



研究生论文集

武汉建林学院

目 录

复合硅酸盐水泥的研究	冯培植 (1)
粉煤灰加气混凝土料浆流变特性的研究	金树新 (21)
$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系矿渣的结构及其水硬活性	欧阳世翥 (32)
干热养护中水泥混凝土极限脱水量的研究	陈志山 (41)
石膏在蒸压硅酸盐制品中的作用机理	杨毓伟 (50)
活套轮带的位移和弯矩的探讨	刘代庆 (60)
水泥回转窑横向变形测试和分析	罗金安 (73)
玻纤拉丝机机头的变质量振动	黄之初 (82)
玻璃纤维拉丝机双弹性支承机头动力性能的研究	张桂林 (92)
单橡胶支承拉丝机机头动力特性的研究	张善谋 (103)
空间五杆机构多参数综合	李淑民 (115)
两自由度平面七杆机构的优化综合	贾延龄 (123)
水泥生料配料过程自适应控制研究	涂德重 (136)
模糊统计的研究	张南伦 (147)

蒙阴金刚石矿露天转地下采场稳定性研究

.....张中元 (160)

从采场稳定性研究充填采矿法的可行性—充填采矿法在蒙阴金 刚石矿“胜利1*”岩管矿体露天转地下开采可行性的研究

.....任 毅 (176)

高岭石与明矾石的凝聚与分散特性的研究

..... 龚文瑞 (188)

高岭石—明矾石选择性絮凝研究

.....方建武 (199)

马尔柯夫过程与选矿随机模型

徐 健 (208)

反流筛分选理论的研究

..... 苏奋伟 (218)

《P-Delta》效应在非线性地震动态反应中的影响

..... 羅偉康 (232)

高耸结构的抗震计算

.....石 柜 (1:246)

框架轻板建筑结构的极限分析

..... 陈年丰 (200)

框架轻板建筑动力特性的研究

..... 霍凯成 (267)

迭合梁的受力性能和正截面设计方法的试验研究

..... 皮永林 (015)

预应力混凝土迭合梁抗裂度及挠度研究

..... 王丰安 (201)

复合硅酸盐水泥的研究

冯培植

一、前言

世界水泥生产已有一百多年的历史。硅酸盐水泥是人们最熟悉、生产量最大、应用最广泛的水泥品种。

硅酸盐水泥从工艺生产到性能使用虽已有一套成熟的方法及标准，但也有一些明显的缺点，如烧成温度较高（约1450℃），热耗较高，早期强度较低，施工期较长等。

利用废渣、节约能源、提高水泥早期强度等是当今水泥界研究的重要方面。将粉煤灰与石灰石、萤石、石膏配合，低温烧制含有早强矿物氟铝酸钙（ $C_{11}AlCaF_2$ ）和无水硫铝酸钙（ $C_4A_3\bar{S}$ ）的水泥（本文称为复合硅酸盐水泥），即可同时达到利用废渣、节约能源、提高早强等效果。

本文的目的在于为生产这种新型水泥提供低温烧制的理论依据和一些主要工艺参数及水泥性能。并着重探索了 C_3S 的低温成因，石灰饱和值和矿物组成计算公式、 SO_3/CaF_2 比值对水泥性能的影响等问题。

研究分二部分进行，第一部分以纯试剂作试验，第二部分以粉煤灰配料试验。

二、纯试剂试验

进行纯试剂试验的目的在于查明萤石与石膏单独作用和复合作用时，对 C_3S 形成的影响，以及两种早强矿物的物理力学性能具体数据。

（一） C_3S 低温成因

就现有资料〔1〕〔2〕〔3〕〔4〕来看，复合硅酸盐水泥的性能优于一般硅酸盐水泥。究其原因，除含有早强矿物外，最根本的原因是 C_3S 含量较高。我们知道，硅酸盐水泥熟料， C_3S 是在1450℃左右形成的，而这种水泥能在1300℃左右烧成， C_3S 的形成机理是什么？是烧制这种水泥的关键之一。为了查明这个问题，本文分别对石膏和萤石的单独作用和复合作用作了如下实验：

1、石膏和萤石的单独作用：

结合本课题情况，石膏的加入是考虑形成 $C_4A_3\bar{S}$ 而加入的，实验方案及结果见表1。由表1数据可知，对 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系统：

表 1

编 号	设计矿物组成 %				化 学 成 分 %						以SiO ₂ 全部生成C ₂ S计 %		实测 f-Ca %	A矿 鉴定情况		熟 料 外 观
	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ A ₃ S	C ₄ AF	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	C ₂ S	f-CaO		岩相	X 光	
01 ₁	70		30		62.60	18.41	15.06	4.13			52.84	17.19	22.20	无	无	白色、不收缩、微粉化
01 ₃	70		30		62.60	18.41	15.06	4.13		+2.40	52.84	17.19	16.75	有	有	面烧结、底稍粉化
01 ₅	70		20	10	63.55	18.41	12.14	2.74	3.28	+2.40	52.84	17.01	6.30	有	有	灰黑、局部熔融
02 ₁	30	40	30		59.16	21.85	15.01	4.13			62.71	7.39	17.02	无	无	白色、不收缩
03 ₁	50	10	40		58.04	16.64	20.08	5.50			47.76	12.27	17.03	无	不明显	白色、不收缩
04 ₁	50	20	30		60.88	20.13	15.06	4.13			57.77	12.28	17.74	少	少	白色、不收缩
05 ₁	50	30	20		63.72	23.62	10.04	2.75			67.79	11.98	24.61	无	无	白色、不收缩
06 ₁	50	10	30	10	58.99	16.64	17.16	4.13	3.28		47.76	12.27	9.37	少	少	土黄、面烧结、粉化
以上烧成温度为 1 3 6 5℃、恒温 1 小时。																
以下烧成温度为 1 3 9 0℃、恒温 1 小时。																
1n ₁	70		30		62.60	18.41	15.06	4.23			52.84	17.19	27.56	无	无	白色、不收缩、微粉化
2n ₁	60		40		58.90	15.78	70.08	5.76			45.29	13.64	24.50	无	无	白色、不收缩、微粉化
4n ₁	30	40	30		59.16	21.85	15.06	4.32			62.71	7.33	13.86	少	少	白色、不收缩、微粉化
5n ₁	50	10	40		58.04	16.64	20.08	5.76			47.76	12.27	21.45	无	无	白色、不收缩、稍粘结

注：有“+”者为外加成分。SO₃挥发量在 1 3 6 5℃按 5%，1 3 9 0℃时按 1 0%计入

①仅掺入石膏时，在1365℃和1390℃煅烧温度下，不仅 C_3S 很难形成，而且 $f-CaO$ 的实测值比计算值高。可见在 $C_3S-C_4A_3\bar{S}$ 系统中 C_3S 很难形成；

②同时掺入石膏和氧化镁时，情况稍有改善；

③同时掺入石膏和氧化铁时， $f-CaO$ 降低较多；

④同时掺石膏、氧化镁和氧化铁时， $f-CaO$ 降低更多；

⑤由实验可见，对 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ 系统，仅掺入石膏，不能将 $f-CaO$ 降到一般要求的2.5%以下（指在较低温度烧成时）。

萤石的加入考虑以形成 $C_{11}A_7CaF_2$ 的形式加入，烧制的二个试样见表2。

表 2

项 编 号	设计矿物 组成(%)		化 学 成 分 (%)				以 SiO_2 全部 形成 C_2S 计		烧成 温度	实测 $f-CaO$	A 矿 检 定		熟料外观
	C_3S	$C_{11}A_7CaF_2$	CaO	SiO_2	Al_2O_3	$*CaF_2$	C_2S (%)	$f-CaO$ (%)	*	(%)	岩相	X光	
									(%)	(%)			
01 ₇	70	30	64.73	18.41	15.21	1.73	52.84	17.19	1365	11.24	有	有	冷后崩裂 完全粉化
01 ₉	40	60	61.74	15.78	20.28	2.31	45.29	14.74	1325	16.18	有	有	冷后崩裂 完全粉化

* CaF_2 按5%挥发量计入；烧成温度下恒温1小时。

从鉴定情况来看， $f-CaO$ 很高，矿物数量顺序为 $C_{11}A_7CaF_2$ ， C_2S ， C_3S ， $f-CaO$ 等。硅酸盐矿物中 $\gamma-C_2S$ 较多，岩相鉴定还发现A矿被熔蚀、分解的花环状结构。

可见，在 $CaO-C_2S-CaF_2$ 系统加进 Al_2O_3 ， C_3S 形成也较差，且易引起低温分解，得不到大量 C_3S ，同时熟料化十分严重。

3、石膏与萤石复合作用：

含有氟、硫的水泥熟料，能够在较低的温度下烧成，这是毫无疑问的，国内外的研究者及某些生产单位都已得到证明。 C_3S 低温成因总的来说主要来自过渡相（中间相）的低温形成及分解。但就目前所知，过渡相有四个：两个氟硅酸盐相（ $2C_2S \cdot CaF_2$ ， $3C_3S \cdot CaF_2$ ），一个硫硅酸盐相（ $2C_2S \cdot CaSO_4$ ）和一个氟硫硅酸盐相（ $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ ）。促使 C_3S 低温形成主要来自哪一个，目前看法不一。

据资料〔5〕〔6〕〔7〕〔8〕介绍各相形成和分解温度为：

过渡相	形成温度℃	分解温度℃
$2C_2S \cdot CaF_2$	900~950	>1040
$3C_3S \cdot CaF_2$	1100~1130	>1170~1200 1200℃不一致熔
$2C_2S \cdot Ca_7O_4$	<1200(900 _{0.9})	>1298~1300
$3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$	900~950	>1035 1270℃一致熔

W·Gutt和G·J·Osborne研究了 $CaO-C_2S-CaF_2$ 系统，发现有二个三元化合物—

$2C_2S \cdot CaF_2$ 、 $3C_3S \cdot CaF_2$ 。前者由Andrews合成,可稳定到 $1040^{\circ}C$,后者由W.Gutt和G.J.Osborne合成,稳定到 $1040 \sim 1175^{\circ}C$,大于 $1175^{\circ}C$ 通过其不一致熔析出 C_3S 和液相,为低温煅烧提供了一定的理论依据。W.Gutt和M.A.Smith还研究了 $CaO-C_2S-CaSO_4$ 系统,发现只有一个三元化合物 $2C_2S \cdot CaSO_4$,在 $1298^{\circ}C$ 分解为 C_2S 和 $CaSO_3$ 。

C.Gilioli等人研究了 $CaO-C_2S-C_2SO_4-CaF_2$ 系统,发现在不同组成、不同温度下有四个过渡相— $2C_2S \cdot CaF_2$ 、 $C_{10}S_7 \cdot 2CaF_2$ (即 $3C_3S \cdot CaF_2$)、 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 、 $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 。并指出 $C_{10}S_7 \cdot 2CaF_2$ 与 $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 不能共存,前者形成很慢,后者形成较快。

C.Gilioli和我国建材院均证实,含氟、硫熟料 $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 和 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 优先形成,而妨碍另二相的形成。所以, $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 在熟料煅烧过程中能起积极作用。

为了查明 $CaSO_4$ 和 CaF_2 的复合作用,在前表1的各组合硫配料里加入1% CaF_2 ,进行煅烧分析。在煅烧温度下恒温1小时,取出随空气冷却,熟料外观不收缩、不粉化、块与块之间稍有粘连,实测f—Cao与原来加未 CaF_2 之前对比列于表3。

表 3

未 加 CaF_2	编 号	01 ₁	01 ₃	01 ₅	02 ₁	03 ₁	04 ₁	05 ₁	06 ₁	1n ₁	2n ₁	4n ₁	5n ₁
	烧成温度 °C	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1390	1390	1390	1390
	实测f—Cao %	22.20	16.75	6.30	17.02	17.03	17.14	24.61	9.37	27.56	24.50	13.86	21.45
加 1% CaF_2	编 号	01 ₂	01 ₄	01 ₆	02 ₂	03 ₂	04 ₂	05 ₂	06 ₂	1n ₂	2n ₂	4n ₂	5n ₂
	烧成温度 °C	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1325	1325	1325	1325
	实测f—Cao %	4.89	3.55	未烧	0.97	1.79	2.06	2.09	0.53	4.79	5.16	1.80	未烧

从表3数值可见,加入1% CaF_2 后,情况大大改观,f—Cao迅速下降,X光检查发现A矿大量出现。

为了进一步查明过渡相和 C_3S 形成关系,选择OA₂样生料作高温X射线分析和差热分析。

高温X射线分析是委托冶金部洛阳耐火材料研究所做的,部分X光衍射图谱示于图1。2.83和2.72的d值应该是属于 $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 峰值,其中2.83是2.83~2.84之间,比常温的稍有偏大,但可以排除是 $3C_3S \cdot CaF_2$ 峰值。因为①与C.Gilioli和建材院结果一致,②形成温度 $900 \sim 950^{\circ}C$ 与 $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 一致,而与 $3C_3S \cdot CaF_2$ ($1100 \sim 1130^{\circ}C$)差距很大,③2.83与2.72一起说明是 $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$,④该生料的 $F/so_3 = 0.118 > 0.158$,按C.Gilioli结果也只有 $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 生成,而不会有氟硅酸盐相生成。从而可以肯定是 $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$,而不会是 $3C_3S \cdot CaF_2$ 。

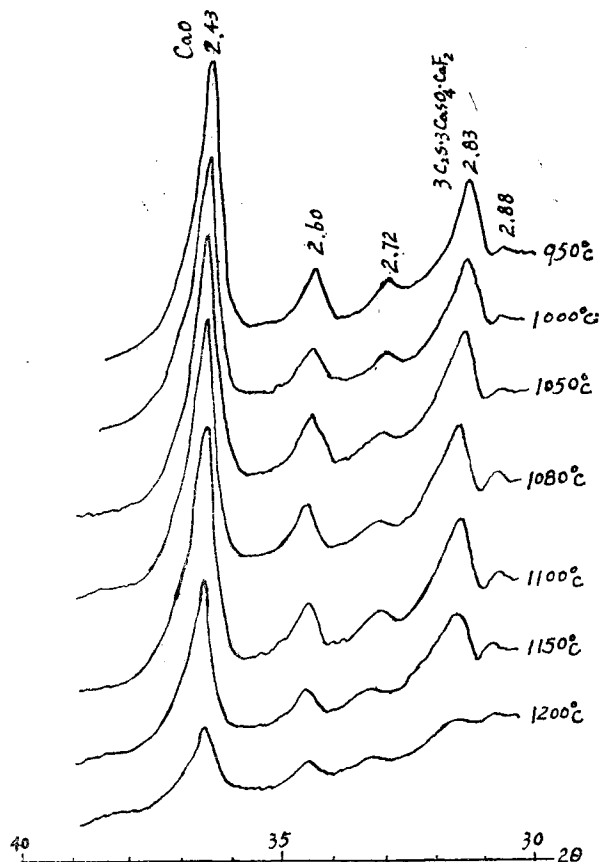


图1 04₂样生料高温x射线衍射图 (CuK₂, 30KV, 18mA 1 × 10⁴, 扫描2°/分)

由图1可见, 950°C时 $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 已经形成, 到1100°C以前无明显变化, 1150°C其峰值开始下降, CaO 峰值(2.43比常温稍偏大)也随之下降, 到1200°C时, $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 基本消失的同时, CaO 峰值也迅速下降。由此看来, $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 的消失有助于 CaO 的吸收, 促使 C_3S 的形成。由于氟硅酸盐相在这种水泥配料中不出现, 因而W·Gutt等提出的氟硅酸盐相不能作为这种水泥熟料 C_3S 低温形成的依据。

差热分析与高温X射线分析是吻合的, 见图2, 1190°C吸热峰是 $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 分解吸热, 1200°C重新放热即为 C_3S 形成放热。

从烧成温度较低, C_3S 较多, $f-CaO$ 很少, 熟料不收缩, 液相量较少, 1200°C $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 基本消失的同时 $f-CaO$ 迅速下降等几个现象来看, 不能排除 $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ 对 C_3S 的形成具有催化作用。至于具体机理, 还有待进一步研究。

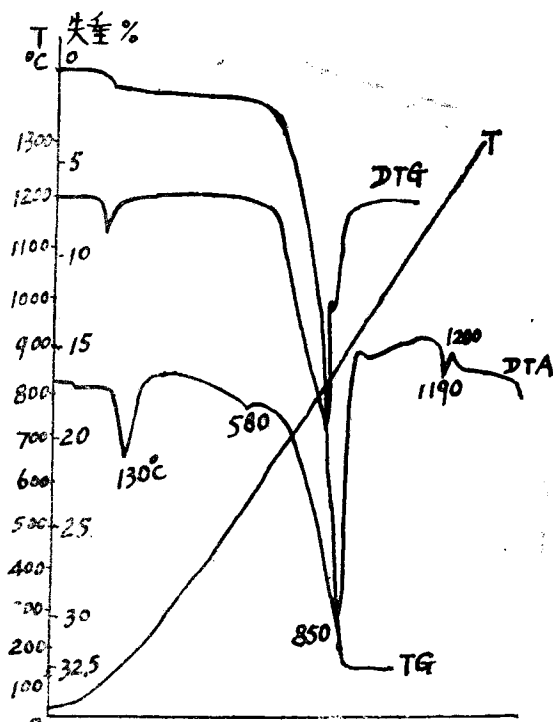


图2 04₂样生料差热分析

DTA: 23~135°C, 100μv, 20°C/min 纸速2.5mm/min。

TG: 28°C~1100°C, 20°C/min, 2.5mm/min 样重20mg, 失重6.5mg, N₂35ml/min。

综上所述, 可得如下几点:

1、在CaO—SiO₂—Al₂O₃系统, 单加CaSO₄或CaF₂, 都不能形成大量C₃S (指在较低温度烧成时), 而同时加入石膏和萤石时, f—CaO显著降低, C₃S大量形成, 再加入氧化镁和氧化铁时, f—CaO即可达到生产要求值。

这个结果为后面粉煤灰配料提供了实验依据。

2、在CaO—C₂S—CaSO₄—CaF₂系统中, 可能形成的四个过渡相, 3C₂S·3CaSO₄·CaF₂优先形成, 而妨碍氟硅酸盐相的形成。3C₂S·3CaSO₄·CaF₂的低温形成及分解促进C₃S低温形成。W·Gutt等提出的氟硅酸盐过渡相不能作为这种水泥C₃S低温形成的依据。

3、考虑到3C₂S·3CaSO₄·CaF₂促进C₃S形成的作用, 在复合硅酸盐水泥配料时, 石膏, 萤石的加入量不能只考虑形成C₁₁A₇·CaF₂和C₄A₃S的需要, 还应考虑3C₂S·3CaSO₄·CaF₂的形成需要, 它需要的SO₃、CaF₂比两个早强矿物需要多得多。因此, 应以此过渡相形成量作为SO₃、CaF₂配入量的计算基础。

(二) 早强矿物试验:

$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 和 $C_4A_3\bar{S}$ 都具有快凝早强的特性,但目前还缺乏有关二者性能差别的具体数据,因此在配料时就难以确定它们之间的相对比例,本实验在于查明它们的这种性能。

首先,用分析纯试剂进行了单矿合成。 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 在1250℃恒温3小时,实测f—CaO为1.12%,合成量达98.88%; $C_4A_3\bar{S}$ 在1300℃恒温1.5小时,实测f—CaO为0,合成纯的 $C_4A_3\bar{S}$ 。所得单矿经X光衍射检验与已知的X光谱线吻合。

然后,将所得的熟料,配入15%二水石膏,在振动磨中粉磨2分钟,进行物理力学检验,结果如下:

* 表 4

项 目 矿 物	外掺 二水石膏 %	标 准 调 度	凝 结 时 间 (分 钟)		水 灰 比	抗 压 强 度 kg/cm ²				
			初	终		4 小时	1 天	3 天	7 天	28 天
$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	15	0.41	2.5	3.5	≥ 0.5	147~182	234~342	286~392	185~270	
$C_4A_3\bar{S}$	15	0.285	31	34	0.4	169	684	725	698	701

两者的检验条件除水灰比一项外,其余全部相同。从实验结果可将它们物力学性能作一比较:

相同点:都具有快凝早强及后期强度倒缩的特点。1~3天强度都达最高值。

不同点: $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 吸水性强,凝结硬化十分迅速,小时强度高,但绝对强度并不高,且后期强度倒缩较大; $C_4A_3\bar{S}$ 的凝结硬化则稍缓,本身强度很高,且后期强度倒缩很微小这个结果,将为配制不同的水泥品种选择早强矿物的配合比提供参考依据。

三、粉煤灰试验

(一) 配料计算

1、石灰饱和值K及熟料矿物组成计算公式:

根据纯试剂试验结果,在用粉煤灰作生料组分配制水泥时,决定同时掺入萤石与石膏,配合成复合硅酸盐水灰。

由于矿物组成变了,加上配入过量的 CaF_2 、 SO_3 ,目前普遍采用的计算波特兰水泥率值

* 注:强度试验试体为 $2 \times 2 \times 2$ Cm,胶砂比1:1,由于 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 吸水力强、急凝快硬,很难成型,其数据为三次成型所得的范围值。

及矿物组成计算公式(即鲍格公式)已不能适应新的要求。日本的セテシックス提出了计算氟铝酸盐水泥的计算公式_[10]，我国建材院提出了计算双快型砂水泥计算公式_[11]，美国 Mehta 提出了计算硫铝酸盐水泥计算公式_[12]，我国同济大学、建材院也有相应的计算公式。然而对兼有两种早强矿物的复合硅酸盐水泥，这些计算公式都不够理想。目前在研究这种水泥时，有些是从实验中得出一定的成分范围，有些是沿用波特兰水泥率值，有些是采用成分中几个氧化物克分子比值，也有些是从实验中得出某些修正系数来计算KH等。

这个问题不解决，将影响配料计算的准确性及生产控制。

必须指出，对这种水泥目前尚无完整的相图，要准确推导其计算公式是十分困难的。W.Gutt在第六届国际水泥化学会议上指出_[13]：“氟化物系统和硫酸盐系统在与水泥应用有关的工艺具有很大意义。不同的研究者用他们有关熟料相组成的新资料，企图改进计算水泥熟料矿物组成的鲍格公式，基本上是不成功的。”

本文为了得到一个配料计算依据，作了几个假设，推导出近似计算公式。

- 假设：①原料中 Fe_2O_3 全部形成 C_4AF ；
 ②矿物组成中不考虑过渡相及固溶体；
 ③ SO_3 、 CaF_2 全部形成早强矿物忽略剩余；
 ④镁、碱含量很少，暂不考虑。

所得出计算公式如下：

$$\text{石灰饱和} K = \frac{1}{2.8S_iO_2} \left[CaO - \frac{0.86 + 0.23q}{1 + 0.42q} Al_2O_3 - \frac{0.85 + 0.44q}{1 + 0.42q} Fe_2O_3 - 0.7SO_3 - f - CaO \right]$$

$$q = SO_3 / CaF_2 \text{ (重量比)}$$

$$P = Al_2O_3 / CaF_2 \text{ (重量比)}$$

$$\text{矿物组成: } C_4A_3\bar{S} = \frac{0.84Al_2O_3 - 0.54Fe_2O_3}{1 + 0.42q} \cdot q$$

$$C_{11}A_7CaF_2 = \frac{1.97Al_2O_3 - 1.26Fe_2O_3}{1 + 0.42q}$$

$$Caso_4 = 1.7 \left(SO_3 - \frac{0.11Al_2O_3 - 0.07Fe_2O_3}{1 + 0.42q} \cdot q \right)$$

其余矿物组成计算同硅酸盐水泥。

从配制的20多个试样来看，这些公式可以作为计算依据。

配料方案：

由表5所列原料，配制了两组共12种试样如表6。计算矿物组成(未考虑 $f-CaO$)见表7。第一组 $Q_0 \sim Q_9$ 10种试样为不同率值(着重看 q)对比。第二组两个试样为观察外掺 Fe_2O_3 的影响。

原 料 成 分

表 5

原料种类	化 学 成 分 (%)									来 源
	烧失量	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	SO ₃	合计	
石灰石 (I)	42.43	51.22	1.80	0.75	0.38	2.14			98.72	鄂城水泥厂
粉煤灰 (I)	3.67	3.50	56.92	26.43	5.68	0.99			97.84	青山电厂
萤 石 (I)							82.75			武汉水泥厂
石 膏 (I)	19.50	32.25	0.62	0.36	0.07	0.21		45.20	98.21	应 城
石灰石 (II)	43.75	55.75							99.50	试 剂
粉煤灰 (II)	3.94	5.89	55.64	21.46	10.09	1.19			98.21	青山电厂
萤 石 (II)							98.00			试 剂
石 膏 (II)	20.30	31.59						45.11	97.00	试 剂

(表 6 见下页)

计 算 矿 物 组 成

表 7

编 号 项 目		Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₉	F ₁	F ₂
计 算 矿 物 组 成	C ₃ S	77.20	65.95	67.34	74.73	64.69	70.33	72.17	70.86	68.88	68.97	57.98	56.52
	C ₂ S		2.51	1.57		3.11						7.72	9.36
	C ₁₁ A ₇ ·CaF ₂	9.72	10.45	9.79	5.32	7.41	6.48	5.71	5.14	4.70	4.22	7.76	6.44
	C ₄ A ₃ $\bar{S}$		3.52	4.21	3.49	6.54	7.07	7.45	7.82	8.10	9.79	3.50	4.38
	C ₄ AF	10.43	6.20	6.20	9.61	6.14	6.02	5.87	5.72	5.72	6.17	12.07	13.56
	CaSO ₄		3.57	3.72	4.84	5.22	6.13	7.54	8.93	10.30	5.04	3.62	2.32
	合 计	97.35	92.20	92.83	97.99	93.11	96.03	98.74	98.47	97.70	94.19	92.65	92.58

(三) 实 验 及 结 果

1、烧成

为了摸索合适的烧成温度,在表 6 试样中取 Q₂和 Q₇二个试样的生料于表 8 所列各种温度下煅烧 1 小时,快冷所得熟料进行 f—CaO、X光和差热分析。见表 8 和图 3、4、5。

不同温度下的 f—CaO

表 8

温度 f—CaO 编 号	1000℃	1050℃	1100℃	1200℃	1250℃	1270℃	1300℃	1325℃	1350℃
Q ₂				3.71	2.11	0.79	0.56	0.80	0.79
Q ₇	27.64	22.88	16.04				0.73		

由X光分析可知, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ (4.88 2.67 2.43) 在 1000~1050℃ 就已形成, 1325℃ 以下稳定, 大于 1350℃ 分解。 $C_4A_3\bar{S}$ (3.76, 2.65, 2.17) 在 1050~1100℃ 形成, 在 1200~350℃ 均存在, 前面纯试剂试验, 证明在 1390℃ 其峰值仍未降低, 因此认为 $C_4A_3\bar{S}$ 在 1400℃ 以下稳定是可靠的。 C_3S (3.04, 2.79, 2.74, 2.19, 1.77) 在 1200℃ 就已形成, 1250 大量形成, 到 1270~1300℃ 即可达最高值, 这时 f—Cao 也降至最低值, 熟料煅烧即告完成。到 1350℃ 则显得过烧。

0~1300℃ 的差热分析与 X 光分析是基本一致的。

从而得出, 烧成温度可控制在 $1300 \pm 30^\circ\text{C}$ 。

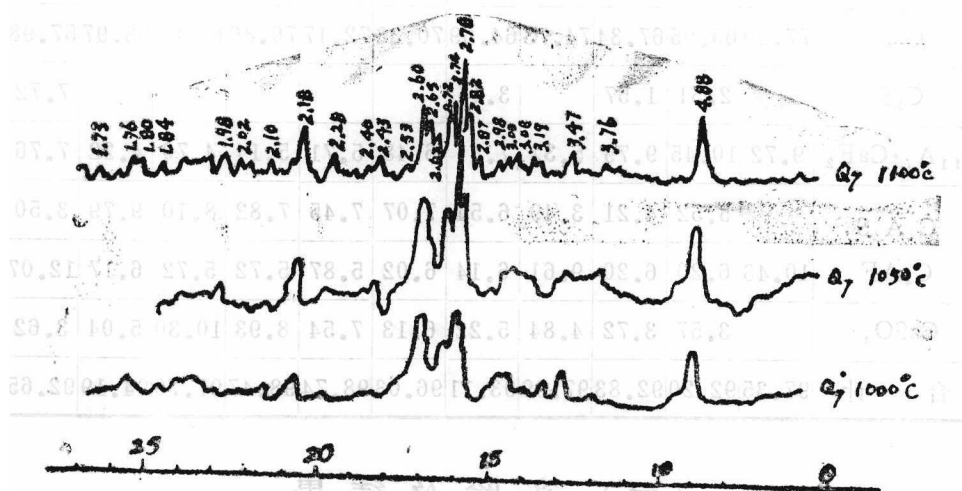


图 3. Q₇ 样 1000, 1050, 1100℃ X 光衍射图谱
(CuKα, 40KV, 22mA 2℃/分, 600mm/h)

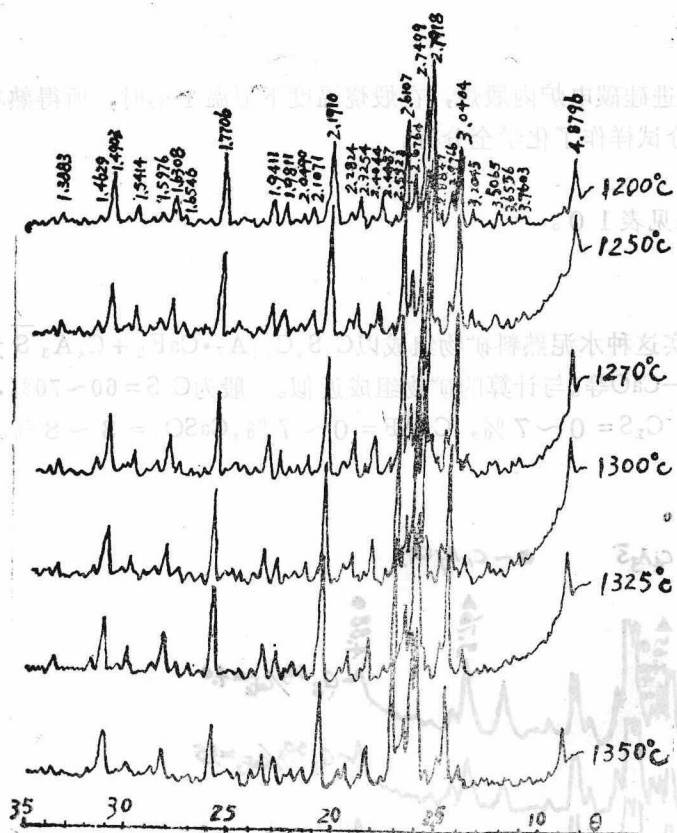


图4. Q_2 样各种温度
X光衍射图谱

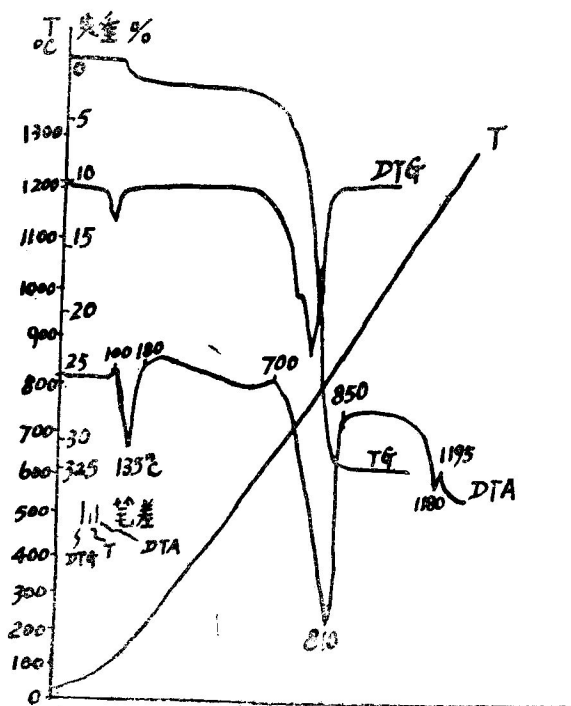


图5. Q_7 生料差热分析

2、分析及检验

按表6配制的12种生料,放进硅碳电炉内煅烧,在煅烧温度下恒温1小时,所得熟料进行f—CaO、岩相和X光分析,部分试样作了化学全分析。

(1) f—CaO测定:

用甘油烟精对f—CaO测定结果见表10。

(2) 岩相鉴定及矿物组成:

岩相特征(略)

通过岩相鉴定与X光分析,证实这种水泥熟料矿物组成以 C_3S 、 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2 + C_4A_3\overline{S}$ 为主,还有少量 C_2S 、 C_4AF 、 $CaSO_4$ 、f—CaO等。与计算的矿物组成近似。一般为 $C_3S=60\sim70\%$, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2 + C_4A_3\overline{S}=10\sim15\%$, $C_2S=0\sim7\%$, $C_4AF=0\sim7\%$, $CaSO_4=3\sim8\%$ 。

(3) X光衍射分析:

X光衍射图谱见图4、6、7、8。

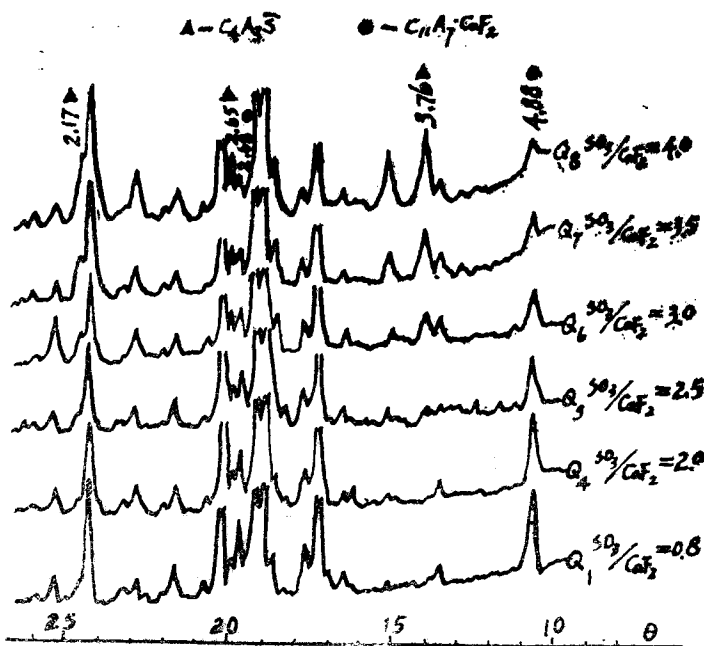


图6.不同 SO_3/CaF_2 的 Q_1 、 Q_4 、 Q_5 、 Q_6 、 Q_7 、 Q_8 样熟料的X光衍射图谱。

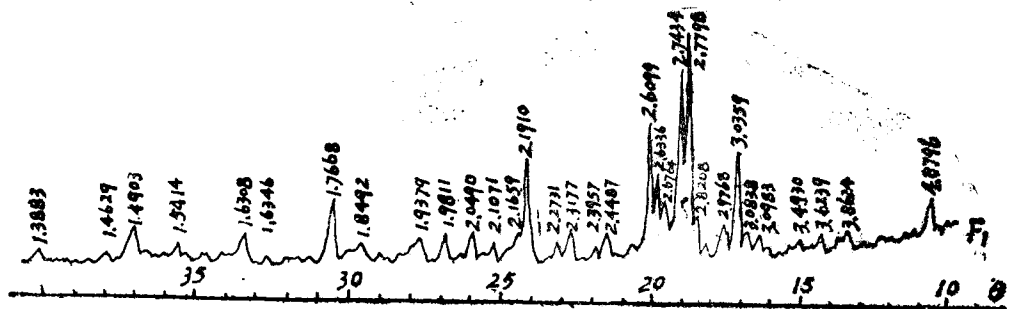


图7. F_1 试样X光衍射图谱($CoK\alpha$, 36KV, 25mA $1^\circ/\text{分}$ 600mm/h $T=2$ 秒)

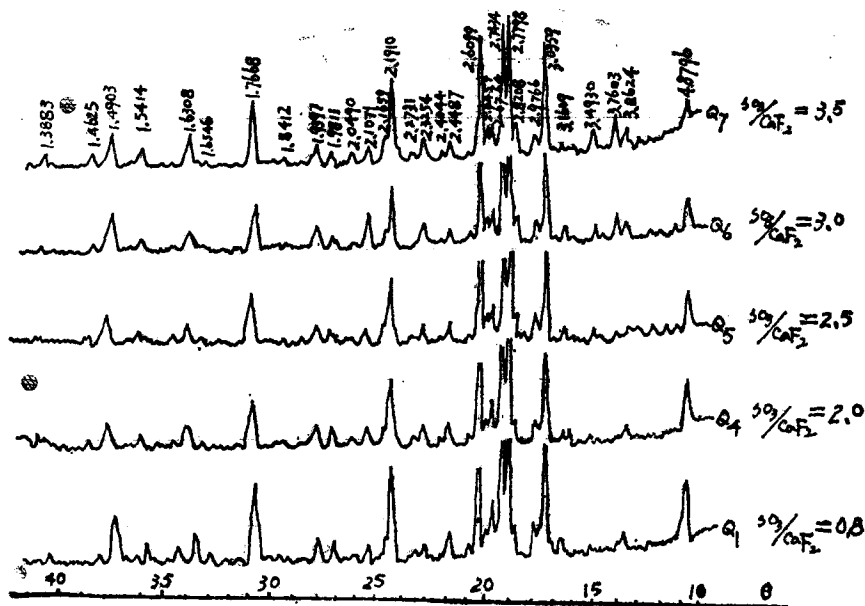


图8. Q_1 、 Q_4 、 Q_5 、 Q_6 、 Q_7 X光衍射图谱 (CoK α , 36KV, 25mA, 1°/分, 600mm/h, T = 2秒)

各矿物X光衍射特征峰为 (第一个数值为最强峰): C_3S (2.78 $\times$, 3.04, 2.74, 2.61, 2.19, 1.77, 1.63, 1.49); C_2S (2.78 $\times$, 3.19, 2.45, 2.18, 1.98, 1.91); $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ (4.88 $\times$, 2.98, 2.68, 2.44); $C_4A_3\bar{S}$ (3.76 $\times$, 2.65, 2.17); C_4AF (2.63 $\times$, 1.92); $CaSO_4$ (3.49 $\times$, 2.85, 2.33); f—Cao (2.405 $\times$); CaF_2 (1.93 $\times$, 3.16); $3C_2S \cdot 3CaSO_4 \cdot CaF_2$ (2.82, 2.72)。

在正常配料X光衍射图上, 均可看到以 C_3S 为主。1200℃就已有大量形成, 1270~1325℃峰值最高, 到1350℃有下降趋势 (见图5)。

在 $SO_3/CaF_2 < 3$ 时, 早强矿物以 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 为主, $C_4A_3\bar{S}$ 峰值不明显, 说明其含量较少。当 $SO_3/CaF_2 > 3$ 时即可明显看到 $C_4A_3\bar{S}$ 峰值, 并随 SO_3/CaF_2 增加而增加, 而 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 峰值则逐渐减弱。在 $SO_3/CaF_2 > 3.5$ 时, 早强矿物以 $C_4A_3\bar{S}$ 为主 (见图6), 这与矿物组成计算结果是基本一致的。

C_4AF 一般配料不易看到, 只有当外掺 Fe_2O_3 的 F_1 、 F_2 试样才明显看到其峰值 (见图7), 说明一般配料的 C_4AF 也是很少的。

$CaSO_4$ 峰值在 $SO_3/CaF_2 > 3.0$ 试样明显看到, 并随 SO_3/CaF_2 增加而增加。 CaF_2 峰值 $SO_3/CaF_2 = 0.8$ 的 Q_1 样可看到 (见图8)。

(4) 化学分析:

对 Q_1 、 Q_2 、 Q_4 、 Q_5 、 Q_6 、 Q_7 、 F_1 等7个试样的熟料进行了化学全分析, 结果见表9。

熟料化学全分析

表9

编 号	烧成温度 ℃	计 算 化 学 成 分								实 测 化 学 成 分								实 测 f-CaO %			
		CaO	iO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	SO ₃	合 计	K	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	SO ₃		烧 失 量	合 计	K
Q ₁	1325	64.40	18.23	8.36	2.04	2.70	3.24	2.56	97.53	0.99	62.83	19.38	8.23	2.38	2.80		3.11		98.73	0.96	0
Q ₂	1300	60.66	18.27	8.38	2.04	2.71	2.71	2.74	97.51	0.99	62.49	19.83	8.10	2.18	2.74	未	2.70	0.30	98.34	0.94	0.56
Q ₄	1300	60.53	18.11	8.33	2.02	2.65	1.90	3.93	97.47	0.98	61.55	19.83	8.10	2.53	2.77		3.85		98.58	0.91	0
Q ₅	1325	60.85	17.61	8.09	1.98	2.64	1.77	4.53	97.47	1.01	62.22	19.23	8.10	1.98	2.80		4.40		98.79	0.95	0.71
Q ₆	1325	60.72	17.14	7.86	1.93	2.61	1.77	5.41	97.44	1.03	62.55	18.60	7.85	2.38	2.64		5.12		99.14	0.98	0.44
Q ₇	1300	60.42	16.83	7.73	1.88	2.56	1.71	6.28	97.46	1.04	61.77	18.18	7.72	2.14	2.56	测	6.13	0.27	98.77	0.98	0.73
F ₁	1325	59.52	17.95	8.23	3.97	2.66	2.45	2.59	97.37	0.95	61.35	19.28	7.97	4.99	2.66		2.55		98.80	0.91	0