

阿利尼特矿物的研究进展

侯贵华

(盐城工学院建筑材料工程系, 盐城, 224003)

摘要 综述了阿利尼特(Alinite)矿物被合成以来,其化学组成、结构及其水化性能的研究成果,并将其与C₃S的性能作了比较和评述。

关键词 阿利尼特 化学组成 结构参数 节能型水泥

分类号 TQ172

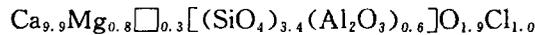
传统波特兰水泥的生产,因其主要矿物——硅酸三钙需在很高的温度(1300~1450℃)下形成,所以水泥的能耗高。另一方面,全球的能源危机,伴随着燃料价格的上涨,迫切需要我们寻找降低胶凝材料生产能耗的方法和途径。低温合成胶凝性物质是该途径之一,其中新的低温形成矿物——阿利尼特合成及其性能倍受人们的关注,本文拟就该方面的研究进展作一综述。

1 阿利尼特的化学组成

硅酸三钙[Ca₃(SiO₄)O]中的O²⁻离子能被Cl⁻所部分取代,V. V. Ilyukhin等^[1]证实了上述设想,他们用CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaCl₂五组分,首次合成了一个新的矿物,其完整的分子式为Ca₁₁(Si_{0.75}Al_{0.25})O₁₈Cl,该新矿物被命名为阿利尼特。

F. V. Lampe等^[2]于1150℃合成了阿利尼特,并运用多种近代测试技术,对该矿物的组成与结构作了进一步研究。研究表明:该矿物中钙原子可被Mg部分取代,且MgO是组成中不可缺少的组分。

他们根据Ilyukhin提出的结构分子式,并假定XO₄四面体中的X位置均被Si和Al填满,且按分子电中性原则,得出下列阿利尼特分子式:



(其中□空位是据Ilyukhin的分子式应有11个阴离子位置,而推论出的空位)。

在阿利尼特结构中,Ca和Si分别被Mg和Al有限地替代,据EPMA分析,这个有限范围可表述为下式:

Ca_{10.0}Mg_{0.6}~Ca_{0.95}和Si_{3.3}A_{10.7}~Si_{3.6}A_{10.4},进一步的研究表明^[3],其化学分子式可表达为:



在此基础上,J. Neubauer等^[4]再一次证实了阿利尼特的固溶特性,他们据文献^[3]的分子式,推算得Si/Al摩尔应在5.9与8.5之间,MgO的含量应为0.52~0.86摩尔(以10Ca计)。据此,在1100℃下,他们用不同量的MgO(0.25~1.00mol)和SiO₂/Al₂O₃摩尔比(3.3/0.7~3.5/0.5)进行阿利尼特单矿物的合成试验研究。

结果表明,只有当组成符合下列表达式时,才能合成出纯净的单矿物——阿利尼特,这个表达式为 $\text{Ca}_{10}\text{M}_{1-x/2}\square_{x/2}[(\text{SiO}_4(\text{AlO}_4)_{1-x}\text{O}_2\text{Cl})]$ ($x=0.35\sim 0.45$)

具有代表性的不同作者所推荐的分子式如表1。

表1 阿利尼特的化学分子式

作者	分子式
[1]	$\text{Ca}_{11}(\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_4\text{O}_{18}\text{Cl}$
[2]	$\text{Ca}_{9.9}\text{Mg}_{0.8}\square_{0.3}[(\text{SiO}_4)_{3.4}(\text{AlO}_4)_{0.6}\text{O}_{1.9}\text{Cl}]$
[3]	$\text{Ca}_{10}\text{Mg}_{1-z}\square_z[(\text{SiO}_4)_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{Cl}]$ ($y=z+x/2$)
[4]	$\text{CaMg}_{1-x/2}\square_{x/2}[(\text{SiO}_4)_{3+x}(\text{AlO}_4)_{1-x}\text{O}_2\text{Cl}]$ ($0.35 < x < 0.45$)

同 C_3S 相比,阿利尼特的组成要复杂得多,它为一组在有限范围内变化的固溶物质,且形成温度远低于 C_3S 。另一方面, CaS 被 Mg 、 Si 被 Al 、 O 被 Cl 替换,可以在有限范围内进行,它的这种性质是 C_3S 所没有的。

再者,从其化学组成的研究历史来看,都是以 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ 为始点,经过大量的试验而演变为式[4]的组成。其次,从通常的分子电中性原则来看,最新研究结果——式[4]用“ \square ”来进行电荷平衡,仍显不足,因而对此作进一步组成间关系的研究是必要的。

2 阿利尼特的结构及其参数

作者[1]通过测定,并依据分子式 $\text{Ca}_{11}(\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_{18}\text{Cl}$ 首次提出,阿利尼特的结构参数 $a=10.471(\text{\AA})$, $C=8.671\text{\AA}$, 空间群 I_{42} , 单位晶胞含有两个分子式为 $\text{Ca}_{11}(\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_4\text{O}_{18}\text{Cl}$ 的结构单位,它的结构形式为在三种不同位置的钙八面体组成的框架中,含有铝、硅—氧四面体。阿利尼特的结构单元内留有较大的空腔,且多面体为变形体^{[2][4]},这可能是该矿物水化活性高的主要原因之一。

对于该矿物的结构参数,[1][2][3][4]的作者分别进行了测定、计量,表二为不同作者所得的结构参数。

从表2可以看出,结构参数接近,尽管各个作者的试验条件有些差异。

表2 阿利尼特的结构参数表

作者	Si/Al(mol比)	MgO(mol)	空间群	ao(A)	C _o (A)
[1]	3	—	$I_{42}m$	10.471	8.617
[2]	5.67	0.8	$I_{42}m$	10.451	8.582
[3]	5.9~8.5	0.52~0.86	$I_{42}m$	10.479	8.597
[4]	5.15~6.27	0.775~0.825	$I_{42}m$	10.472~10.451	8.583~8.615

就阿利尼特结构中的 Cl^- 来说,由于其在与水发生水化时,可能会引起钢筋锈蚀,能否由其它离子来代替 Cl 的位置,从而避免可能产生的腐蚀,这是人们关心的另一个问题,研究^{[5][6]}表明, Cl 被 F 、 Br 代替是可能的。

3 阿利尼特的水化性能

阿利尼特的水化过程可分为三个阶段^[7],第一阶段,该矿物与水反应迅速,这是由该矿物的化学组成复杂,结构内留有空隙且结晶不规则所致。第二阶段,反应速度逐渐趋慢,这可能是

由于形成的水化产物覆盖在未水化晶体的表面,阻碍了扩散过程的进行。第三阶段为衰退期,水化 28 天,阿利尼特的水化程度约为 97%,反应几乎完全。

从图 1 的阿利尼特与 C₃S 的水化动力学曲线可以看出:前者在实验时间(70 小时)内有相当高的水化反应活性,远高于 C₃S 的反应活性。水化 1h,阿利尼特水化程度为 22%,而 C₃S 约为 10%;水化 12h,前者约水化了 70%;而后者约为 20%;水化 24h,前者约水化了 70%,而后者约 25%。

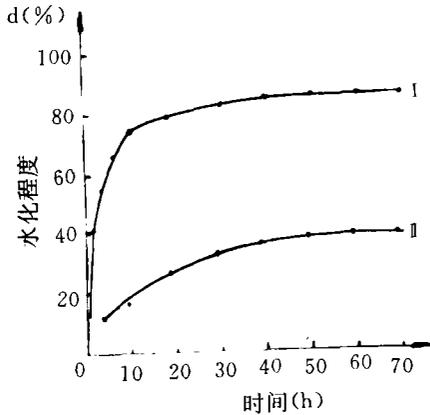


图 1 阿利尼特(I)和 C₃S(II)水化动力学曲线

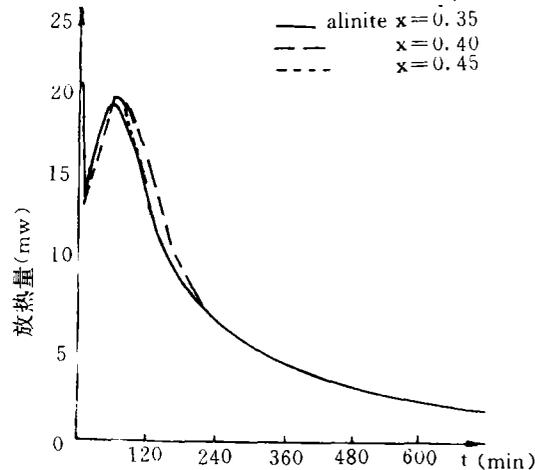


图 2 不同组成的阿利尼特的放热曲线

研究还表明,阿利尼特的水化产物主要为 C—S—H 凝胶, Ca(OH)₂ 和 C₃A · CaY₂ · (Y 为 Cl⁻、OH⁻ 和 CO₃²⁻)。

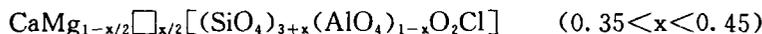
就纯阿利尼特水化速率与其组成的关系来看, Si/Al 比的变化,不会引起水化性能的多大变化^[4],图 2 为不同 Si/Al 比组成的矿物水化放热曲线。

4 水化液相中的氯及钢筋锈蚀

氯容易引起钢筋锈蚀,已被人们所公认,但阿利尼特水泥的氯在水化时是否会溶出足够的量,从而引起钢筋锈蚀,则争论已久,作者^[8]通过钢筋混凝土锈蚀试验表明,5 年后钢筋已严重腐蚀,而作者^{[9][10]}等同样用试验证明:水化时, Cl⁻ 大多数被结合于生成的水化产物中,不会引起钢筋锈蚀,问题的交点可能是在于熟料中游离氯含量的多少,及存在于水中的 Cl⁻ 是否能被环境介质中的其它离子所置换而游离出来,从而造成腐蚀。迄今为止,人们尚未就钢筋锈蚀问题形成共识,从而极大地限制了阿利尼特水泥的发展。

5 结果与展望

阿利尼特为组成复杂的矿物,最具代表性的化学分子表达式为:



同 C₃S 相比,阿利尼特低温形成(1150℃),水化活性高,但是,该矿物中的氯有可能引起钢筋锈蚀,从而限制了它的发展。因此,如何克服该矿物的缺点,而保持其优良特点:即寻找可能替代该矿物中的氯的元素,从而合成出不具有钢筋锈蚀而保持其低温形成和水化活性高的新物质,是十分重要的研究课题。

(下转第 39 页)

棉纤维成熟度的测定

刘丽

陈昌江

(盐城工学院,盐城,224003) (盐城市纤维检验所,盐城,224001)

摘要 较详细地介绍了测定棉纤维成熟度的重要意义及利用中腔胞壁对比法测定纤维成熟度系数的基本原理和方法,对具体实践操作有一定指导作用。

关键词 棉纤维 成熟度 测定

分类号 TS102

因为棉纤维的各项性能几乎都与成熟度有着密切的关系,所以棉纤维成熟度的高低与纺纱工艺、成品质量关系十分密切。本文就测定棉纤维成熟度的重要意义及利用中腔胞壁对比法测定纤维成熟度系数的基本原理和方法总结如下。

(一)测定棉纤维成熟度的重要意义

棉纤维成熟度是指纤维细胞壁的加厚程度,胞壁愈厚,成熟愈好。通常讲的纤维成熟度,是指一批原棉的平均成熟度。

棉纤维成熟度的高低与纺纱工艺、成品质量关系十分密切:1、成熟度高的棉纤维能经受打击,易清除杂质,不易产生棉结和索丝;2、成熟度高的棉纤维吸湿较低,弹性较好,加捻效率较低;3、成熟度高的棉纤维在加工过程中飞花和落棉少,成品制成率高;4、成熟度中等的棉纤维,由于纤维较细,因而成纱强度高;成熟度过低的棉纤维成纱强度不高;成熟度过高的棉纤维,成纱强度亦低。但成熟度高的棉纤维在加工成织物后,耐磨性较好;5、成熟度高的棉纤维吸色性较好,物染色均匀。成熟度低的薄壁纤维吸色性差,容易在深色织物上显现白星,影响外观;6、棉纤维成熟度较高时,手感柔和,成纱条干较均匀;成熟度稍低,细度较细时,对成纱条干均匀有利。

(二)显微镜直接测量成熟度系数的基本原理

将一根棉纤维横截面的周长画成圆,则此圆的直径 D 可作为纤维的理论直径(见图),设 D 为棉纤维理论直径, C 为周长,则 $D=C/\pi$ 。

用同法求出中腔理论直径 d_0 ,计算棉纤维横截面积 S_1 (不包括中腔),则 $S_1=\pi(D^2-d^2)/4$
($D-d_0$)/2= t (t 为胞壁厚度)

按测试标准规定,最不成熟的棉纤维,成熟系数为 0.00 时, $2t/D=0.05$;一般成熟的棉纤维,成熟系数为 2.00 时, $2t/D=0.35$;最成熟的棉纤维,成熟系数为 5.00 时, $2t/D=0.80$ 。成熟系数每增加 0.25, $2t/D$ 增加 0.0375。成熟系数与 $2t/D$ 比例值呈直线关系,见表。