

第七届国际水泥化学会议 论文专题简介

**建材部建材研究院水泥所
建材部技术情报标准研究所
1980年9月**

目 录

一、前 言	(1)
二、原料、燃料和生产过程对熟料结构和性能的影响(专题一)	
.....冯修吉	(1)
三、纯波特兰水泥的水化(专题二).....	公诚 (10)
四、矿渣结构和矿渣水泥的水化(专题三).....	王汉 (31)
五、火山灰和粉煤灰的结构、火山灰水泥与粉煤灰水泥的水化(专题四).....	罗寿荪 (37)
六、特种水泥(专题五).....	薛君环 (41)
七、水泥净浆流变、力学性能与结构的演变(专题六)	
.....黄蕴元 吴中伟	(46)
八、混凝土、砂浆中水泥与集料间的界面反应(专题七)	
.....唐明述	(59)
附录: 论文题目	水泥所情报组 (64)

一、前 言

国际水泥化学会议是当代水泥科学技术最大型的国际会议。历届会议均能较全面地反映当时水泥科技的先进水平和发展趋势,因此深得各国水泥界的重视,这次(第七届)会议由法国主办,于今年6月30日在巴黎开幕,7月4日闭幕。出席代表800人,来自55个国家。已编成论文集三巨册,包括综合报告20篇(第一册);论文261篇(第二、三册);尚有会议发言、讨论、版报和补充论文印成第四册,预计1981年初出版。

这是我国第一次参加国际水泥化学会议。中国硅酸盐学会在国家科委和建材部的领导下,组成8人代表团,提交论文9篇,书面讨论4篇。参加会议的工作报告已由硅酸盐学会印发并摘要在硅酸盐学报上刊登。兹将会议七个专题的主要内容简介于后,并将三本论文集的论文题目译印成附录。

二、原料、燃料和生产过程对熟料结构和性能的影响(专题一)

历届国际水泥化学会议,都有关于水泥熟料的文章,本届会议共有综合报告4篇,论文56篇,探讨原料燃料及制造工艺对于熟料的结构与性质的影响,研究一些化学反应的规律与机理及熟料晶相的特征,并以理论指导生产实际。比较突出的是十分重视研究熟料的化学动力学,借助这些基础理论,提高生产效率。报告和论文探讨的学术问题很多,现择要介绍如下:

(I)反应性和易烧性的概念

生料的反应性和易烧性是重要的两种概念。反应性是指在某一温度下,生料起反应的速率或一系列的反应。易烧性是在烧成工艺中的某一时间及温度,生料传质或正在传质的数量。这种定义对于比较不同石灰饱和的生料的易烧性是特别有用的。

(II)在煅烧过程表示物料的CaO

1. 碳酸钙的分解度 φ ,在400~1000℃,生料中碳酸钙的分解度,用下式表示:

$$\varphi = 1 - \frac{\text{CO}_2'}{\text{CO}_2} \quad (1)$$

式中: CO_2' ——灼烧后物料的二氧化碳;

CO_2 ——原生料的二氧化碳。

2. 700~1450℃游离CaO表示为:

CaO_f ——烧灼基的游离CaO,质量%;

F_{CaO_f} —— CaO_f 与总CaO的比例,即: $F_{\text{CaO}_f} = \text{CaO}_f / \text{CaO}_t$ 。

3. 400~1450℃生料的烧成度(burning degree)a表示如下式:

$$\alpha = 1 - \frac{1.27\text{CO}_2' + 0.70\text{SO}_3' + \text{CaO}_f}{\text{CaOf}} \quad (2)$$

当 $\text{SO}_3 \leq \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 时, $0.70\text{SO}_3'$ 可省略。

(III) 生料易烧性的计算方法

1. Ludwig 和 Ruckenstein

用下式计算生料的实际易烧性, 当温度为 1350°C , $\text{CaO}_f \leq 2\%$ 时, 所需的时间表示为:

$$\theta_{1350^\circ\text{C}} \geq c \frac{K-2}{h} \quad \text{分}$$

式中的 K 和 h 是常数。

2. KOCK 用回归法, 求算 168 种工业生料, 包括 10 个参数, 在 1400°C 、15 秒钟煅烧后的 CaO_f (相关系数 $r = 0.949$):

$$\text{CaO}_f \frac{15'}{1400^\circ\text{C}} = \frac{0.022y - 1 - \sqrt{(0.022y - 1)^2 + 0.0188y^2}}{0.008y} \cdot \text{质量}\%$$

$$y = y_{\text{ref}} + \sum_{i=1}^{10} a_i x_i \quad \text{质量}\%$$

$$y_{\text{ref}} = \frac{\text{CaO}_{\text{ref}} - 5}{-0.004(\text{CaO}_{\text{ref}} - 5)^2 + 0.022(\text{CaO}_{\text{ref}} - 5) + 1.174} \cdot \text{质量}\%$$

式中:

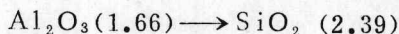
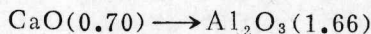
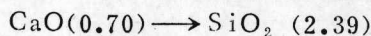
CaO_{ref} ——游离氧化钙 CaO_f 的参考数值, 来自在 1400°C , 15 秒钟, 煅烧后的被研究的试样, 其原料成分与工业生料所用的相似。

x_i ——工业生料各参数的数值与试样各参数的数值之差值。

a_i —— x_i 的系数。

(IV) 固相反应

构成熟料矿物的基本氧化物, 在固相的化学反应时, 进行着传质, 两种氧化物之间的扩散作用, 可按 Da Keyser 定律表示传质的方向:



括弧内的数值, 是 Katelaar 所给的氧的化学亲合势 (affinity)。由此可知, 氧化物对氧的亲合势是较少的, 而对于接受扩散的氧化物, 在其表面和内部, 都有较大的亲合势。扩散可以通过三种方法进行:

(1) 在接受氧化物颗粒的表面传质;

(2) 沿着接受氧化物颗粒的接合面传质;

(3)在接受氧化物颗粒内部传质。

颗粒表面的原子或离子键越弱，在接合面形成的错位越严重，因而在这里具有的自由能是比较大的。就整个颗粒而言，在表面、在接合面及在晶格内部的自由能，按其大小在等温情况下可表示如下：

表面能(Q_s)<接合面能(Q_i)<格子内部能(Q_r)。在稳定的等温条件下，晶格内部的扩散面的传质可表示为：

$$\frac{dn}{d\theta} = -DA \frac{dc}{dy} \quad \text{moles/s} \quad (3)$$

式中：

n ——分子数；

s ——时间，秒；

c ——浓度，moles/cm³；

D ——cm²/s；

y ——扩散的进行方向，cm；

A ——进行方向的断面，cm²；负号是表示扩散向最低的浓度进行。

扩散系数 D ，亦可说是扩散的速率，根据Hevesy方程式，可表示为：

$$D = D_0 \exp - \frac{Q}{RT}, \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad (4)$$

式中：

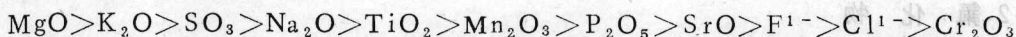
Q ——活化能，Cal/moles；

$T(^{\circ}\text{K})$ ——绝对温度；

D_0 ——频率因数，是常数，cm²/s。

(V)生料的微量化合物

从水泥的原燃料及被磨损的设备，带来一些微量化合物。根据140多种工业生料的统计，其种类及浓度，可以表示为：



这些物质的数量虽然很少，但是对于熟料的烧成及产质量都影响很大。作为熔融剂，其作用表现在降低液相出现的温度。而矿化剂的功能在于加快化学反应的速率。但当为量过多时，这些物质却恶化水泥的性质或降低水泥的强度。它们有好的一面，也有坏的一面，必须研究和掌握它们的特性，以便在工业生产中，利用其优点，抑制其缺点。

在我国的水泥工业，曾用萤石、磷酸盐、石膏、铜矿渣等作为矿化剂，并不能普遍收到增产的效果。用回转窑生产的厂，一般都不用矿化剂了。法国水泥公司的水泥厂也未掺用矿化剂。这是由于矿化剂在工业生产中还不能起到很大的增产作用以及核算矿化剂引起利弊两方面的经济问题。由于微量化合物的性质，我们已经掌握了许多知识，但怎样利用它们的优越性，大幅度地改变生产面貌，国内外目前还没有突出的成果。

(VI) 一些微量化合物的基本知识

1. 硫酸盐

石灰石含有硫酸盐及元素硫, 碎屑岩也含有硫化物及硫酸盐。石膏或无水石膏, 有时作为矿化剂加入生料, 以改善碱质的循环。生料中的硫化物及元素硫, 在煅烧过程氧化成硫酸盐。当 $\text{SO}_3 \geq \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 时, 在常温下 SO_3 与钾、钠结合成 $(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$ 这种盐含有的两种硫酸盐, 其分子比值与氧化物的比值相同。有时也生成 $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。在 $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ 系统中, 温度高达 1011°C 时, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 仍是稳定的。含高钾及硫酸盐的熟料, 可在冷却中生成这种化合物。温度高达 1400°C 时, $3\text{Ca} \cdot \text{CaSO}_4$ 仍是稳定的。碱质及铝氧率 ≤ 0.64 时, 可防止这种化合物的生成。在 900°C , 可由相应的氧化物生成 $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaSO}_4$ 。如温度高于 1298°C 时, 它就分解为 $\alpha\text{-CaSO}_4$ 及含 $1.1\% \text{CaSO}_4$ 分子的 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 。

在 $\text{CaO} - \text{C}_2\text{S} - \text{CaSO}_4$ 系统中, C_2S 与 CaSO_4 合成固溶体。含硫酸盐的 C_2S , 其水化性是弱的, 机械强度随着 SO_2 含量的增加而降低。

对于 CaSO_4 的矿化作用, 有很多研究文章。其功能表现在熟料出现液相的温度降低 100°C 以上, 并能减低液相的粘度和表面张力, 增强 Ca^{2+} , $\text{Si}_6\text{O}_y^{8-}$, Al^{3+} , AlO_4^{5-} 及 Fe^{3+} 等的流动性。

当生料含 SO_2 比碱少并无 Cl^- 存在时, 作为外加剂的 CaSO_4 就促使生料中的碱形成硫酸盐, 因而减少了碱在窑内循环。当分子比是 $\text{SO} > \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, 而 SO_2 稍微过量时, 熟料的早强是较高的。熟料的铝氧率为 $1.2 \sim 1.5$, 石灰饱和率为 0.8 , SO_2 为 $2.3 \sim 2.5\%$ 时, CaSO_4 的矿化作用, 往往是显著的。 $(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$ 的矿化作用不如 CaSO_4 , 但前者像 F^- 及 Cl^- 能促进 C_2S 的生成。

使用 CaSO_4 作矿化剂时, 必须慎重考虑, 因为含硫酸盐的 A 矿具有较弱的水硬性。而且, 如果 Al^{3+} 及 SO_4^{2-} 同时存在, 又无 MgO 时, C_2S 的生成比较困难, 甚至不能生成。保持一定量的 MgO , 不但能抑制 Al^{3+} 及 SO_4^{2-} 的坏作用, 又能改善 Na_2SO_4 及 K_2SO_4 防止 C_2S 的生成。此外还应注意硫酸盐能导致回转窑的后部结圈及结皮, 其成分往往是含硫硫酸盐 $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 及 Na_2SO_4 。

2. 氟化物

F^- 与 OH^- 之间的置换, 使含氟的沉积岩成为引人注意的原料。石灰石含 F 为 $100 \sim 600 \text{ PPM}$, 白垩, 粘土, 板岩含 F 为 $300 \sim 2500 \text{ ppm}$, 依里岩含 F 为 $0.1 \sim 0.3\%$, 云母含 F 为 $0.1 \sim 0.2\%$, 蒙脱石含 F 约 0.03% 。水泥生料往往含有氟的化合物。有时还利用氟化物作为外加的矿化剂。

含 CaF_2 系统的相平衡, 是有实用价值的岩相学, 例如在 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$ 系统中, $(\text{C}_2\text{S})_2 \cdot \text{CaF}_2$ 于 950°C 生成, 于 1040°C 分解为 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 及 CaF_2 。 $11\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ 或比较正确的说是 $19\text{CaO} \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$, 在 $1110 \sim 1185^\circ\text{C}$ 是稳定的, 在 1185°C 以上不一致溶地分解为三方晶系的 C_2S , $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 及液相。

在 C_{11}A_7 , O^{2-} 于 1300°C 被 F^- 置换, 成为一系列的固溶体, 其分子式可表示为 $\text{C}_{12-x}\text{A}_7 \cdot (\text{CaF}_2)_x (0 \leq x \leq 1)$ 。F 的最大值为 2.7% 。

在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 系统的强碱部分, 间隔为 $0.8 \leq X \leq 1$ 的固溶体, 与 CaO 在 1300°C 保持着平衡。在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ 系统的强碱弱氟的部分, 当间隔为 $0.8 \leq X \leq 1$ 时, 于 1300°C , 任何时间, 固溶体与 C_2S 及 $\text{C}-\text{S}$ 或与 C_2S 及 CaO 都是互溶的, 但它与 C_3A 则不是。然而 C_3A 却与间隔为 $0 \leq X \leq 0.8$ 的固溶体, C_2S 及 $\text{C}-\text{S}$ 等保持着平衡。因此, 如果说在任何情况下, CaF_2 都分解 C_2A 成为 CaO 及 F 与 C_{12}A_7 的固溶体的话, 就是错误的。但应该指出, 如果 F 的含量超过 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot (\text{CaF}_2)_{0.8}$ 面所含的量时, 这种分解就出现。经过氟化了的熟料, 实际上含有 C_3A 或 $\text{C}_{12-x}\text{A}_7 \cdot (\text{CaF}_2)_x$ 或这两者, 决定于 F 的含量及冷却条件。在 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{CaSO}_4-\text{CaF}_2$ 系统中, 当温度是 $1000 \sim 1150^\circ\text{C}$ 时, 只有一个四元化合物 $3\text{C}_2\text{S} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaF}_2$ 生成, 它与含 CaSO_4 未饱和的 C_2S 及 $(\text{C}_3\text{S})_3 \cdot \text{CaF}_2$ 分别在 1000°C 及 1150°C 不是互溶的。只有当生料的 $\text{F} : \text{SO}_3$ 质量比值大于 0.158 时, $(\text{C}_2\text{S})_2 \cdot \text{CaF}_2$ 及 $(\text{C}_3\text{S})_3 \cdot \text{CaF}_2$ 才可生成。只要有 0.3% 的 CaF_2 生料的碳酸钙分解就加快了, 反应的动力也增加了。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的量从 750°C 就增多了, 并于 800°C 出现液相, 因此在 850°C 时, 就生成 $(\text{C}_2\text{S})_2 \cdot \text{CaCO}_3$, 在 960°C 分解为 CO_2 , C_2S 及 CaO , 后者特别活泼结成 C_3S 。

$(\text{C}_2\text{S})_2 \cdot \text{CaCO}_3$ 是一种过渡相, 促使 A 矿的生成, 与 $(\text{C}_2\text{S})_2 \cdot \text{CaCO}_3$ 的作用相似, $(\text{C}_2\text{S})_2 \cdot \text{CaF}_2$ 及 $\text{C}_{19}\text{S}_7 \cdot 2\text{CaF}_2$ 也能在 $950 \sim 1200^\circ\text{C}$ 促进 A 矿的生成。 A 矿生成的机理是 $\text{C}_{19}\text{S}_7 \cdot 2\text{CaF}_2$ 从 1185°C 开始, 通过不一致溶, 分解为 C_3S , $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 及液相。 C_3S 生成的温度要比无 CaF_2 存在时减少 $100 \sim 200^\circ\text{C}$, 只要氟的含量不超过 0.5% , 含氟的 C_3S , 仍能保持正常的强度。

氟化物的矿化作用, 是由于它破坏菱型结构的 CaCO_3 及加速硅氧团的流动性。氟化物的晶格能越大, 也可以说阳离子的半径越小, 其矿化作用就越强。在相同 F 浓度的情况下, MgF_2 及 LiF 的矿化作用, 要比 NaF , CaF_2 , SrF_2 强, 而 BaF_2 及 KF 最弱。

3. 磷酸盐

石灰石, 白垩, 海滩表面的粘土, 都含有磷酸盐。砂岩, 砂及粘土屑岩也有这种化合物。炼铁高炉及炼钢炉的废渣含有许多磷的化合物。

在 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系统中, 形成一系列由 CaO 及 P_2O_5 溶入 C_3S 的固溶体。其中名为 $\text{C}_3\text{S}''$ 的固溶体, 具有比 C_3S 稍高的水硬性, 它的成分为 $95.5 \sim 96.9\% \text{C}_3\text{S}$, $2.0 \sim 2.6\% \text{CaO}$, $0.5 \sim 1.0\% \text{P}_2\text{O}_5$, 错位晶胞的尺寸缩小了。当 P_2O_5 的含量增加时, 水硬性削弱很多, 这由于 $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ 的比值下降了, $\alpha'\text{-}$ 及 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 增多了, 而 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 减少了。

磷酸盐对于熟料的烧成, 起着强烈的矿化作用, 促进 CaO 与磷酸盐形成固溶体, 并有利于熟料矿物从液相中结晶出来。此外, 还能减少 Cl^- 在窑内的循环量及结皮现象。适量的 P_2O_5 也能加强 CaF_2 的矿化作用及抑制高碱的缺点。

4. 氧化镁

MgO 经常置换一些熟料矿物的 CaO , 形成固溶体。在 A 矿的 MgO 为 $0.63 \sim 0.74\%$, 一般地说, 单斜晶系 A 矿的 MgO 含量最多, 六方晶系最少。在 B 矿的 MgO 含量为 $0.25 \sim 0.35\%$ 。多量的 MgO 削弱晶型($\alpha\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-C}_2\text{S}$)转换的活动能, 并增加 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在冷却时的稳定性。当 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.3$ 时, 虽然液相能溶解高达 8% 的 MgO , 但是 Mg^{2+} 置换 C_3A 和 $\text{C}_2\text{A}_p\text{F}_{1-p}$ ($0 \leq p \leq 0.7$)的 Ca^{2+} 及 Fe^{3+} , 往往产生混合晶体, 其 MgO 含量约为 3.5% 。 MgO 的存在, 有利于 $\text{C}_2\text{A}_p\text{F}_{1-p}$ 的生成, 减少 C_3A , 结果就导致 C_3S 的增量, C_2S 的减量。 MgO 能提高生料的易烧性, 但在 1300°C 以上的高温范围, 才见到效果。在可变条

件保持正常的情况下,可降低液相出现的温度数十度,并降低液相的粘度和表面张力,加快 C_2S 及 CaO 的流动性,促进 C_3S 的生成。 MgO 会降低水泥中期强度的意见是不正确的。试验证明,当熟料的 C_2S 含量很高,即使 MgO 在2%以上,水泥的强度仍是正常的,其原因在于 MgO 促使 $\alpha-C_2S$ 转变为 $\beta-C_2S$ 。如果 MgO 以方镁石的晶型游离存在,晶体颗粒又由于慢冷而较大,2%的这种方镁石,已足够造成水泥的安定性不良了。

5. 一些微量物质对于液相性质的影响

生料中的微量物质,在煅烧过程中要降低液相出现的温度。在 $1450^{\circ}C$ 的等温情况下, MgO , SO_3 , K_2SO_4 及 Na_2SO_4 ,能降低液相的粘度和表面张力, K_2O 及 Na_2O 对于液相的表面张力,起着降低的作用,但对于粘度却是提高的。表面张力的降低,加强了液相的湿润力,已溶的固相也有较多暴露面。粘度的降低,加速了离子的扩散。这两种改善的性质,都有利于固液两相之间的互相反应。

6. 物质循环

回转窑内的烟气,含有二氧化碳,氧,一氧化碳,氮,氧化氮,水蒸汽,粉尘,还有由于原燃料的分解而形成的碱,硫,氯化物,氟化物等。有些化合物或与生料起反应,或蒸发成气相,或又冷凝下来,形成窑内循环。收尘器捕集下来的粉尘,掺入生料又进窑,则形成窑外循环。这里着重介绍钾和氯在窑内循环的一些特性。

关于碱及氯离子在生料中的限量,有两种试验结果:1974~1976年的资料(水泥—石灰—石膏:1974/No.10, 1975/No.2, 1976/No.6 世界水泥工艺:1976/No.5~8)指出,原生料的氯离子含量超过0.015%、 K_2O 超过20g/kg熟料时,带悬浮预热器的窑,往往出现结皮、结圈或熟料烧成不正常的现象,回转窑进料端附近的生料所含的氯离子高达1~2%时,很容易促使物料结皮及发粘。在这情况下,宜考虑使用旁路。

带立筒预热器的窑,即使碱含量为20g/kg的熟料,生料中氯离子的浓度比0.015%高5倍,也未出现结皮的现象。

根据近来(水泥—石灰—石膏:1977/No.12)的发现,只要原生料的氯离子含量不超过0.05%,窑进料端附近的生料所含的氯离子不超过1~2%,熟料烧结过程还是正常的。

有害的微量物质,如果妨碍正常生产的话,可考虑装置旁路设备以减轻其为害性,但这是颇不经济的措施,因为由旁路排放的废气量,带走了不少热量及有用的粉尘。必须增加特别装置,才可把这些粉尘或掺入生料或另作其他用途。关于旁路的设计及其操作方法,参见(水泥—石灰—石膏)1978/No.6,及1977/No.12。

(VII) 熟料生成的动力学

1. 一些微量物质在熟料熔融物中的某些性能

借助微量物质的作用来提高熟料的产质量是当代的重要问题之一,因为它关系到能源的节省。熟料的矿物组成以及其微观和宏观的结构,取决于熔融物的数量和物理化学的性质,因此控制适宜的工艺参数,使熔融物有利于熟料的产质量是很重要的。从过去的研究结果得到,只变动 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ 系统的率值(石灰饱和率,硅酸率,铝氧率),其熔融物的性质,对于工业生产没有很大的效果了,因此要研究一些元素或它们的化合物对于熔融物的结构和性质及熟料的微观结构和晶相组成的影响。Butt和Timashev对这个领域做了很多工作。从周期表中,挑选最外电子层相同的元素,做外加物,例如下表所示的S—元素;

K, Ba, Sr, Mg, 及 P—元素: Al, B, P, S, Cl……。

周 期 \ 族	I	II	III	IV	V	VI	VII			
2			5 B 2S ¹ 2P ¹			8 O 2S ² 2P ⁴	9 F 2S ² 2P ⁵			
3	11 Na 3S ¹	12 Mg 3S ²	13 Al 3S ² 3P ²	14 Si 3S ² 3P ²	15 P 3S ² 3P ³	16 S 3S ² 3P ³	17 Cl 3S ² 3P ⁵			
4	19 K 4S ¹	20 Ca 4S ²		22 Ti 3d ² 4S ²	23 V 3d ³ 4S ²	24 Cr 3d ⁵ 4S ¹	25 Mn 3d ⁵ 4S ²	26 Fe 3d ⁶ 4S ²	27 Co 3d ⁷ 4S ²	28 Ni 3d ⁸ 4S ²
	29 Cu 3d ₁₀ 4S ¹	30 Zn 3d ₁₀ 4S ²								
5		38 Sr 5S ²				42 Mo 4d ⁵ 5S ¹				
		48 Cd 4d ₁₀ 5S ²								
6		56 Ba 6S ²				74 W 5d ⁴ 6S ²				

熔融物的结构形式，主要由硅氧团与Ca⁺⁺离子及两性(amphoteric)元素Al及Fe所组成，按不同的条件形成[MeO₄⁵⁻]或[MeO₆⁹⁻]团。当[MeO₄⁵⁻]形成时，Al³⁺及Fe³⁺是属于酸性，当[MeO₆⁹⁻]生成时，Al₃³⁺及Fe³⁺呈现碱性。在低氧的复根[MeO₄⁵⁻]，Me-O的结合，比八面体的[MeO₆⁹⁻]牢固，因此[MeO₄⁵⁻]在熔融物中保持着不分解的状态，而[MeO₆⁹⁻]分解为流动性强的Me³⁺及6O²⁻。这种两性元素在熔融物中必须保持酸碱平衡状态，平衡作用可表示为：



$$K = \frac{[\text{Me}^{3+}] \times [\text{O}^{2-}]^4}{[\text{MeO}_4^{5-}]}$$

S, P, B等的P—元素与O²⁻结合，形成[SO₄²⁻]，[PO₄³⁻]及[BO₄⁵⁻]，减少了它们在熔融物中的浓度。在这情况下，[MeO₄⁵⁻]分解了一部分，但余留的[MeO₄⁵⁻]，还要保持如式(4)的酸碱平衡。于是反应作用向右方进行。由于[MeO₄⁵⁻]分解了一部分，原来是较大的粘度就变成较小了，那么离子在这种熔融物中的扩散率就增加了。Ti, Cr, Mn, F, Cl, Ni等元素，按Me-O结合的牢固程度，与O²⁻结合形成各自的复根。当F, Cl, B及MO存在时，由于这些元素善于吸收价键的振动，因而不稳定的[AlO₆⁹⁻]根就增加了数量，平衡作用向右方移。当Ba²⁺及Sr²⁺元素存在时，由于这些元素降低对振动的吸收，平衡作用就向左方移。这些基础理论对于熟料矿物形成的探讨有实际的参考价值。

2.溶解和结晶

熟料在熔烧过程出现的液相,要填充熟料颗粒中的孔隙及毛细管,并在颗粒表面形成薄膜。可以认为,熟料的熔融物是不断生成的相,它是水硬性矿物生成的母体。当烧成温度尚低(1000~1200℃)时,会有一些带酸性而未达到平衡状况的熔融物生成,并排成细小的液滴,这种液滴含有S, F, Cl, Na, K, Ca, Si, Al, Fe及O₂的离子,借助这熔融物, Ca⁺⁺离子流到SiO₂颗粒的表面,互相结合,生成C₂S。可以假定SiO₂的颗粒是球形,从球面开始与Ca⁺⁺离子结合,以至Ca⁺⁺离子和SiⁿO_m^{z-}达到互相交换的状态。这时就有含不同组分的颗粒如CaO-C₂S, CaO-C₃S, CaO-C₂S-C₃S。由这些颗粒产生C₃S的晶体。

熟料颗粒的微观和宏观结构,其形成过程可分为三个阶段:

- (1)颗粒的结合及错乱(指微观位置);
- (2)颗粒由于溶解—结晶的作用而聚集并缩小体积;
- (3)通过冷却,熔融物结晶及冷凝。

要把位置错乱了的颗粒重新排列起来,就要依靠毛细管力F,它由两种分力F₁和F₂所决定。毛细管内的液相形成凹面, F₁是凹面内外压力之差,当内压力较小时,外压力就把错乱的颗粒拉拢起来。F₂是液相表面的收缩力,决定于液相的表面张力。毛细管力F计算出来后,还可以推导公式,用来计算熟料颗粒在回转窑烧结带的收缩率,计算和推导的方法,详见参考文献。

3. 熟料及其相的结构与成分

熟料的熔融物含有作为杂质的许多化学元素,从熔融物结晶出来的矿物,往往伴随着一些多种成分,未平衡的固体溶液。约有十三种元素不均匀地夹杂在熟料的主要矿物中。Belov等人检验到A矿最少有4%的杂质,铝酸盐的杂质高达13%, B矿的杂质约6%,铁铝酸盐含10%。Mg⁺⁺离子优先溶入铁铝酸盐,其量为1.9~3.2%,分别溶入C₃S及C₃A却是比较多量的。Na⁺离子溶入C₃A为0.3~4.6%, K⁺离子往往溶入C₂S。B矿含有的Al³⁺离子比A矿多两倍,这两个矿的中心含K⁺和Na⁺离子比其表面多些。Ti, Mn及Cr等元素主要溶在铁铝酸盐,而S⁶⁺, P⁵⁺, Ba²⁺及Sr²⁺等离子则溶在B矿。

含卤族元素的铝酸盐,其主要成分及熔融温度可概括如下:

成分	熔融温度℃
C ₁₁ A ₇ · CaF ₂	1550
C ₁₁ A ₇ · CaCl ₂	1520
C ₁₁ A ₇ · CaBr ₂	1420
C ₁₁ A ₇ · CaI ₂	1410
3(CA) · CaF ₂	1505
3(CA) · CaCl ₂	1540
3(CA) · CaBr ₂	1580

C₁₁A₇-x, Fex · CaF₂型的固溶体亦可制备, Fe的置换量是 0 < X < 0.7。这些铝酸盐矿物的稳定性按F→Cl→Br→I的次序递减。Br和I的固溶体,在空气中已经分解,放出溴和碘的蒸汽。同3(CA) · CaSO₄一样, 3(CA) · CaF₂在1100~1150℃就生成。为了防止卤族元素在煅烧时挥发,在生料中掺加一些NaCl-AlCl₃或NaF-MgF₂,可提高它们的稳定性。根据 Mössbauer 的光谱分析,置换了Al³⁺的Fe³⁺是均匀地分布在铝铁酸盐的四面体

和八面体的晶格中。当 P_2O_5 存在时,由于 $FeO_4^{5-} \rightleftharpoons PO_4^{3-}$ 的置换,铝铁酸钙中的铁减少了。但当 F^- 存在时,铁则增加一些。

(VIII) 粉磨对熟料性能的影响

粉磨工艺的任务主要在于提高水泥的比表面积及降低动力消耗。欲要收到良好的效果,应该研究粉磨的物理学与水泥的性质及能量的利用。粉磨的物理学是一种很复杂的学问,它致力于研究物料在机械应力作用下,产生不同的结构。所谓结构,是指物料经过粉磨后的暴露面积及其内部分子组织的缺陷。这里所说的面积不光是指参与化学作用的面积,还涉及到升华,扩散或凝聚的特性。由粉磨后引起的缺陷,其特征与由化学作用、温度变化、离子交换所产生的不同。早在20年代就有人研究破碎物理,由于当时忽视了物质本身的缺陷,因而关于物质强度的计算值远比试验值大。随着科学技术的发展,断裂力学逐步形成了专业的学科。它的辉煌成就不但应用于建筑工程,也在材料科学中发挥巨大作用。

1. 水泥比表面积与粉磨能量消耗的关系

水泥磨机的种类主要是滚磨(rollermill),棒或球磨(rod or ball mill)及喷射磨(yet mill)。一种设备和方法所消耗的能量是与产品的比面积成正比例的。就产品的一般细度说,粉磨工艺的产量是常数与细度无关。但要求产品的细粉很细时,粉磨效率就下降了,这是由于弹性变形的面积已经扩大了,弹性能已不再转换为表面能。另一方面是继续研磨,已经把一定大小的颗粒尽量地造成了有用的微裂缝,不能磨的更细了。

2. 颗粒级配与水化速率及强度的关系

试验证明,水泥水化是一种扩散反应,从颗粒的表面均匀地向其核心方向进行水化作用,用水泥及纯 C_3S 作试验,得到水化的深度与时间的关系如下:

1天 0.5微米

3天 2微米

7天 3~4微米

28天 6~7微米

从 C_2S 得到的数据是:

30天 1微米

60天 2微米

80天 3微米

由此推知:30微米的水泥颗粒,在28天内已经水化了87%以上(按体积计算)。0~3微米是发挥早期强度的颗粒级配;3~30微米是28天强度的颗粒级配。超过30微米的颗粒,水化速率较慢,后期强度逐步发挥。这实验结果对于颗粒级配的选择,有实用的参考价值。

3. 熟料矿物成分与易磨性的关系

熟料矿物各有不同的易磨性,用合成的 C_3S , C_2S , C_3A 及 C_4AF 分别在球磨机粉磨,结果指出: C_3S 的易磨性最好,仅有一点点粘球的现象。 β - C_2S 较难磨,粉料粘球严重,即便加了助磨剂也难磨到 $5000\text{cm}^2/\text{g}$, C_4AF 及 C_3S 的易磨性居中, C_3A 靠近 C_3S 而 C_4AF 与 β - C_2S 相似。X-射线的检验结果指出,在长时间研磨中,除了 C_3S 外其它三个矿物非晶化(Amorphization)了。当四种矿物共同研磨时, C_3S 也非晶化了。这说明它们的相互作用削弱了 C_3S 的易磨性。从四个工厂熟料的试验结果得知,熟料的液相量越多,易磨性越

差。

4. 研磨对于矿物曝露面积的影响

石膏调节水泥凝结时间的作用取决于研磨条件。试验结果指出,用精选方法制造尺寸均一的颗粒,需要的调节石膏量要比传统球磨机生产的多得多。Motkkala等人用球磨机研磨水泥,但控制其颗粒级配在30微米以内,这种水泥需要9~12%石膏才能控制住正常凝结时间,这结果与Meric在真空旋转(Vacuum Spinover)型磨机,借助喷射(Projection)研磨制备的水泥相似。这现象是归因于喷射法能产生较细的颗粒(30微米),在这些颗粒的表面,曝露着较多的水硬性矿物,尤其是 C_3A 更为突出。另一种试验又指出,用喷射法制备的水泥,其水硬性矿物的水化反应比较完全。这种水泥需要较多的石膏量,启发人们研究石膏的溶解动力与用量的关系,以便明确多用石膏的原因。Kato等人制备了27个试样,配用熟料的不同颗粒级配,不同的石膏比例及水化度(不同结晶水),结果证明石膏的溶解性及不同颗粒级配的水泥,不是多用石膏的原因。而主要原因在于 C_3A 的曝露面积增加了。从上述试验的结果得知,颗粒级配0~30微米的水泥其比面积是大的,水硬性矿物的曝露面也是多的。关于制造这种颗粒级配的方法,还有一些试验性的措施:Planiol设计一个轮,在真空中把熟料高速度地向壁面旋转出去而得到精粉。但遇到许多工艺上的难题。Giihnl等人利用高压空气把熟料对着壁面喷射出去制成细粉,但其效率比Planiol的差。如果在工业上有这种生产方法,并能生产满意的产量,喷射磨机将是球磨及棒磨的第三代设备。

三、纯波特兰水泥的水化(专题二)

纯波特兰水泥的水化是本届会议组织讨论的第二项专题。会前印发了有关本专题的综合报告2篇,论文50篇,其中有浙江大学楼宗汉付教授提出的《钙矾石的溶度积和稳定性》。此外,在会场展出有关本专题的版报32版。

波特兰水泥水化的基本理论亦即水化的实质,主要存在两方面的问题。一个是水泥水化硬化体或水泥石是由什么东西组成的。再具体地说,水泥石的组成包括哪些水化产物,它们各占多少,各个组分的成分是什么,它们的形态、晶体构造是什么样的。第二个问题是水泥石中各个组分亦即水化产物的形成过程是怎样的,各个组分在形成过程中的相互作用以及一些影响因素是什么。此外,还应该包括水泥水化硬化体整体的组织结构及其形成过程和影响因素。不过这一部分已另划作第六专题,这里从略。

1. 水化物的成分和结构

1.1 在常温下生成的水化产物

波特兰水泥在常温和浆状下与水作用生成的水化物,主要包括近似无定形的 $C-S-H$, $Ca(OH)_2$ 和少量的 AFm (六角板状)相或 AFt 相(钙矾石型),后两个相有时同时存在。

1.1.1 $C-S-H$

1.1.1.1 $C-S-H$ 的化学成份

晶非(1) C_3S 或 C_2S 水化浆体中的 C/S 比值——间接法和直接法测定的比较

测定 $C-S-H$ 的 C/S 比有间接法和直接法两种。间接法只适用于 C_3S 和 C_2S 水化浆体,它是通过对未反应的 C_3S 或 C_2S 和水化中形成的 $Ca(OH)_2$ 进行定量确定的。就完全水化的浆体

来说, C-S-H 的 C/S 比值大致为 1.5~2.0, 水化不完全的浆体对实验误差非常灵敏, 所得结果有很大差异。间接法的优点是可测得试样中全部 C-S-H 的 C/S 比值, 但它有较大的局限性。除不能对未全部水化的浆体进行可靠的测定外, 它还不能就试样的各别粒子或同一粒子的不同部位如“内部”和“外部”水化物进行分别测定。而且由于水泥水化浆体的 C-S-H 中往往固溶其它次要组分, 间接法就不能用于水泥水化浆体。直接法或电子光学法可以避免上述缺点。关于电子探针显微分析法(EPMA)和配置 X-射线探测器的扫描电镜(SEM)分析法, 六届会议前后已见诸采用, 但其观察的体积各向均约 2μ , 就水化物本身的不均匀性来说, 就显得太大。近年来采用了配置 X-射线探测器的透射电镜, 叫做分析电镜(AEM), 它可以把测定的区域缩小到各向只不过几百个 $\text{\AA}$ 。一年以前复有扫描透射电镜(STEM)问世, 将为测试提供更大便利。用上述 EPMA 和 SEM 方法就 C_3S 完全水化的浆体测得 C-S-H 的 C/S 比值为 1.6~1.9, 与间接法大致近似。后藤和 Stucke 和 Majumdar 还用以测得了内部和外部水化物的数据。Gard 对水化 1~180 天的 C_3S 浆体用 AEM 测定的结果, 表明 C-S-H 的 C/S 比与养护时间、水化反应程度或 C-S-H 形态关系不大, 就 2 个 C_3S 试样测得的平均值为 1.5~1.6。不过, 所有试样其不同粒子的 C/S 比值均有较大差异, 所测 161 个粒子其最小值为 1.21, 最大值为 1.96。就完全水化试样来说, 测定值与间接法大致近似, 但水化不完全的试样, 间接法测得的数值显得低些。用 AEM 测量非完全水化试样时, 试样的制备方法尚须研究改进, 例如可考虑采用离子削薄法以替代目前所采用的研磨后再加分散的方法。

(2) 水泥水化浆体中的 C/S 比值

虽然在电子光学方法问世以前不能可靠地测得水泥水化浆体中 C-S-H 的 C/S 比值, 但 Kalousek 曾从热分析数据判断 C-S-H 中固溶有硫酸根离子, Copeland 等人也提出过 C-S-H 可容纳 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 离子并伴随着 C/S 比值提高的间接论证, 后来基于电子光学的直接测定, 上述论断才得到了证实。Stucke 和 Majumdar 曾报导 C/S 比值的双峰分布最大值是 1.90 和 2.15。Lachowski 用 AEM 分析水泥和熟料水化浆体中的包括 C-S-H, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ AFm 相和 AFt 相的 365 个粒子, 结果表明除 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 外, 所有相在不同试样之间或同一试样不同粒子之间, 在成分上均存在显著差异。几乎所有 C-S-H 粒子含有相当数量的 Al、Fe、S 和较少的 Mg, 许多粒子含有少量 Na 或 K, 有些粒子含有微量的 Ti 或 Cl。从 156 个 C-S-H 粒子测得 C/S 比平均值为 2.0。

(3) 水化浆体中 C-S-H 的 H/S 比值

经干冰干燥 ($5.6 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$) 法处理充分水化的 C_3S 或水泥水化浆体。C-S-H 的 H/S 比值约比 C/S 比值小 0.5, 其与 150~200°C 动态加热 (热天平) 测定的结果近似, 虽然这两种不同的干燥方法对试样结构的作用是不一样的。不论采用上述的哪一种方法, 试样中剩余的水, 估计部分是以水分子, 部分是以 OH 团并以各种不同方式结合着的。不过分别各占多少还不全清楚。关于仅部分反应的水化浆体中的 C-S-H 的 H/S 比值是高还是低于充分反应的浆体, 说法不一, 因此 Taylor 认为用“固定水”来衡量反应程度是不尽合理的。他还认为“化学”和“物理”结合水的名称也没有实质上的区别。不过研究在特定条件下其失去水分子的可动性, 它们在结构中所起的作用, 以及失去水以后结构的变化, 都应该说是理所当然的。Feldman 等人的研究表明, 在用干冰法干燥的过程中, 实质上已经发生相当部分不可逆的变化。

1.1.1.2 水泥和硅酸钙水化浆体中 C-S-H 的构造

由于在常温下养护的水化浆体中生成的 C-S-H 几乎是无定形的, 因此 X-射线或其它衍

射方法对 C-S-H 的构造不能提供多少知识,迄今进展也不多。即使期龄达20年之久的 C_3S 水化浆体的 X-射线粉末图谱也如此。因此,认为经过几十年以后, C-S-H 的结晶度会显著提高的说法是没有证据的。

用以阐明构造的其它方法中以三甲基硅烷化法(TMS)最有用。这是一种化学方法,用以阐明 Si 在不同阴离子形式中的分布。Lenz 于1966年首先应用这个方法,并指出原来以单体形式存在于无水硅酸钙中的 SiO_4 阴离子,在水化反应过程中逐渐被二聚物 Si_2O_7 , 最终将被多聚物所替代。最近 Milestone 和 Tamas 对这一方法作了改进。

(1) C_3S 和 C_2S 水化浆体中大小硅酸根阴离子的分布

现在较被广泛承认的是,常温下水化的 C_3S 浆体中的 C-S-H 不存在硅酸根阴离子单体,而含有较多二聚物,和极少量的线型三聚物 Si_3O_{10} ,基本上不存在环状三聚物 Si_3O_9 或环状四聚物 Si_4O_{12} ,但还存在一些比上列硅酸根形式更大的多聚物。Dent Glasser 等人发现在水化程度达到约20%以前, C-S-H 中的 Si 全部为二聚物,但在水化反应后期,也存在多聚物。Mohan 对水化龄期达20年的 C_3S 浆体进行了研究,从总 Si 中回收了单体2%,二聚物 36%,多聚物47%,总回收率为85%。

(2) 水泥水化浆体中大小硅酸根阴离子的分布

从 TMS 方法获得的结果,总的来说同硅酸钙水化浆体是一致的。最重要的区别在于在常温下水化的水泥浆含有相当数量的单体。Lachowski 对龄期 1.8~6.3 年的完全水化的水泥浆进行测定的结果,从总 Si 中回收单体9~11%,二聚物22~30%,多聚物44~51%,这里的多聚物也包括1~2%的线型三聚物,总收率为80~88%。也像 C_3S 水化浆体一样,很少或没有发现有环状三聚物或环状四聚物,但是 Sarkar 和 Roy 却从 TMS 衍生物的凝胶-渗透层(GPC)谱线中看到了可归因于线型四聚物和环状五聚物 Si_5O_{15} 的峰。至于水泥浆体中所以含有较多单体,可能与部分硅被其它元素替代有关。

(3) 多聚物部分内大小阴离子的分布

到目前为止,研究效果最好的方法是 TMS 衍生物的 GPC 方法,薄层色层法看来也很有希望。从 TMS 的化学分析还可以确定多聚物部分的平均联级性 $\bar{Q}$ 。 $\bar{Q}$ 意味着每个 Si 原子所形成的 Si-O-Si 键的平均数值,例如线型五聚物的 $\bar{Q}$ 为 1.6,环状或无穷链为 2,有限的三维离子 Si_8O_{20} 则为 3。

Sarkar、Roy 和 Lachowski 都发现在完全反应的水泥水化浆体中的多聚物部分,其大小阴离子分布在分子量为1100处出现高峰。Sarkar 和 Roy 认为多聚物的主要组分为环状五聚物,没有发现比这更大的阴离子形式,但 Lachowski 发现谱线的尾部表示出有高分子量的存在,谱线中的小峰或肩部则显示出有相当数量6—9 Si 的阴离子存在, $\bar{Q}$ 为 2.3。其后用另一种 GPC 仪器测得的结果,常见的分子量略高,为1300。

Mohan 最近用 Lachowski 的方法对 C_3S 水化浆体所进行的测试结果作了如下解释:①在龄期为 7 天的试样中,多聚物中约有半数的 Si 其阴离子小于 8,其大部分可能为线型五聚物,其余半数的大部分是 8—9 Si 的阴离子;②在之后的三个月中,少于 8 Si 阴离子这一部分变化不大,但 8—9 Si 阴离子部分减少,同时高聚合度(>10 Si)的阴离子相应增加;③随着试体期龄的增长,聚合度不断变化,少于 8 Si 的阴离子部分也显著减少。在期龄 20 年的试样中,多聚物部分中约有半数 Si 是作为高聚合度的阴离子存在的。

小野从阿利特水化浆体中测得的分子量较上述大,3~28天为3000,91天接近4000。

1.1.1.3 C-S-H的构造模型

虽然Taylor早先提出的关于水泥和硅酸钙水泥浆体中的C-S-H的构造类似天然矿物雪硅钙石(Tobermorite)的说法已被摒弃,但关于C-S-H是属于层状结构和硅酸根呈链状排列的假说仍被广泛接受。Taylor在他的综合报告中对此作了进一步探讨。早先提出层状构造的依据主要是基于C-S-H的X-射线衍射峰、比表面积和形态的特征以及C-S-H与其它碱性盐类的类似性。但所有提出的论证均不够充分。Diamond着重指出,C-S-H的构造只具有短程序,9—15 Å区不存在任何X-射线粉末间距表明,它与有规则间距的层状结构没有相似之处。因此,C-S-H的构造与那些结晶质或准结晶质的雪硅钙石,jennite,C-S-H(I),C-S-H(II)等存在很大差别,把它们中的任何一个作为构造模型容易引起误解。

关于C-S-H的硅酸根离子是链状的唯一重要论据,是认为 SiO_4 四面体的缩合将导致CaO层的挠曲,从而产生特定的X-射线衍射效应。但是其它类型和缩合包括仅仅是二聚物的生成,也可能产生同样的效应。而且TMS的实验也没有为聚合形成链的假说提供论证,而是相反(见前述)。此外较低的分子量与较高的联级性组合也同聚合物中较高分子量的组分具有链状构造的假说不相一致。因此,从上述推断,C-S-H中的硅酸根大概是由环状或更可能是密集的、大致是等大的阴离子所形成。总之,过去所提出的C-S-H模型大多比实际的结晶度为高。Taylor在他的报告中认为,在I和II型C-S-H中有可能存在近似Ca-O的连续层,在这些层中间O原子是 Si_2O_7 、OH,若是水泥水化浆体中的C-S-H,则还可能是 SO_4 和含Al-、Fe-团的组成部分。在III和IV型C-S-H中这些亚晶质序列大概只局限于小块Ca-O层的附近,可能只有几十个Å那么大,而且很少是相互平行的。报告中给出了亚型C-S-H的构造模型图。

1.1.2 水化水泥浆体中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

从分析电镜(AEM)可以知道水化水泥浆体中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体大多含有微量Si、S和Fe,少数含有一些Al。这些元素各只占Ca的0.02~0.03。与Al相比,Fe含量较大,说明它可能是以 Fe^{2+} 存在,替代着Ca。

1.1.3 AFm相

这是以一硫酸盐 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为代表的六方板状结晶相。其基本构造和有关数据已被确认。AFm相具有与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 类似的层状构造,阴离子和水分子加夹在层中间。其通式为 $\text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6 \cdot \text{X}_x \cdot a\text{q}$ 。这里,M是八面体阳离子(通常为 Al^{3+} 或 Fe^{3+}),X为夹层的阴离子。许多阴离子如 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (C_2AH_3 中)-, $\text{H}_2\text{AlSiO}_5^-$ (C_2ASH_3 中)和成分不详的硅酸根离子都可占有夹层空间。

水泥水化浆体中的AFm相常被看做为一硫酸盐或该相与其氢氧化物类似物 C_4AH_x 的混合物或固溶体,但这是过于简单化的理解。Re-gourd等人用SEM和EPMA(电子探针显微分析)对 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ -石膏水化浆体进行的研究表明,所形成的AFm和AFt两个相都可以含有Si而不含有S。Lachowski等人研究了25℃水化7天的波特兰水泥水化浆,对30个粒子测定的结果得出如下平均原子比值:

Mg 0.01 Al 1.06 Si 0.11 S 0.15 K 0.02 Ca 1.99 Fe 0.03

但粒子之间成分有很大差别,显然AFm兼是混合物和固溶体。其平均组成以克分子计, C_4AH_x 约50%, $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}_3\text{S} \cdot \text{H}_x$ 约30%,还有一个以Al和Si为夹层的复合组分约20%。所

有组分中的Al均有部分被Fe所替代。水化期龄增加到28天时,这一复合组分所占比例增加,主要是 C_4AH_x 的量相应减少。

1.1.4 AFt相

这是以钙矾石 $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ 为代表的六方柱状或针状结晶相。如同AFm一样,其基本构造和有关数据均被确认。AFt构造式中,大括号里边的物质形成柱,大括号外面的物质占着插入其间的通道。Al可被 Fe^{3+} 代替,在硅灰石膏 $[Ca_3Si(OH)_6 \cdot 12H_2O](SO_4)(CO_3)$ 中则可被Si替代。各种阴离子包括 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , 组分不明的硅酸根离子,还有可能是OH都可占有通道的位置。在某些条件下钙矾石和硅灰石膏可形成固溶体。

水泥水化浆中的AFt相常被视为钙矾石,但Regourd的研究表明,它可能含有Si。Lachowski等人在用AEM研究时,由于怀疑S和Ca可能在电子束中损失掉,认为进行AFt相的可靠分析或有困难。他就波特兰水泥水化1~28天的100个粒子分析所得平均原子比值为:

Ca	K	Mg	Al	Fe	Si	S
4.74	0.09	0.03	1.64	0.06	0.30	1.60

Ca和S的理论含量各为6和3。若把S的短少全归因于在电子束中的损失似嫌过多了些,认为在某些通道的阴离子部位上可能占有 OH^- 或 CO_3^{2-} 。结果还证实存在Si,因此可以假定Si大部或全部替代了Al。

1.1.5 水化水泥浆中的一些次要元素

Lachowski通过AEM的研究对水化产物中Al、Fe、S的分布提供了初步迹象。比较C-S-H和水泥的平均成份,可知约1/3的Al和极大部分的S存在于C-S-H中,对照AFM的平均成分以及它的含量,这是可被认可的。铁进入到C-S-H的量可能大于其进入到AFm和AFt的量。

虽然曾经有过水泥浆中存在水泥石的报导,但在通常养护的水泥浆中很少发现。

1.2 高温下形成的水化物

高温下形成的水化物的研究与水泥的蒸气养护,水热条件下生产的灰砂砖,粉煤灰砌块等压蒸材料,热压材料以及在水热条件下使用的油井水泥和地热水泥等有着重要意义。

1.2.1 蒸气养护下波特兰水泥生成的水化物

波特兰水泥、 C_3S 或 βC_2S 在 $100^\circ C$ 以下或略高于 $100^\circ C$ 温度下生成的水化物与常温下生成的C-S-H没有显著差别,虽然在它们的形态和构造上有所不同。Odler和Iskalg研究了 C_3S 在 $25 \sim 100^\circ C$ 的水化,得出C-S-H的C/S比值由1.88增加到2.04, H/S的比值由1.52减少到0.98。Beufur发现在 $65^\circ C$ 下形成的多聚硅酸盐类比 $25^\circ C$ 为多。

1.2.2 钙矾石的热稳定性

由于钙矾石是膨胀水泥的一个重要水化相,有人曾研究了它上限温度的稳定范围。Roy等人所作的静态实验表明,钙矾石分解为一硫酸盐和半水石膏的转化温度为 $105 \pm 5^\circ C$ ($690 \sim 1380 K P_a$); Satara和Vecprek用动态水热分析方法在液态水中测得DTA峰出现的温度为 $111^\circ C$ 。这些研究是在低水压条件下的最高稳定温度。Izozaki和Nakagawa的研究表明,在 $180^\circ C$ 饱和水蒸气下,稳定钙矾石的无机盐还没有被发现。

一硫酸盐在 $190^\circ C$ 以下是稳定的。

1.2.3 高温高压条件下形成的水化物

这是会议报告中关于高温下形成水化物的主要部分。这些水化物大多是硅酸钙水化物, 部分是硅铝酸钙水化物。这些水化物不少固溶有K、Na、Fe等元素, 也有固溶 CO_3^{2-} 的。由于水热条件各不相同, 这些水化物包括从无定形相到高度的结晶相。因分离上的困难, 给确定它们的成分和构造也带来了困难, 尤其是压蒸处理的产品, 因为它们的水热的反应时间短。由于直接观察这些水化物存在的困难, 人们并用间接研究类似成分的天然矿物和研究模拟的人工合成矿物。自六届会议以来, 在合成和晶体构造的研究方面均取得相当进展。在研究方法上值得提出的是采用分析和构造测试工具的新组合和一种可用以直接观测压蒸过程的显微镜。此外还调查研究了一些新发现的天然矿物。Taylor和他的同事从他们的研究中获得了许多相的新的粉末衍射数据。

本专题的第二篇综合报告列有水热条件下生成的硅酸钙水化物、铝硅酸钙水化物以及一些有关相的表, 内容包括各类水化物的成分、构造式、与各水化物有关的水泥品种或制品以及一些新数据、新成果的参考文献。以下简述高温高压条件下生成的一些主要相。

1.2.3.1 硅灰石类(Wollastonite Group)

其中重要相有:

(1) 硬硅钙石(Xenotlite) $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ (构造式: $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$)

它是高温压蒸材料、深油井水泥和地热水泥的重要相。

(2) 变针硅钙石(Foshagite) $\text{C}_4\text{S}_3\text{H}$ (构造式: $\text{Ca}_4(\text{SiO}_3)_3(\text{OH})_2$)

由于它的针状晶形有利于机械强度, 可能成为地热水泥的一个重要组分。

1.2.3.2 雪硅钙石类(Tobermorite Group)

11Å雪硅钙石 $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_4$ (构造式 $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2)4\text{H}_2\text{O}$)

研究较多集中在雪硅钙石类中的11Å相, 它是许多压蒸建筑材料的主要组分, 也是固深油井时生成的产物。

密实的硅酸盐混凝土中的胶结物, 除11Å雪硅钙石外还有 CSH_n (C-S-H的一种), 两者晶体发育都不太好。但在泡沫混凝土中的雪硅钙石晶体生长得很好, 它是含有 R_2O 和Al的反常雪硅钙石。密实的灰砂制品中的胶结材主要是结晶度差的C-S-H。TMS的研究表明, 随着反应的进展, 它逐渐由单体和二聚物转变为多硅酸盐, 同时C/S下降。

关于石灰-石英-水反应中C-S-H向硅钙石转化的研究中, 主要探讨了 Al_2O_3 和 R_2O 的作用。联系地热和其它掘井用途, 还作了 $\beta\text{C}_2\text{S}$ 和石英形成雪硅钙石的研究。

1.2.3.3 白钙沸石类(Gyrolite Group)

基于地热水泥发展的需要, 近年来白钙沸石相的研究引起了注意。

最近的研究表明, 从混合水泥或 $\beta\text{C}_2\text{S}$ 和石英或石灰也可生成白钙沸石相, 并且能在350°C和69MPa下保持稳定。

1.2.3.4 $\gamma\text{C}_2\text{S}$ 类

(1) 斜方硅钙石(Kilchoanite) C_3S_2 , 构造式: $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$

在模拟的地热条件下, 波特兰水泥和石英可在浓盐水中水化生成斜方硅钙石, TMS的研究证实单体和线型三聚物的存在。

(2) 粒硅钙石(Calciochondrodite) $\text{C}_5\text{S}_2\text{H}$, 构造式: $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$

Gouda和Roy用250°C350MPa的热压工艺制得显微结构非常致密, 抗压强度达6800公斤/