

高铝水泥及其混凝土译文选辑

张 汉 文 编 译

陆 纯 煊 等 审 校

郝 德 性

江苏工业学院图书馆
藏书章

建筑材料科学研究院情报资料室

一九八二年八月

出版前言

这本译文选辑共有七篇译文，由张汉文同志编译，并结合他从事过的研究实践作了引述性的评论，可供从事高铝水泥研究、生产、施工使用部门的科技干部学习参考。其中第一篇由陆纯煊同志校，二、三、五、六由郝德性同志校，四由席耀忠同志校，七由游宝坤同志校。

一九八二年五月

高 铝 水 泥 及 其 混 凝 土 译 文 选 辑

目 录

编译者引述评论.....	(1)
一、高铝水泥近期文献 (1974~1979) 的评述.....	(8)
二、高铝水泥理想可能潜在成分的计算.....	(32)
三、高铝水泥熟料的显微结构和水化.....	(39)
四、抑制结构用高铝水泥强度倒退的化学.....	(43)
五、硬化高铝水泥在转化期间的强度回升与水泥熟料组成的关系.....	(48)
六、高铝水泥混凝土的化学耐久性.....	(51)
七、A·M·Neville著“高铝水泥混凝土”一书 (1975) 的结论.....	(54)

编译者引述评论

(一)

法国是世界上研究、生产和使用高铝水泥最早的国家。该国拉法日公司早在1908年取得了第一个高铝水泥专利。第一次世界大战前后,高铝水泥曾作为快硬、早强水泥用于某些抗硫酸盐侵蚀的国防工程、抢建抢修工程,20年代后才逐渐扩展到一些工业与民用建筑中。30年代初在法国本土及其非洲殖民地地区的一批高铝水泥混凝土工程出现事故后,遂着手深入进行该水泥的水硬化机理和以强度下降问题为中心的耐久性研究。此后,在结构工程中的应用都比较慎重,而主要发展了在耐热、耐火混凝土和膨胀水泥混凝土中的应用。

半个多世纪以来的实践证明,在后两方面是比较成功的,可以说高铝水泥是不定形耐火材料和膨胀—自应力水泥混凝土发展的基础。对于高铝水泥在结构工程中的应用,尽管国际上还有争论,但现在多数人认为低水灰比高铝水泥混凝土是足够耐久的结构材料,不过使用中应以最低转化强度为设计依据。然而,在确定最低转化强度及其相关性上,仍缺乏全面的科学的定量方法,大都处于以实验数据为基础的探讨阶段。我认为,由于高铝水泥已经发展为整个系列,更难统一到同一个性能定量的格式上来。

在英国,对高铝水泥的性能和使用问题一直存在着争论和反复。该国结构工程师协会(I S E)在1964年发表了报告,推荐了T·D·Robson提出的混凝土“完全转化”强度和水灰比关系曲线,对高铝水泥混凝土在结构工程中的应用和混凝土工艺问题也作了一些规定,并于1965年制定了规范(CP116)。七十年代初该国一批使用高铝水泥混凝土的

房建出现事故后,使原来的争论又激发起来。A·M·Neville在他1975年出版的“高铝水泥混凝土”专著中,用了不少篇幅介绍这批事故发生的情况,带有渲染和算老帐的色彩。在没有结束事故的调查和得出可靠的论证之前,曾引起国内外对高铝水泥混凝土工程的一阵紧张气氛。该国在1975年的规范中便撤销了原来有关高铝水泥混凝土的材料。现在对该批事故原因的真相已经很清楚:没有按最低转化强度设计;许多结构混凝土超过总水灰比最大为0.40的限制;水泥的 K_2O 和 Na_2O 含量明显超过法国0.40%的限制。

由于英国事故,1974年后法国自己对于1970年颁布的政府通告,也作了重新审查,并于1979年提出了新的通告。它完全确认1970年申述过的观点:低水灰比(0.40以下)制作的高铝水泥混凝土是一种耐用的结构材料。

法国在高铝水泥研究、生产和使用上积累了较丰富的经验,也不存在象英国那样明显对立的往往还是不那么正常的争论,所以对高铝水泥一些问题的论述和看法比较客观,在国际上具有一定权威性。

我国对高铝水泥的应用问题实际上也存在着不同的看法,对国产回转窑烧结法高铝水泥长期性能的了解,也有个从不甚透彻到逐步深化的过程。特别是七十年代初英国出现的事故,及其后A·M·Neville的著作迅速传到了我国,国内水泥、混凝土工程界,也曾十分关心高铝水泥混凝土的安全问题。然而,目前我国已经没有专人深入研究高铝水泥生产及其混凝土中的问题了。这与我国作为回转窑烧结法生产高铝水泥先进国家之一的历史地位是不相称的。

(二)

尽管高铝水泥及其混凝土存在后期强度下降的缺陷,而且七十年代以来出现了不少可代替高铝水泥快硬、早强性能的特种水泥品种,但国际水泥化学界仍在对它进行着不少的研究。如第七届(巴黎)国际水泥化学会议的特种水泥专题中,共发表了42篇论文,其中有关高铝水泥的约占1/3;第六届(莫斯科)会议上“水泥及其性能”部分的69篇主要报告和补充报告中,专门论述高铝水泥的9篇,占总的1/7,占特种水泥的1/3。为何还如此得到重视,我认为大概出于如下缘由:

1. 由于存在后期强度下降的缺陷,便出现既往工程质量的评定和今后如何正确使用的问题,客观上要求研究和弄清影响强度下降的内外因素,进而研究和提出判断现场混凝土质量的可供选择的办法。或者试图寻求抑制高铝水泥强度下降的物理化学途径。

2. 高铝水泥是不定形耐火材料和膨胀—自应力混凝土发展的基础,把高铝水泥的熟料形成、水硬化行为、水泥石结构等方面的问题研究透彻,有助于了解它的派生材料的性质和行为,从而推动高铝水泥派生材料系列的发展和应用。

3. 地球上劣质矾土、富铝粘土很多,工业发达国家中各种富铝废渣不少。这些天然或次生的富铝原料靠制造传统的波特兰水泥来利用是很困难的,能吸收的量也不多。所以,人们针对高铝水泥后期强度下降的缺陷,

试图研究和发展它的改性品种或开拓成份介于高铝水泥与波特兰水泥之间的边缘(或中间)水泥系统,如所谓铁铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥等等。显然,把高铝水泥各种单矿物的行为研究透彻,将有助于这方面的发展。

4. 复合材料是材料科学的发展方向。就水泥混凝土与有机高分子材料的复合而言,目前国内外研制的仅处于机械的或物理的复合阶段。欲大幅度挖掘材料潜力,必须从有机材料与无机材料分子间的化学复合上取得突破。当今世界上用量最大的人造水泥胶凝材料中,高铝水泥石的 $C_4AH_5-C_2AH_3$ 系形成的络合水化物,具有独特的层状结构, $Ca_2Al(OH)_6$ 阳离子层被水所包围的阴离子夹层所分隔。而其中的 OH^- 阴离子或铝酸盐阴离子可在很大范围内为其他有机和无机的—价或二价阴离子所置换。我认为将来较有希望实现人们期待的化学复合。所以,高铝水泥水化物的行为、性状和结构继续吸引着材料科学研究工作者的兴趣。

为了让我国关心和从事过高铝水泥及其混凝土研究、生产、应用的同行及时了解国际上对有关问题的研究和看法,这里选择译辑了第七届国际水泥化学会议上发表的其中6篇论文。同时,也把A·M·Neville于1975年所著“高铝水泥混凝土”一书的结论译出,以供读者了解、比较。

(三)

C·M·George所作的“评述”,引用了国际上大部分从1974年以来发表的104篇文献,比较全面地评论了高铝水泥的制造、矿物组成、水化和应用中的主要问题及其研究进展现状。其内容分为五个部分:(1)组成;(2)水化;(3)碳化;(4)转化及其影响;(5)使用中的高铝水泥混凝土。其中除了关于碳化并不降低强度的解释比较牵强外(见“混

凝土与建筑构件”1982年第3期25页一文),整个“评述”是比较客观的,是近年来在这方面少见的一篇系统综述文章。“评述”的许多基本观点与我们在1973~1978年间的研究结果是一致或相似的。

J·Calleja(西班牙)教授的一篇是关于高铝水泥矿物成份计算的。他在特定化学成份范围内,以可能存在的相形成的假定为基

础,作了理论计算的尝试。但由于高铝水泥实际上是复杂的多元系统, C_2A_7 、 C_5A_3 、 CA 、 CA_2 等二元铝酸钙矿物熔解的不一致性,而且加热气氛性质的变化将引起有关的相互转变。所以看来即使在他针对的“Fondu”型高铝水泥成份范围内,这个问题也还没有得到满意的解决。尽管如此,他的计算已表明,甚至表观化学成份很相似的水泥,也可导致悬殊的矿物组成定量。这就有助于解释实践中表观成份上相同或相似的高铝水泥在性能上的重大差别。

P. Kittl等研究了组成从 C_2A_7 到 $CA_{3.5}$ 的各种铝酸钙盐显微结构与水化能力的关系。他们的工作显示:玻璃态结构与水的反应性很低,用再结晶化(热处理)的方法可以发展它的水化能力。他们发现玻璃态铝酸钙水化表面存在一个约5000 Å的外延附生层,从而阻碍更深层的水化进程。我们从这里可以得到启示:不同的工艺方法和冷却制度制成的高铝水泥,将会在水化行为以致水泥浆体的早期性能上出现差别,诸如凝结时间、需水量、砂浆混凝土的可施工性、早期(1、3)天强度等等。由此可见,注重工艺方法研究及总结经验、改进和提高烧成工艺的重要性。

P. Bhaskara Rao (印度)等采取往 CA 单矿物中加入 $C-S-H$ 或 $\beta-C_2S$,共同水化形成水化钙黄长石(C_2ASH_8)的办法,以达到水泥石强度后期不再下降的目的。原理上是很显然的,与近年来报导的铝酸盐一贝利特水泥和“Porsal”水泥一样,都是为了消除介稳水化产物 CAH_{10} 和 C_2AH_8 的出现,这已属于高铝水泥的改性品种。从该文作者的研究结果来看,强度并不高,而且要求 CA 和 $\beta-C_2S$ 细度匹配得当,所以这一抑制强度下降方法的现实意义还有待于实践验证。况且他们的实验中事实上仿照了铝酸盐一贝利特水泥中 CA 和 $\beta-C_2S$ 的比例关系。

本选辑中的第五、六篇论文是英国H. G. Midgley提出的。该作者是英国研究高

铝水泥的知名学者,发表过不少有创见的论文。他和合作者从水泥净浆、砂浆和混凝土的试验室实验得出的许多经验关系,至今还在国外被广泛用作监测、检查现场高铝水泥混凝土质量时的参考。这两篇论文虽然简短,但提供的资料有助于解释当前高铝水泥及其混凝土在使用中出现的一些现象。

他的“硬化高铝水泥在转化期间的强度回升与水泥熟料组成的关系”一文,第一次提出了强度回升值与高铝水泥中的硅酸盐矿物—可水化的多色矿和 $\beta-C_2S$ 有密切关系,但同时认为若 SiO_2 含量过多,则大量产生非活性的矿物:钙黄长石(C_2AS)。他因而推测水泥中 SiO_2 含量可能有个临界值,能使高铝水泥混凝土产生最大的强度回升。这比过去见到的有关著作中把强度回升一概笼统解释为未水化铝酸钙熟料的继续水化补偿作用,算是具体前进了一步。

在他的“高铝水泥混凝土的化学耐久性”一文中,确认了只要采用适当的制作方法和正确使用,高铝水泥混凝土是耐硫酸盐、氯化物和海水侵蚀的材料,但碱性水解(我们称谓“不正常碳化”)可完全破坏其中的水泥石结构。这些和我们在1973~1978年研究得出的结论是一致的。关于后者,论文作者通过酸溶液萃取法分析,发现凡是出现酥松、粉化的现场高铝水泥混凝土,其水泥石的 $Al_2O_3/Na_2O + 0.65K_2O$ (A/TA) 比总是较低。英国商品高铝水泥化学分析的统计表明, A/TA 比的极限为75.3。这本来就超过了法国用于结构混凝土的高铝水泥($Na_2O + 0.65K_2O$)应小于0.4%的控制极限。论文作者还提供了资料:对70个已经显出粉化的高铝水泥混凝土样进行分析,结果 A/TA 比为12.3~58.8,可见是其他原材料中引入了碱;而对同等数量未遭破坏的样品,则 A/TA 比为125~343,这表明该水泥石中的钾钠碱远远小于统计的极限。由此可见,水泥和集料以及拌合用水中游离碱的严格控制,对结构用高铝水泥混凝土、特别是钢筋

混凝土是十分重要的。因为那怕只是混凝土表层的酥松、粉化,也必将使保护层失去保护钢筋的作用。在我看来,70年代初英国出现的高铝水泥混凝土工程事故,与此有密切关系。因为碱性水解(实即不正常碳化)在任何转化程度上都是易遭损坏的,对高渗透性(大水灰比)的接触 CO_2 气的潮湿混凝土尤甚。

A·M·Neville所著“高铝水泥混凝土”一书(1975)年的结论,归结为一点就是:工程师对高铝水泥混凝土的强度下降是无法审查和预测的,而且随着时间的推移将进一步发展,而众多的学者围绕这个问题从事的各种试验研究的主要价值,只是对这项工程处理确定先后程序。因而坚持他于1963年反对应用高铝水泥混凝土的观点(1964年英国结构工程师协会发表了“高铝水泥混凝土在结构工程中的应用”报告——编译者注)。然而,细读该

著作全文不难发现(参见: A·M·Neville, “High Alumina Cement Concrete”, Copyright 1975),他所立论的主要依据是三个方面:(1)从高铝水泥的发展历史上,汇集了主要是20~30年代发生一批事故的实例;(2)综述对比了不同工作者得到的转化强度,因为不一致性很大,他认为这意味着高铝水泥的转化后强度是不能预测的,而且可能比现在通常报导过的还要低;(3)从现实中找的例子就是介绍了该著作发表前夕,即70年代初英国出现的一批高铝水泥混凝土事故的情况。同时,该专著中根本没有触及半个世纪以来许多并未失事的高铝水泥混凝土工程的历史事实。

在C·M·George的评述中,实际上隐约地从侧面回答或解释了A·M·Neville教授的上述论据。

(四)

本世纪20~30年代主要在西欧和非洲地区出现的事故,是在还不了解高铝水泥强度下降机理,而且混凝土施工技术较落后,水灰比、配合比和原材料控制极不严格的情况下发生的。正如C·M·George指出的:在一些早期使用的高铝水泥混凝土中,碱性水解(最初发现这一问题的工作在1935年,而公开发表在1936年——编译者注)确实是个问题,今天却很少碰到。因为今天既已公认维持低水灰比的头等重要地位,那么用一种高得足以发生碱性水解的孔隙度(主要决定于水灰比)制作的高铝水泥混凝土,不管碱存在与否,对长期使用都是不能接受的。我认为,历史事故的教训是重要的,但不能以它来否定已经发展、变化了的现实。对科学工作者来说,事故教训的重要性仅仅在于研究分析发生的原因,并寻求可行的对策,从而获得新的自由,知材善用。

关于不同工作者测得的转化强度存在差别问题,C·M·George是通过平均强度与特性强度之间,总水灰比(计入集料吸附的

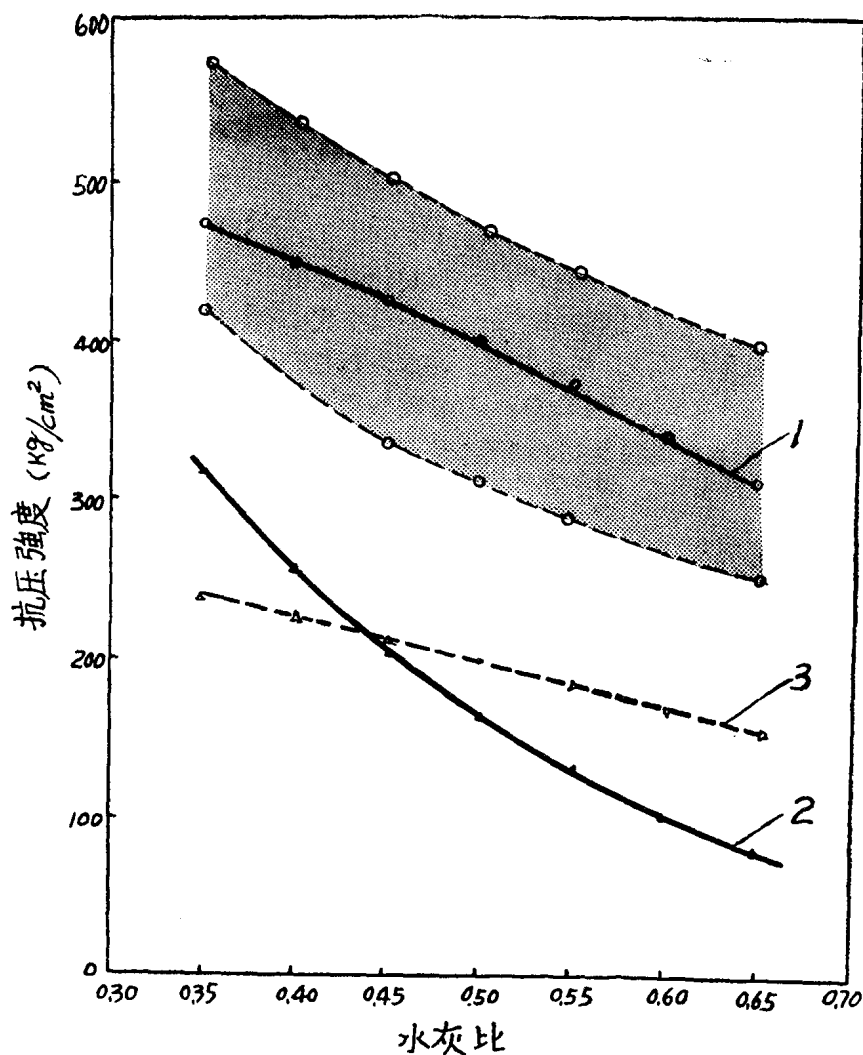
水)与游离水灰比(忽略集料吸附的水)之间的调整后,得到了满意的统一。如果某些工作者试验或使用时的情况确实存在这种情况,这样调整无疑是有说服力的。我们认为还可以从试验条件、水泥成分特别是矿物组成的差异上去解释。即使就国外一般建筑上用得较多的、 Al_2O_3 含量约40%的“Fondu”型高铝水泥而言,由于 Fe_2O_3 、 SiO_2 含量不同及制造工艺的差别,实际的水泥矿物组成便不一。显然,它们的转化后绝对强度不可能相同,特别是在试件制作等条件明显差异的情况下(比如室温15~25℃),且又以早期(1天或3天)强度的相对百分率表示时,更为悬殊。

对70年代初引起一阵恐慌的英国一批高铝水泥混凝土事故,在C·M·George所作“评述”的最后一节中提到了其发生的主要原因。我在本文前面也已归纳为三点。

最后还应当指出的是,A·M·Neville教授的著作是在对该批事故正在深入调查的过程中,而尚未最后结束的时候公诸于世的。我们应力戒先入为主。

我对高铝水泥混凝土总的看法是：水化产物晶型转化引起的强度下降，并不必然意味着发生事故；转化也不意味着它的耐久性必然缺乏。水灰比、温湿度、水泥矿物组成、原材料带入的碱、设计时选取的安全系数等合并考虑才能作出客观的判断。其中水灰比是头等重要的，因为在水灰比低于0.40的情况下，可以在一定程度上弥补其他因素带来的后果（见附图）。在通常的施工条件

下，若确实控制了低的水灰比，混凝土的单位水泥用量必然要高于400公斤，这显然就排除了贫瘠混凝土的出现。从附图可见，在施工现场条件下检验的3天强度，即使低于试验室设计的3天强度，也不一定就有问题。我们的研究表明，就最低转化强度与水灰比的函数关系而言，并不比波特兰水泥敏感；就转化后的总孔隙率而言，也并不比相同水灰比的波特兰水泥混凝土大。



附图：国产回转窑烧结法高铝水泥混凝土的早期强度和水热法最低转化强度与安全度的关系。

图中：1—严格标准条件下的三天强度；

2—同一成分水泥配制的混凝土50℃水热条件下出现的最低转化强度（自然条件下比该值高得多）；

3—设安全系数 $K=2$ ，以曲线1为基础的安全度线；

阴影部分—成型制作、养护条件在15~25℃下可能出现的早期强度范围。

(五)

现在国外(如英、法)都是以38℃的水热养护5天或6天来确定高铝水泥混凝土的最低转化强度,其理由主要是考虑使用中可能出现的湿热条件。在该条件下,我国产回转窑烧结法高铝水泥(Al_2O_3 50~58%)混凝土尚处于上升或和缓阶段。这显然是由于水泥矿物组成和有效矿物总量的差别所致。我认为,不同水泥成分特别是不同矿物组成的高

铝水泥混凝土,各自有出现最低转化强度的条件和期令,不应该也不可能统一于一个标准。

我们根据大量试验结果,于1978年对国产回转窑烧结法高铝水泥混凝土,提出了其最低转化强度与影响因素之间关系的经验表达式(见《硅酸盐学报》第8卷第3期,1980年):

$$R_{\min} = K \left(\frac{161k}{W/C} - 175 \right) \quad (1)$$

式中: $R_{\min}$ —混凝土最低转化强度 (kg/cm^2);

W/C —混凝土实际水灰比(适用范围0.35~0.65);

K —环境条件系数,建议取1.0~1.3;

k —水泥成份系数,建议取0.9~1.15。

C·M·George提出了按英国标准“915”制造的“Fondu”型高铝水泥(Al_2O_3 40%)混凝土、39个批次产品抽样检验统计的最低转化强度值。英国ISE在1964年也根据T.D. Robson的资料提出了高铝水泥混凝土的最

低转化强度值。

根据式(1),取环境条件系数 $K=1.15$ 、水泥成份系数 $k=1.05$ 的中等值计算,把我国回转窑烧结法高铝水泥混凝土的最低转化强度值与上述两位学者提出的数值比较如附表。

附表

年代和提出的作者	依 据 的 条 件	不同水灰比高铝水泥混凝土最低转化强度 (Kg/Cm^2)						
		0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65
1964年英国ISE根据T·D·Robson的资料公开	19℃养护1天,继之38℃水养护6天	428	339	268	208	165	131	105*
1976年提出,1978年进一步工作后公开。 (我国建材研究院陈金川、张汉文、白瑞峰等)	根据成型8小时后在50℃水中养护追溯的最低强度,并参照水泥成分和自然条件下出现的最低强度提出经验公式(1)计算	354	285	231	188	152	123	98
1980年法国C·M·George在第七届国际水泥化学会议上发表	18℃养护1天,继之38℃水养护5天	442	351	278*	222	178*	142*	116*

注: ①英国数据原为磅/时²,试件尺寸是4吋立方体,表中已换算为公斤/公分²再乘以0.85系数;

②法国数据原为兆帕,试件尺寸为10公分立方体,表中已按1兆帕 $\approx 10.2Kg/Cm^2$ 换算后再乘以0.85系数;

③我国数据大多数来源于10公分立方体,是按老标准乘以0.85系数统一以后提出经验公式的;

④表中带“*”数值是根据该作者提供的数据作图内插或外推而得的,以便统一比较。

从附表可见,按我们提出的经验公式(1)计算,结果都比英国、法国提出的最

低转化强度值低,看来是比较保险的。我们认为式(1)完全可用于评定我国既往高

铝水泥混凝土的工程质量,据以判断是否需要加固处理,以避免盲目性,节约国家资财。它对今后正确使用高铝水泥也可作为参考性的指示。

如果施工单位对当时现场混凝土的水灰比控制没有判断的把握,可降一级)即按原设计水灰比加0.05)计算,那就更为安全了。因为只要工地确实按过磅的重量配合比混拌,比如原设计 $450\text{kg}/\text{m}^3$ 水泥用量、0.40水灰比。此时,施工操作者如果再多加20公斤的单位用水量,那种混凝土混合物的流动性在操作需要上是难以想象的。我们唯一耽心的是,因为高铝水泥的潜伏期(即诱导期)极短,国外有些学者甚至认为某些铝酸钙矿物水化没有潜伏期,因而高铝水泥混凝土坍落度损失较快,往往出现假凝现象(实际上并未到达初凝)。在此情况下,如果施工人员怠惰,或者拌合物运输距离不考虑高铝水泥的特点,就极可能为了震捣省劲而发生随意再加水拌合的违章操作。不过,对稍为熟悉高铝水泥特性、责任心强的施工人员,是完全可以杜绝这一弊端的。我们亲自参加的一些工程实践已证实了这些看法。

我国施工机具、队伍现在还比较落后,要想在一些特殊需要的工程中使用好诸如高铝水泥、铁铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、双快水泥等一系列具有快凝、快硬、早强性能的特种水泥,我认为现有施工机具,如搅拌设备的型式和加水控制系统、震捣棒(器)的频率和效率,必须作相应的改革。同时,在施工前对施工队伍要作必要的训练。最好建立适应这类新品种水泥特性的小型施工队伍(或连队),跨行业跨地区只跟着这类水泥的用户而承担任务。如果没有这类任务,他们又可以胜任普通水泥混凝土的施工。这样,才能把我国的水泥科研成果特别是新品种水泥的科研成果,更快地转化为基本建设的生产力。

* * * *

本选辑的7篇译文都分别请陆纯煊高级工程师和郝德性、席耀忠、游宝坤工程师作了校对,最后由白景昌高级工程师总审校。我谨对他们的认真指导和热情支持,表示衷心的感谢。但由于本人的水平有限,选辑中的缺点甚至错误必定存在,敬请读者批评指正。

建筑材料科学研究院 张汉文

1981年12月

高铝水泥近期文献 (1974~1979) 的评述

C.M. George (法国拉法日公司)

概 要

世界上许多不同类型高铝水泥的广泛应用,并随之人们对铝酸盐化学的兴趣均在持续增加。其中最经常碰到的仍然是由天然矾土和石灰石以熔融法制造,其氧化铝含量约40%的那类水泥。通常熟知的Fondu型水泥是最早进行工业化生产的,从1908年开始的专利和以前评述的主要对象就是这种水泥。氧化铝的含量高达80%的一些高铝水泥几乎专门为耐火材料使用(接近于1800℃),它们是通过熔融和烧结两种的方法制造的,但在评述期间(1974~1979年),其制造工艺在总体上没有实质性变化。发表的有关这些特种水泥的文献,就其所提供的范围来说,只是叙述碱土质铝酸盐化学的一般知识。

高铝水泥的基本水硬性组分 $C_{12}A_7$ 、CA和 CA_2 ,通常报导为不一致熔(但也不是唯一的报导),特别是 $C_{12}A_7$ 的熔点似受氧的分压或水汽的影响。在低纯度水泥中氧化铁可熔于所有铝酸钙盐中,达到很高的程度,而在含硅高铝水泥中氧化铁能取代钙黄长石中的氧化铝多达50%。对多色矿(Pleochroite)的进一步研究,现在证明为了形成它的稳定相,要求很高的二价铁对三价铁离子的比率。但含氧化铝40%的高铝水泥中,可按上述方法容纳更多的氧化铁,因此在结晶产物中出现 C_2A-C_2F 固溶系列的铁铝酸钙盐,甚至还会出现游离的方铁矿。

铝酸钙盐与水的反应能力随C/A比而增加,但在CA为主的高铝水泥中,CA是最重要的水硬性组分。多色矿相对说来,基本上是惰性的,但铁铝酸盐固溶体具有显著的反应能力。钙黄长石是惰性的,但由于铝酸一钙水化物与该水泥中所具少量 $\beta-C_2S$ 生成的硅酸钙水化物的相互作用,水化钙黄长石(Stratlingite)就成为低纯度水泥的水化产物之一。在20℃或更低的温度下, CAH_{10} 是由CA形成的主要水化产物,30℃左右温度下 C_2AH_8 占支配地位。当温度进一步提高时,两者都越来越快地转化为 C_3AH_6 ,它们之间的化学定量关系靠形成 AH_3 和游离水来保持。这些由转化(或碳酸盐化*)析出的游离水,与等于或低于临界水灰比制作的混合物中的残留水泥进一步水化,使孔隙度的变化被减至最低程度。在室温下, C_4AF 的水化导致 $C_4(A,F)H_{13}$ 的形成,而在后期或较高温度下则形成 $C_3(A,F)H_6$ 。

在 C_4AH_n 结构中, $Ca_2Al(OH)_6^+$ 阳离子层被水的阴离子中间层分隔开,在阴离子中间层内有许多一价和二价的阴离子可从溶液中置换。 $Al(OH)_4^-$ 是个特别,它显示 C_2AH_8 为 C_4AH_{13} 的一种固溶体产物。在 C_2AH_8 中间层内某些阴离子的置换物赋予结构具有某种程度的稳定性,并减弱了向 C_3AH_6 转化的速度。

在碳酸盐存在的情况下,CA的水化导致单碳铝酸盐的形成,而且六角形铝酸盐向立方

* "Carbonation" 过去常译作“碳化”,实系“碳酸盐化”之误译,本文中予以改正——译注。

晶体转化的速度也较慢。碳酸盐化的最终产物是方解石和三水铝石。硬化水泥与大气 CO_2 ，以及硫酸盐溶液的反应生成钙矾石，而和氯化物形成单氯铝酸盐，在低水灰比时只是个非常缓慢的表面现象，而且对强度没有不利的影响。因此，化学侵蚀与高水灰比混合物的渗透性有关，而高水灰比在任何情况下仅仅为了强度的原因就是被禁止的。

从与CA或高铝水泥接触的溶液中，不会由于无水颗粒作为多相晶核而产生水化铝酸钙盐的沉淀。尽管如此，结晶析出的水化物的本质还是受溶液中C/A比的影响，而且在转化进行中显然还受最初沉淀的水化物的本质的影响。另一个新的结果是，无定形 CAH_n ($10 > n > 1.5$)的水化，虽然形成了水化物，但不产生胶结加固作用，而 CAH_{10} 在化学本质上是与由CA水化的产物一样的。因此在强度发展中，形态也是个关键因素。

大量文献持续探讨了转化对长期性能的影响。有些作者继续支持这样一个观点，即高铝水泥早期强度很高是由于 CAH_{10} 在固定的结构中发挥了防止转化的作用；其他作者仍然认为转化是一种不可避免的削弱性的原因。可是，温度和水灰比对高铝水泥混凝土耐久性的重要性，事实上是普遍承认的。虽则在某些情况下，在游离和总水灰比之间不能辨别清楚而造成混乱。涉及长期强度和转化之间关系的一些最重要的出版物都明确地表明，高铝水泥几乎在所有使用条件下转化都比较急速（几个月或几年），因此只能按低水灰比混合物的转化后强度进行设计，才能利用其快硬性能。已经出现了用衍生图象法（derivatographic）测量转化的许多工作。虽然在严格控制下这是一种有价值的技术，但广泛采用它来作为评定现场混凝土质量的一种快速方法，距可靠还颇远。它采用了转化程度作为期令的函数来推论水灰比依赖于甚至在实验室内都难以量化的结果，且又忽略了温度的影响。然而，在加热下，不管考虑与否，无论是使用低水灰比或高水灰比，都将引起急剧的转化。

提供了一些可供选择的评定质量的方法，而且提出的数据表明，转化后高铝水泥混凝土的孔隙度不比相同水灰比的波特兰水泥混凝土大。在转化与力学性能的关系方面，若干最新文献对高铝水泥混凝土的徐变和弹性模量提供了进一步的报导。

1. 组 成

1.1 制造

自从1908年法国最早的专利发表后，又报导了多种生产高铝水泥的方法，包括烧结、氧化条件下的熔融，高炉或化铁炉中的还原熔融，以及电炉中熔化⁽¹⁾。尽管致力于把工业废料作为原料来应用，在过去五年中，高铝水泥的制造方法没有大的改变。

1974年以来常以专利形式发表关于制造方法的文献，主要论及含70%或更多氧化铝的高铝水泥的生产。在这方面本文不拟广泛讨论，仅作一些简要叙述。

当采用含有足量氧化铁的原料时，烧结是难以控制的。于是，最通用型高铝水泥的制造中，熔融法仍最适用。其原料为红矾土和石灰石，所以这一产品的最初名称为Fondu

水泥。根据作者所知，与早期的某一报导相反⁽²⁾，已多年不用电炉融法生产成分约为38%CaO，39% Al_2O_3 ，16%氧化铁和4% SiO_2 的这种水泥了。

Teoreanu等人⁽³⁾报导了用硫酸亚铁作为矿化剂来烧结石灰或石灰石和氧化铝的实验室研究，而且同一研究所也叙述了氧化铝与镁、钙、钡碳酸盐混合物的烧结料的性能⁽⁴⁾。这种烧结料含20%或50%的镁氧尖晶石。通过对所制熟料孔隙度的研究，发现 $\text{BA}-\text{BA}_6-\text{BC}_2\text{A}_4$ 局部系统中的一些成分，烧结时没有液相形成，因而制得了很高耐火度的熟料，尽管它更难磨到水泥的细度。

Drozd和Wolek⁽⁵⁾对烧结法制备铝酸

铝水泥的早期研究,进行了进一步的工作。据报导所形成的主矿相为BA,它具有相当大的水硬性—水化热200~300卡/克—为商品高铝水泥的一倍。用这种水泥制备耐火混凝土时,若所用的水超过形成水化铝酸钡所需的最低水量,便形成氧化铝水化物和氢氧化钡,在大气CO₂条件下则形成碳酸钡。与铝酸钙盐相反,铝酸钡水泥的碳酸盐化并不增进强度。铝酸钡水泥的快凝特性可用例如柠檬酸盐和硼酸盐来延缓,而不是用卤化物、磷酸盐或糖类。虽则耐火度很高,铝酸钡水泥至今没有取得任何工业上的成功。

Kravchenko等^[6]研究了采用各种冶金炉渣烧结制造氧化铝含量为70~80%的高铝水泥。所用富氧化铝的渣子只含少量氧化硅,减少了钙黄长石(C₂AS)的含量,因此提高了最终熟料中CA的含量及其胶结性能。

Kondrashenko^[7]讨论了主要由CA₂组成的水泥的制备。这种水泥或在铝热法还原制造钛铁或铬铁中作为熔渣制得或将这些渣子配以适量铝氧和石灰在电炉中再熔制成。这种产品含有70~80%氧化铝,并以CA₂为主相,因此从本质上要比以CA为基础的水泥更耐火。然而,由于铝酸钙水硬活性随着CaO/Al₂O₃比提高而增加,它的水化速率及胶结功能大大低于铝酸—钙质水泥。

另一著作^[8]也讨论了用熔铝的冶金渣制造高铝水泥。使用此类渣(含Al₂O₃ 60~90%)通常伴生的困难之一,是由于存在AlN或Al₄C₃,它们与水接触后产生氨或烃的气体。在存在碳酸锰或氧化锰的情况下配以石灰,烧结此类矿渣,这类杂质便可排除。

此外,添加足量石灰后这类矿渣也可和锰铁或硅铁在电炉中重新熔炼。这一研究并不限于高纯水泥,其产品的成分范围是CaO 20~35%, Al₂O₃ 40~65%, SiO₂ 2~10%以及少量Fe₂O₃、MgO和其它杂质。据报导除具适当的后续强度外,凝结时间的范围为40~150分钟。

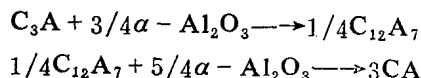
1.2 矿物学

1974年(莫斯科)国际水泥化学会议上Robson^[9]指出,工业高铝水泥中含有C₁₂A₇、CA和CA₂等铝酸钙以及铁铝酸盐。在固溶体中所有铝酸钙盐都能吸收相当数量的氧化铁,其余的铁则呈铁铝酸钙。氧化亚铁可作为方铁矿出现,也可以结合在多色矿内。

铁铝酸盐是终端组分C₂A—C₂F之间的固溶体。因此常给以C₄AF的通式。然而,在Fondu型高铝水泥中,组成总在固溶体范围内的高铁一边,以C₁₀AF₄的式子来表示^[9]。

在干燥条件下的C₁₂A₇,还有CA和CA₂。均被报导为不一致熔。但C₁₂A₇在高温下吸收水分并在1390℃熔化,所以例如它在空气中表现为一致熔。

在一篇论文^[10]中,研究了从C₃A和α-Al₂O₃来形成CA,而C₁₂A₇被说成是一种中间产物:



水汽的存在加快CA的形成。

但在另一篇论文中,Udalov, Chemekov_a和Appen^[11]用纯原料来制备,指出水汽不影响铝酸钙盐的熔化,而且C₁₂A₇在氧化气氛中一致熔。C₃A₃在820℃以上的氧化条件下分解为C₁₂A₇和CA,它在还原条件下是稳定的而且呈现为一致熔。对CA和CA₂的一致熔也作了阐述。

Petzold和Riedel^[12]讨论了电弧炉还原熔融矾土、石灰石和焦炭制成的高铝水泥的相组成。焦炭适量时可生产低铁(0.4~0.6%)水泥,而无明显的碳化钙形成。该水泥适于高温下使用。在所采取的条件下,原料中的SiO₂在产品中以β-C₂S出现,并在冷却到600℃以下自发转变成γ-C₂S,并因体积增加而粉化。添加氧化硼或氧化钒可将C₂S稳定为β-型。许多其它材料也有同样效果。在水泥强度发展与矿物组成的关系中,这些

作者都把 TiO_2 视为 SiO_2 。已经发表过当 $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ 被作为 SiO_2 考虑时,落在 C—A—S 相图的 CA— C_2S 线上,这种组成的结果是最佳的。这与早期观测到的单独考虑 SiO_2 (13) 的结果是一致的,即当成分接近 CA— C_2S · C_2AS ·CA 线时,可以最大量地利用 Al_2O_3 来形成 CA。

Glasser 和 Sorrentino (14,15) 相当程度地扩大了与 Fondu 型高铝水泥 ($\sim 40\% \text{Al}_2\text{O}_3$) 相当的相图的研究。

氧化钙—氧化铝—氧化硅—氧化铁系统的高铝水泥,在氧化条件下 ($\text{Po}_2 = 0.2$ 大气压,即自由空气中) 氧化亚铁对氧化铁总量的比值不超过 1.5。在这个系统中,固化时不形成多色矿。在同样的氧化程度下研究亚固相线 (Subsolidus) 得到同样的结果。又有进者,由于多色矿相有时是实际存在的,在高铝水泥中已经发现 (12) 它作为稳定相存在时,氧化亚铁对氧化铁的比值要高。这已被后来的论文所直接证实 (16)。同时,这些研究还指出达到大量形成钙黄长石的 SiO_2 含量比在氧化钙—氧化铝—氧化硅相图中要少。这对于解释该类水泥中 SiO_2 含量的上限是重要的,超过了这一限变,相当大量的 Al_2O_3 被用来形成 C_2AS , 而代替了形成 CA, 因此严重地降低了水硬活性。

在实践中,这一限度约为 $6\% \text{SiO}_2$, 而单从 C—A—S 相图来看,直到 CA/ C_2AS 的边界线上, SiO_2 的含量应不超过 10% 。因此多色矿的形成过去一直认为是与之有关的因素。最新的研究表明,在氧化铁存在的情况下, CA/ C_2AS 边界线移到 SiO_2 含量较低的区域,并且在实际条件下的确达到约 6% 的水平。

若干研究者已对多色矿作了进一步的研究。如果 MgO 被 FeO 或一些 Al_2O_3 被 Fe_2O_3 所代替,便发现在 $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—SiO}_2$ 系统中具有成分为 $22\text{CaO} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 的相 (17), 被认为相当于多色矿。用电

子显微镜分析就能得出合成多色矿的三种可能组成 (16): $22\text{CaO} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{FeO} \cdot 4\text{SiO}_2$, $23\text{CaO} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{FeO} \cdot 3.5\text{SiO}_2$, $23\text{CaO} \cdot 13(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{FeO} \cdot 4\text{SiO}_2$ 。

最后,通过对工业高铝水泥熟料中这个相的分析,可以推测出这样类型的一个通式 (18): $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{Fe}^{\text{II}})_A (\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Al})_B (\text{Al}_2\text{O}_7)_8 (\text{AlO}_4)_{6-x} (\text{SiTiO}_4)_x$, 式中 A 与 B 表示不同的值,以维持离子的平衡。典型的数值为 $A = 28$, $B = 13$, 但也观察到广泛的变化,从 $A = 31$, $B = 10$ 至 $A = 20$, $B = 17$ 。

1.3 硅质高铝水泥

大田 (Ohta) 和秋山 (Akiyama) 报导了对高氧化硅含量的高铝水泥组成的一些研究 (19)。一般说含 $10 \sim 16\% \text{SiO}_2$ 的水泥中有 C_3A 、 C_{12}A_7 和 CA 的存在。 SiO_2 含量高于 18% 的水泥中有大量 C_2S 和 C_2AS , 且具低得多的水硬活性。所有研究过的组成都很少或不含氧化铁。这些水泥与组成为 $33\% \text{CaO}$, $60\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\% \text{SiO}_2$ 型水泥混合物的性能也已论述。高硅水泥的 1、7、28 天强度比 CA/ CA_2 型水泥的强度低得多,但当对 CA/ CA_2 型水泥掺加 (如 20%) 高硅水泥时,其强度比 CA/ CA_2 型水泥本身的高。C/A 比最高的硅质水泥改善作用最大,但值得注意的是添加纯氧化硅也是有利的 (见表 1)。

硅质水泥掺量高于 20% 的混合物,除了具 C/A 比最高的情况外,都逐渐显示出不良的性能。也许除了 C/A 比 1.85 的水泥而不是 C/A 比 1.35 的水泥在一天以内期令中出现强度增加以外,上述结果解释起来是有些困难的一是 C_{12}A_7 的加速作用吗?

Zakharov (20) 叙述了化学成分介于高铝水泥和普通波特兰水泥之间的贝利特高铝水泥的制备。原料为石灰石和富铝粘土,用少

* 原文为 $23\text{CaO} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Fe} \cdot 3.5\text{SiO}_2$ ——译注。

量石膏作矿化剂, 在适当低温下烧结随之急冷。用这个方法 (控制反应在平衡到达以前进行) 制成主要含有 β - C_2S 和 CA 的熟料, 且避免惰性矿相 C_2AS 的形成。 β - C_2S 的含量

达60%而 CA 含量很低。原料中绝大部分氧化铁在硅酸盐和铝酸盐相的固溶体中出现, 而石膏以 C_4A_3S 的形式结合。

取自文献 (19) 数据的汇总

表1

$R^* = CA/CA_2$ 型水泥和硅质水泥按 80:20 混合的一天强度对单纯 CA/CA_2 型水泥一天强度的比值。						
R^*	1	1.2	1.27	1.5	1.9	2.3
硅质水泥的 SiO_2 含量 (%)	20	20	16	100	16	16
硅质水泥的 C/A 比	1.35	1.85	1	—	1.3	1.33
报导的硅质水泥的矿物组成	CA C_2AS C_2S	CA $C_{11}A_7$ C_2S	CA C_2AS C_2S	纯二氧化硅	CA C_2AS C_2S	CA $C_{11}A_7$ C_2S
R	0	0.64	0.56	0	0	1

$R =$ 硅质水泥一天强度对 CA/CA_2 型水泥一天强度的比值。

另一论文⁽²¹⁾亦叙述了这种水泥, 名曰“Porsal”水泥, 也以实验室规模制造了约 60% β - C_2S , 15% C_4A_3S , 9% $C_{11}A_7$, 和约 6~7% CA 的熟料。在约 1300°C 下煅烧 20 分钟, 之后用空气急冷。

正如从它的矿物组成可以预料到的, 这类水泥显示的水化动力学, 比之高铝水泥更具波特兰水泥的特征。因此, 用 Porsal 水泥在水灰比略低于 0.5 下制作的标准砂浆经 3 天正常养护后达到 14 兆帕*的抗压强度, 28 天后达到 26.5 兆帕。尽管这种水泥约含 20% 氧化铝, 比波特兰水泥中要高, 但其本身的化

学物理特性却不属于高铝水泥类。

Sorrentino⁽²²⁾叙述了 β - C_2S - $C_{11}A_7$ -CaX 型水泥的制备, 在水汽存在的条件下, 加入诸如氟化物、氯化物或溴化物等矿化剂, 在约 900°C 下进行烧结。这种方法与 Zakharov 的方法不同, 它在加热过程中达到了平衡。大量 $C_{11}A_7$ -CaX 相的存在引起极快的凝结, 要加大量石膏以保持施工性能。据报导, 这种水泥的早期强度介乎波特兰水泥与高铝水泥之间, 但这个系统显得有些难以控制。

2. 水 化

高铝水泥的一般化学原理在过去很多著作中已进行过广泛论述, 例如 Robson 在 1962 年⁽¹⁾, Lea 在 1970 年⁽²³⁾, Talaber 在 1974 年⁽²⁾, 而自 1974 年以来发表的有关这方面内容的论文实质上是扩展了以前就提出的观点。

应该提到最常用的 Fondu 型高铝水泥,

尽管它以铝酸一钙为主相, 但其含量不超过 50%。因此, 在了解这种水泥的水化及其它特性时, 重要的是应该考虑其所含的其它几种水硬性组分: $C_{11}A_7$ 、 C_2S 及 C_4AF 。最新的研究没有忽略这一事实, 但更多的工作, 特别是在含铁相方面无疑是必要的。

*1兆帕 $\approx$ 10.19公斤/厘米²——译注。

2.1 铝酸钙盐

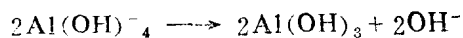
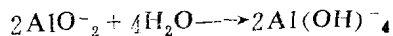
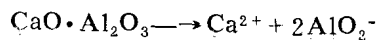
Barret 及其合作者^[24,25]研究了铝酸钙盐注水初期,即直到初凝阶段发生的过程。他们研究了纯 CA 和 Fondu 型高铝水泥。

在第一批试验中,注水最初 5—10 分钟(在 21℃ 下搅拌),导致滤液中氧化钙和氧化铝的最大浓度,所得滤液的性状(曲线 B)与 Wells 型曲线相对比。当固体放在不含 CO₂ 的蒸馏水中时,对纯 CA 来说, W 曲线(有剩余固体的非匀相系统)和 B 曲线(滤去固体的匀相系统)都有一个诱导期,其特征在于氧化钙和氧化铝浓度的稳定性。与采用水泥来对比,其 B 曲线显出诱导期而 W 曲线则无诱导期。这可推测在测定 W 曲线中,纯 CA 颗粒的存在并不能提供形成水化物的核化表面。反之,当用水泥来代替合成 CA 时,就可能发生核化机理。然而,当以 CA 与水或水泥与水所得饱和滤液和水泥一起搅动时, W 和 B 曲线都显出诱导期。因此在水泥—纯水系统中没有诱导期,不能归因于水泥颗粒的非匀相核化。

在第二批试验中,把高铝水泥用水进行不同时间的预处理(最长为半小时),然后再与饱和滤液接触。预处理时间越长,在 Wells 曲线上看到的诱导期相应地就越短。还观察到(没有经水预处理的)新鲜高铝水泥与滤液接触中的诱导期随滤液不饱和程度的提高而缩短。这清楚地表明水泥的初期溶解是激发大量水化物沉淀的关键因素。

在理解铝酸钙盐与水初期接触中的性状方面,这些结果是继续前进的重要一步。

其它论文^[26,27]阐述了铝酸钙盐的初期溶解与溶液 pH 值的关系。这个过程是由浓度变化的动力学和搅拌引起的加速作用两者所控制的渗透过程。象 Barret 那样,这项工作也采用大的液/固比,并使用单晶让过程减缓到容易测定的速度。对 CA 和 C₁₂A₇ 两者都进行了研究。由于已溶解铝酸钙离解形成的铝酸盐离子水解,使 pH 值发展到 11.5:



与这一点相一致,铝酸钙盐的溶液浓度随 pH 值而提高,而且如同在氧化铝凝胶—水系统中发现的那样, CA—水系统中达到了相同数值。并且人为地提高溶剂相的 pH 值,就会降低铝酸钙的溶解速度。

不论起始的铝酸钙盐本质是什么,溶液中的 C/A 比都是 1.1~1.2。这些结果与以前论文所述很相一致,即达到饱和时纯 CA 与高铝水泥各自给出的数值在同一范围内。但应注意, Fondu 型水泥的初期水化,其溶液中的 C/A 比销高于纯 CA。

C₁₂A₇ 溶解极快,比 CA 或 CA₂ 要快得多(溶解速度的确随铝酸钙盐的 C/A 比而提高)。因此,与 Barret^[24,25]所提水化产物的形成机理没有分歧,他报导的 B 曲线上,(含有一些 C₁₂A₇ 的)高铝水泥的诱导期比纯 CA 的短些,就可能或至少部分地由于这一影响。与上述观念相一致,如 Smith 重新报导的那样^[28],已经知道含有 C₁₂A₇ 的高铝水泥凝结时间加快。

有关文献^[26]还报导, C₂AH₈ 是 CA 与 25℃ 的水相接触后最初沉淀的水化产物(若核化速度慢于无水材料的溶解速度,则首先沉淀的为 C₄AH₁₃),因此 CA 和它自己的溶液不相平衡。

Berger 与 Pushnyakova^[29]研究了碱金属氢氧化物溶液中 C₃AH₆ 的溶解度。溶解度随碱的浓度(因此和 pH 值)及 Li、Na、K 的活性顺序而增加。添加氢氧化钙的结果是降低溶解度。已溶 C₃AH₆ 的溶液浓度达到最大值后开始进入准平衡状态,此时溶液与固相共存, DTA 测得固相中含有一些 C₄AH₁₃, 并随所使用氢氧化物的浓度成比例地增加。

Costa, Massazza 和 Testolin^[30]叙述了 C₁₂A₇ 和 C₁₁A₇·CaF₂ 的水化作用。尽管这一研究针对波特兰水泥的性状,但其结果对常