子化有关，这是对上述现象的另一种解释 [15]。  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子的浓度，取决于水的分解程度 (该浓度较低)。若向胶凝物质中引入金属粉末之类的能够强力束缚质子的物质时，则基本反应过程将受到阻碍，而质子与电子释放体之间的相互作用则将抵消质子的活性。由此可见， $d$ -层金属显然是一种良好的电子释放体 ( $d_{10}$  型金属)。因此，若向系统中引入能很好地接收电子的物质 (或氧化物) 时，则不论其溶解度如何，外掺物质的表面能够攫取《自由》电子而促成胶凝物质的凝聚 (硬化)，而外掺的电子释放物质则会阻碍胶凝物质的凝聚。

此外，还可通过外掺氧化剂和还原剂的方法来利用氧化—还原反应。正如我们的试验结果所表明，通过在胶体分散状态下的氧化—还原反应析出硫，便可获得很强的稀释效应。在混凝土拌合物中掺入硫代硫酸盐和铬酸盐可把水灰比降低 25~30%，把一天强度提高 1~15 倍。把这两种化合物结合起来使用，便会影响凝结过程中的结构和水泥石中水泥颗粒和砂粒的初步聚集条件。

### 胶凝物质水化反应的激发

下面再探讨一下另一种活化途径，即胶凝物质系统中水

化反应的激发作用。这时，必须考虑到水泥硬化时水化物的形成作用，不掺用激发剂时也有自行激发的性质。具有剩余自由能和大界活性中心的胶凝物质表面（表面原子配位低，破裂的表面能，表面上的点状缺陷与位错导致的较高活性）可以看作是能发挥具有激发性的《半个原子团》的作用。此外，所析出的水化热通过热力活化作用会加速水化过程。水化物形成的动力学曲线上出现乙字形变化，是与反应过程中的自行活化有关（活性中心、水化热的自行活化）。

至于胶凝物质系统中的激发作用，应当指出水化物形成反应可能产生激发作用。这种酸—碱激发既可能在溶液中进行，也可能在颗粒表面上产生。

因此，胶凝物质系统中的激发特点，则为参与反应的某一物质的表面具有激发性，从而激发了表面局部化学反应（ $T + H_2O$ ）。对水泥和混凝土硬化反应的激发作用是很有前途的。如所周知，离子激发剂是按照酸碱激发原理，能够促进水化反应。因此，以粉末状掺用的可溶性低的化合物，就能在胶凝物质系统中发挥激发剂的作用。我们发现，在硬化的净浆中掺入酸性程度高的强离子不溶性盐和化合物（ $np < 10^{-9}$ ），如钡、钾、镁、铁和铝盐时，既可提高早期，也可提高后期强度达 30~60%，但若掺入性质不同的可溶性低的这一类物质（系共价性物质，并含有酸性低的元素）时，便会阻止水化与硬化。

提高拌和水中  $H_3O^+$  或  $OH^-$  离子的浓度，便能在水泥系统中获得酸—碱激发的效果。根据文献资料可见，通过在拌和水中掺入酸以提高氢离子浓度的方法，并不能达到提高水泥活性的目的。这就使我们想到水泥和混凝土活化时产生

的特殊酸性激发。除离子激发剂外，还利用电子激发剂。对水泥系统中存在的电子移动现象的确定，使人们想到正确的选用电子激发剂是有效的。看来，在这方面广泛地探索促硬剂是符合这一目的要求的。

多机能无机活化剂既可在水泥粉磨（活化水泥）时，也可在其使用（促进混凝土硬化）时掺用。这种多机能无机活化—改性剂的作用，应与水泥的特点相结合。鉴于早期强度在很大程度上与硫酸盐水化物的形成有关，因此，水泥中硫酸盐的含量对激发剂的激发效果产生很大的影响。

由此可见，对胶凝物质分散体在凝聚过程中的细微现象加以分析，便能对水泥生产或使用时的活化方法拟定出新的途径，并可借助较为简便的措施利用现行工艺和由《普通》熟料生产出快硬、高强并兼有防潮性能的水泥来。

王家治译自《УченТ》1979 №4

## 用超声波加速耐火混凝土的凝结

法国陶瓷协会耐火材料

处主任 H. LE DOUSSAL

### 1. 引言

耐火混凝土构件生产商为了能在降低成本的同时，最大限度地提高制造过程的经济效果和尽快的满足用户的要求，已在尽力开展最大限度地缩短混凝土凝结时间的工作。

的确，高铝耐火混凝土的硬化时间相对来说比较长，有的竟达 10 小时之久。因此，不可能用减少模板的数目以取得较好的经济效果，因为模板需要有大笔的投资。

正如一些试验所证明，使用适当的方法（化学外加剂、加热等），就有可能使混凝土的凝结时间缩短至 2~3 小时。

在混凝土受热过程中，当温度成为矾土水泥硬化的重要因素时，超声波的应用应能加速矾土水泥的水化反应，从而促进其凝结速度。这就是我们想证实的，并已在法国陶瓷协会中所取得的一些试验结果。

### 2. 试验

#### 2.1 试验设备

试验是在内部容积为  $1.60 \times 1.40 \times 1.40 \text{ m}$  的超高频干燥箱中进行的。干燥箱内装有 4 个 1 KW 的磁控管，可以提

供 4 KW 的总功率。

磁控段的运转时间可用 0.5 KW 的定时装置控制，可调范围为 0.5 ~ 4 KW。

## 2.2 试验程序

在用漏斗流号方法（自然法）确定用水量之后，就开始搅拌，并将拌合物浇注在  $330 \times 220 \times 110$  mm 的模板中。浇注后，混凝土先在频率为  $50 \text{ Hz}$ 、振幅为  $0.75 \text{ mm}$  的振动台上振动 1 分钟。

接着用塑料板把模板盖好，放到 H.F 干燥箱中。在混凝土凝结时，混凝土试件中心位置的镍铬—镍铬合金热电偶的热（转）矩，可根据温度的发展而变化。

## 3. 结果

试验是用耐火粘土和 SECAR 250 号水泥配制的混凝土进行的，常用于大型预制构件中。（结果见表）

表 1

| 试验编号                                | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 水分 %                                | 5.5  | 5.5  | 5.5  | 6.0  | 6.0  | 5.5  | 5.75 | 5.75 | 5.75 |
| 使用能号                                | —    | 1200 | 600  | —    | 360  | 360  | —    | 360  | 240  |
| 初凝温度 $^{\circ}\text{C}$             | 32   | 74   | 66   | 26   | 48   | 40   | 28   | 48   | 40   |
| 最高温度                                | 45   | 86   | 79   | 38   | 62   | 56   | 46   | 61   | 50   |
| 凝结时间                                | 90   | 30   | 40   | 120  | 40   | 30   | 120  | 40   | 60   |
| 表面密度                                | 2.05 | 2.01 | 2.08 | 2.26 | 2.16 | 2.28 | 2.29 | 2.15 | 2.28 |
| 14 天后的抗压强度 $\text{KGF}/\text{cm}^2$ | 500  | 250  | 350  | 1330 | 615  | 1380 | 1290 | 970  | 1350 |

~ 12 ~

- a. 根据混凝土内 $\rho$ 的温升记录来测定其凝结时间;
- b. 在环境温度下测定14天时的密度和抗压强度。

### 3.1 凝结试验

用未经加热而进行的1号试验, 与用于鉴定微波加热方法作用的2号和3号试验进行了比较。

将干燥箱的最大功率使用5分钟后, 再用其一半的功率。所用的能量分别为1200千焦耳(2号试验)和600千焦耳(3号试验)。

当进行2号试验的试件中心温度达到 $74^{\circ}\text{C}$ 时, 3号试验的试件中心温度则是 $66^{\circ}\text{C}$ 。置于离模板10mm处的热电偶指示, 与构件中心相比较, 温差为 $3^{\circ}\text{C}$ 。

从这些初步试验结果中可以明显看出, 超声波可以用均匀方法快速加热潮湿混凝土的构件。

但是, 应该注意温度在两次试验( $86$ 和 $79^{\circ}\text{C}$ )过程中所达到的最高点。尽管这一温度可以促进混凝土的硬化, 但也会引起混凝土产生裂缝和严重收缩, 从而影响到制件的质量。

因此, 在试验过程中先供给混凝土以半输出功率(或是360千焦耳的能量)达3分钟后, 再减少其能量。

以后的试验是用含6%水分拌和的混凝土进行的。

在环境温度中不经加热而进行的4号试验, 凝结时间为2小时。

而5号试验中的混凝土, 在用360千焦耳加热到 $48^{\circ}\text{C}$ 以后, 40分钟即凝结, 比不加热的混凝土快2倍。



把同样的能量供给含水分 5.5% 拌和的混凝土 (6 号试验) 时, 其凝结时间是 30 分钟。

这些结果又为含水分 5.75% 的试验 (第 7、8、9 号试验) 所证实, 试验已取得成功。

### 3.2 力学强度试验

1、2 和 3 号试验是把混凝土用 5.5% 的水分拌和的, 这种用水量不利于取得密实的混凝土, 使混凝土的力学强度相对降低了 ( $R = 500 \text{ Kg f/m}^2$ )。在进行 2 号和 3 号试验时, 过渡的加热有降低强度 250 和  $300 \text{ Kg f/m}^2$  的作用。

但是, 对含水 6% 的混凝土而言, 却明显地提高了在周围温度下拌和的混凝土的力学强度 (试验 5)。相反, 在做 6 号试验时, 混凝土的力学强度与 5 号相比, 却降低了一半。

然而用含水分 5.75% 取得成功的 7、8、9 号试验, 其结果非常好, 尤其是第 9 号试验, 尽管凝结时间缩短了一半, 但混凝土却保持了与在环境温度下拌和的混凝土相近的强度。

另一方面, 在最高温度刚一超过  $50^\circ\text{C}$ , 例如在 8 号试验中温度达到  $61^\circ\text{C}$  时, 就可以直接观察到损害很厉害的力学强度 ( $970 \text{ Kg f/m}^2$  而不是  $1390 \text{ Kg f/m}^2$ )。

## 4. 结 论

用超声波加热耐火混凝土, 可以加速其中较重要组分的凝结 (比在常温下拌和混凝土的凝结时间快 2~3 倍)。但

~ 14 ~

是，为了使这种混凝土与在环境温度下凝结的混凝土保持相同的力学强度，其加热温度不应超过  $55^{\circ}\text{C}$ 。

另一方面，应该注意这种混凝土对操作条件（拌和水的比例、空气的温度和相对湿度）变化是敏感的。为了使混凝土的性能（表面密度、力学强度）起码要与未经处理的混凝土相同，有必要通过超高频使其适应加热条件。

尽管购买超高频干燥箱费用较大，因而会成为开展这项工作的障碍，但却可使大型构件得以连续处理，从而得到较大的收益。

王海风译自法文期刊

《 L'industrie céramique 》

No. 724 1/79.

## 用微波方法加速混凝土硬化的研究

### 一. 引言

微波加热处理, 可加速各种混凝土的硬化。可使两小时的试体强度达到在寻常条件下 28 天强度的 50%。

众所周知, 混凝土的硬化是和水泥的水化反应密切相关的, 并可透过供给热量来加速水化, 其工艺方法主要是对硬化初期的混凝土予以加热处理。

在大多数情况下, 是通过外加条件, 例如通过辐射、对流传导等通常的物理过程将热传与制品的, 而这将在制品内部引起热力梯度, 从而可能产生以后会导致永久变形乃至裂缝的应力。

微波会改变材质内部的热能, 同时所引起的温度上升几乎是分配均匀的, 从原则上讲应可能避免产生会引起永久变形乃至裂缝的应力。

### 二. 研究目的

人们知道, 微波常被食品工业用于各种食品的液化, 加热或烧煮。因为游离水分子在超高频电磁场里剧烈搅拌时, 会导致流动物质的受热。很多食品都会含大量水, 因而可以用此方法加热。混凝土也是含水的物质, 理论上讲, 可以用这种方法加热, 借以加快硬化反应。

### 三. 研究程序

研究内容包括以下 A、B、C 三个程序。