

水 化 硫 鋁 酸 鈣

对快硬水泥性能的影响

3 · M · 拉 辽 諾 娃 著
王 家 治 译

中 国 工 业 出 版 社

本书是苏联建筑科学院混凝土与钢筋混凝土研究所“科学通报”第5集。书内提供了許多文献資料，介紹水化硫鋁酸鈣在快硬水泥（磨細的波特兰水泥熟料掺入10%以下的石膏）中的形成条件，以及用化学分析、岩相分析、电子显微镜分析、热譜分析和物理試驗等方法对各种快硬水泥进行綜合研究的結果。

本书可供水泥生产者、建筑工作者和科学研究人員参考。

譯文經建筑工程部建筑材料科学研究院刘公誠工程师从技术上进行了校閱，謹致謝忱。

З. М. ЛАРИОНОВА

**ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОСУЛЬФОАЛЮМИНАТА
КАЛЬЦИЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ОСНОВНЫЕ
СВОЙСТВА БЫСТРОТВЕРДЕЮЩЕГО ЦЕМЕНТА**

ГОССТРОЙИЗДАТ

МОСКВА-1959

* * *

水化硫鋁酸鈣对快硬水泥性能的影响

王家治譯

*

中国工业出版社建筑图书編輯室編輯（北京佟麟閣路丙10号）

中国工业出版社出版（北京佟麟閣路丙10号）

（北京市书刊出版事业許可証出字第110号）

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 787×1092 $\frac{1}{32}$ · 印張 2 · 字数 46,000

1962年4月北京第一版·1962年4月北京第一次印刷

印数：0001—2,400 · 定价(10-6)0.28元

*

統一书号：15165·1321(建工-173)

前 言

在正常硬化条件下，能使混凝土的一天强度达到二十八天强度的40—50%的水泥，称为快硬水泥。快硬混凝土的制作方法之一就是向高铝波特兰水泥中掺入大量的石膏（视熟料的成分而定，其掺加量可高达10%）。

工学博士 A·E·杰索夫教授及其同事们在快硬混凝土方面所从事的研究〔12〕表明，快硬混凝土具有为普通混凝土所不及的优点。掺有适量半水石膏的波特兰水泥，具有速凝和早期（一天）强度高（达二十八天强度的68%）的特性。用该种水泥制作的快硬混凝土具有良好的抗硫酸盐性、抗水性和耐蚀性，在65—100°C（视熟料成分而定）温度下具有耐热性。快硬混凝土的收缩性比普通混凝土小，而在某些情况下，还有所膨胀。这种混凝土对钢筋具有足够的握裹力；在潮湿介质中养护六个月后，未发现钢筋有锈蚀现象。

因此，快硬水泥是不需要经过热处理便可直接用来生产混凝土和钢筋混凝土制件的珍贵的胶凝材料。目前，快硬混凝土已在国民经济中应用。

根据本书所列资料可以认为，在快硬水泥中，石膏与熟料中的铝酸钙相互作用能够生成水化硫铝酸钙。显然，水化硫铝酸钙的存在，既能促进强度迅速地增长，又可使快硬水泥具有比普通水泥为高的强度。

编写本书的目的是通过对纯矿物的实验和研究的结果，来探讨水化硫铝酸钙的生成条件、存在形式和直接存在于快硬水泥中的稳定性，从而肯定硫铝酸盐对快硬水泥主要技术性能的影响。

Л·В·尼基契娜工程师，助理研究员 Г·Л·格兰别尔格和 С·И·格尔齐科娃，结构设计技术员 А·А·叶罗缅等人也都积极地参加了这项研究工作。

目 录

前言

有关水化硫铝酸钙在硫酸盐波特兰水泥中形成的资料.....	1
原料的某些性能.....	16
快硬水泥的强度与其硬化体结构间的关系.....	23
在熟料+硫酸钙+水的系统中水化硫铝酸钙的形成.....	33
結論.....	57
参考文献.....	59

有关水化硫鋁酸鈣在硫酸盐

波特兰水泥中形成的資料

В.В.金德(Кинд)和Н.А.阿列克山德 洛夫斯基(Александровский)在《硫鋁酸鈣的形成条件》〔16〕一文中,叙述了自1840年起所謂《水泥杆菌》的研究史。1862年,坎德洛(Кандло)在混合鋁酸鈣和石膏飽和溶液时,获得了 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{CaSO}_4 \cdot 59\text{H}_2\text{O}$ 小球粒晶体。他发现这种晶体稍溶于水,但不溶于酒精和 CaO 大于0.2克/升的石灰水中。

米哈埃里斯(Михаэлис)使硫酸鋁溶液与石灰水反应,也获得了这样的化合物,并确定其化学分子式为 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$,这个分子式在实际上一直到今天。虽然这个分子式与坎德洛的分子式有所不同,但就其文献資料所記載的情况来看,二者系同一种化合物。米哈埃里斯所得到的晶体,其外觀形状与《杆菌》相似,故称之为《水泥杆菌》。

米哈埃里斯的无水化合物分子式—— $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4$,很快便为杰瓦利(Деваль)、庫尔(Кюль)和阿尔別尔特(Альберт)、拉富馬(Лафума)等人所証实,但在化合物結晶水分子数这一点上,意見还有所分歧,結晶水分子数的不同是由于制备与干燥試样的方法不同而产生的。

关于水化硫鋁酸鈣对混凝土破坏所发生的影响問題,多年来一直是一个爭論的問題。米哈埃里斯是首先提出硫酸盐溶液对混凝土起破坏作用的人之一。根据他的意見,在混凝土中生成的《水泥杆菌》,是一种含有大量水分的晶体,所以大大地增加了

它的体积。这个理論已为列沙捷尔利 (Лешателье) [62]、坎德洛、А·А·巴依科夫 (Байков) [4] 和庫尔 [58] 等人所証实。

但是也有反对这一理論的，其所以反对主要是因为遭到了破坏的混凝土中，一般并没有发现水化硫鋁酸鈣的晶体。

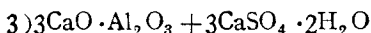
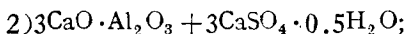
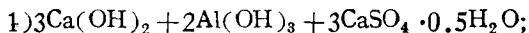
例如，列布法特 (Ребуффат) 就否認在海水中能够生成硫鋁酸盐，認為海水犹如鈉盐和鎂盐的稀溶液，会很快地分解硫鋁酸盐。

尼茨舍 (Нитше) [67] 通过实验証明了列布法特关于海水作用的論断，但肯定在硫酸盐的稀溶液、死水、沼泽水和地下水都含有硫鋁酸盐。根据他的意見，如果混凝土块或砂浆块从上述介質中取出，經過干燥并置于放大 50—100 倍的显微镜下观察时，不难看到这种晶体。

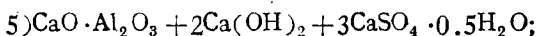
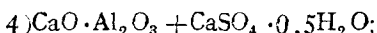
福尔艾 (Форе) [75] 曾在列沙捷尔利的实验室里工作过，他也指出硫鋁酸鈣是容易生成的，并且还有可能生成其它更为复杂的絡盐。

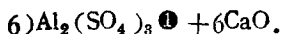
水化硫鋁酸鈣是混凝土的破坏者的意見，愈益引起許多研究者的兴趣。許多研究者都致力于制取純硫鋁酸盐，以便研究它的性質。

В·В·金德和Н·А·阿列克山德洛夫斯基在分子比例关系中考虑了結晶水这一因素，曾采用了下列各种不同的組份順利地制得了硫鋁酸盐的純化合物：

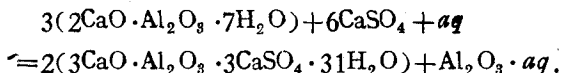


(在此情况下，其反应过程較 « 2 » 快)；





拉富馬〔59〕將 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液慢慢注入石灰乳中，用這一方法制得了純水化硫鋁酸鈣〔16〕，石灰乳中的石灰含量比硫酸鋁所需要的含量稍多些。經數小時振蕩後，在混合溶液中便形成了片狀硫鋁酸鹽沉淀物，放置數天後將其置于顯微鏡下觀察，便可發現硫鋁酸鹽的細的針狀晶体。拉富馬還將石膏放入鋁酸鈣懸浮液中，制取了硫鋁酸鈣：



拉富馬在結論中寫道：「每當石灰、石膏和氧化鋁（能够反應的）三種物質共存於水介質中時，不論三者之間的比例如何，都能生成有三個分子 CaSO_4 的水化硫鋁酸鈣。硫鋁酸鹽的生成反應一直進行到這三者之中量最少的一種物質完全消耗淨盡為止」。

吉特曼（Гиттман）和吉利（Гиль）〔49〕曾提到庫爾和阿爾別爾特也是將一個當量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 注入石灰水中而制得了水化硫鋁酸鈣。他們還將鋁酸鈣溶液與石膏飽和溶液混合制得了硫鋁酸鹽。

李氏（Ли）和杰什（Деш）〔60〕把石灰和石膏飽和溶液混合後，注入1.2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，成功地制得了純水化硫鋁酸鈣。

Т·Ю·柳畢莫娃（Любимова）〔20〕把化學純硫酸鈣飽和溶液與鋁酸三鈣溶液混合後，形成了硫鋁酸鹽針狀晶体，其折光率 $N_g = 1.457 \pm 0.005$ ； $N_p = 1.465 \pm 0.005$ ，長度為15—20微米。

① 原書為 $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ，恐系印刷錯誤。

包格 (Bor) [43] 認為, 摻入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使石膏和鋁酸鈣溶液相互作用, 是制取硫鋁酸鈣最好的一種方法。硫鋁酸鈣的晶体是細長針狀六面體, 單軸晶, 負光性——負延長。

在鈉光中的折光率: $\omega = 1.464 \pm 0.002$ 和 $\varepsilon = 1.458 \pm 0.002$, 雙折射率為 0.006, 在 20°C 溫度下的比重為 1.48,

根據包格的意見, 低硫酸鹽型的水化硫鋁酸鈣是亞穩性的, 當 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度提高時, 便趨向沉淀。它最好是這樣制取, 即以 200 毫升的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液和 500 毫升的 C_5A_3 溶液混合, 制成透明的濾液, 再向此濾液中加入 CaSO_4 飽和溶液。兩小時後對其沉淀物進行化學分析, 得其分子式為: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。晶体呈片狀六面體, 折光率 $\omega = 1.504 \pm 0.002$; $\varepsilon = 1.488 \pm 0.002$, 雙折射率為 0.016。應當注意到, 還沒有任何一個研究者指出過, 單硫鋁酸鈣具有如此之高的雙折射率。包格繼而指出: 片狀單硫酸鹽能變成棱柱體, 而後形成星形的聚合體。晶体本身有時具有平行消光和正延長的光性, 在 20°C 溫度下的比重為 1.95。這些光性的差別, 有助於區別兩種不同类型的水化硫鋁酸鈣。

В·М·莫斯科文 (Москвин) 和 В·Г·斯克拉姆塔也夫 (Скрамтаев) [22] 曾試用數種方法來制取高硫酸鹽型的水化硫鋁酸鈣:

- 1) 把 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 稀溶液和石膏飽和溶液與石灰溶液混合;
- 2) 把鋁酸鈣 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 的水浸出液與石膏飽和溶液混合;
- 3) 使各種溶液與晶体鋁酸鈣作用, 這是自然界中常見的反應。

Т·В·魯別茨卡婭 (Рубецкая) (1953 年) 確定, 當有石膏和所有类型的鋁酸鹽 (C_3A , C_5A_3 , CA , C_3A_5) 存在時, 都能生成水化硫鋁酸鈣。當 CaO 的濃度近於 0.4 克/升 (C_3A 濃度

在蒸餾水中已達平衡)時,水化硫鋁酸鈣便在液相中形成。硫鋁酸鈣的平衡濃度為每升0.045克CaO和0.026克 SO_4 。當CaO的濃度近於1.08克/升時,硫鋁酸鈣便在固相中形成。其溶解度,即平衡濃度,當有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在時,便降至每升0.01克 SO_4 。硫鋁酸鈣在蒸餾水中的生成速度,與鋁酸鹽的礅度有直接關係。

在平衡條件下,當蒸餾水或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中含有任何一種類型的鋁酸鹽時,都能夠形成高硫酸鹽型的水化硫鋁酸鈣,其分子式為 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ 。Т·В·魯別茨卡婭並沒有發現低硫酸鹽型的硫鋁酸鈣。

П·П·布德尼科夫(Будников)、И·В·克拉夫欽科(Кравченко)(6,7)亦確定,當把石膏摻入高鋁水泥中時,石膏便與CA和 C_3A 等鋁酸鹽反應,而在液相中形成硫鋁酸鹽。所形成的硫鋁酸鹽是「硬化了的高鋁水泥石的極好的結構成分,能使其具有很高的機械強度,降低水化熱和消除干縮現象」。

О·М·阿斯特列耶娃(Астреева)和Л·Я·洛巴特尼科娃(Лопатникова)(1)得出結論,即石膏與不同類型的鋁酸鈣作用而形成的水化硫鋁酸鈣,其化學成分和光性是各不相同的。鋁酸鹽的礅度愈高,則由之而形成的硫鋁酸鹽的礅度愈高,即硫鋁酸鹽的CaO與 Al_2O_3 的比例關係與在鋁酸鹽中的同比例關係。由 C_3A 形成的硫鋁酸鈣為細小針狀體,並具有正常的折光率,由 C_4A 形成的硫鋁酸鈣呈厚塊狀,而由CA所形成的硫鋁酸鈣則近似片狀體,並具有較高的折光率。由 C_4AF 所形成的硫鋁酸鹽的折光率最高。水化硫鋁酸鈣的穩定性,以 C_3A 所形成的為最差,而由 C_4AF 所形成的為最好。

О·М·阿斯特列耶娃和Л·Я·洛巴特尼科娃指出,在任何條件下生成硫鋁酸鹽時,僅能生成三個分子硫酸鹽型的硫鋁酸鹽。在此情況下,如果石膏的含量不足時,則在形成三硫酸鹽針

狀晶体之后，繼而生成片狀六面体的水化鋁酸鈣。

1939年德容斯 (Джонс) 在 25°C 的溫度下，对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 四成分系进行了研究，并采用鋁胶作为氧化鋁組分。根据德容斯的意見，在該系中唯一的四成分化合物，是高硫酸盐型的水化硫鋁酸鈣—— $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 。其它結晶相有 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， C_3AH_6 ， C_2AH_8 ， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot aq$ 。德容斯在該系中并没有发现低硫酸盐型的水化硫鋁酸鈣 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。他認為低硫酸盐型的硫鋁酸盐在水化了的水泥淨浆体中所以亦时有所見，可能是由于 CaO 濃度較高和 C_3A 顆粒表面的局部溫度过高所致。

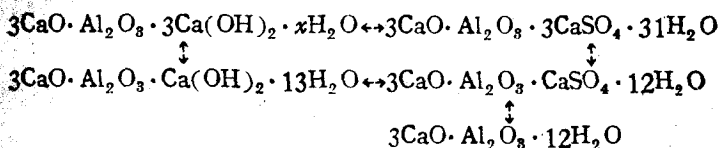
德容斯在以后的研究工作中〔52〕又利用了另两种氧化鋁的水化物（晶体）——白叶石（ $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ）和白叶石与三水鋁石（ $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）的中間物。与采用鋁胶时相同，只有三硫酸盐型的是稳定的四成分化合物。但是，在采用晶体的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 研究其不稳定平衡时表明，低硫酸盐型的水化硫鋁酸鈣—— $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 可以作为亞穩相和固溶体系中的最終組分而存在。当石灰濃度超过 0.3 克/升 CaO 时，首先生成固溶体，其成分近似单硫酸盐 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。而当氧化鈣的濃度提高时，其成分可視為 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的混合物。而最終的成分与后一种化合物极为相似，这正与卡洛烏謝克 (Кароусек) 所指出的一样。因此，低硫酸盐型的水化硫鋁酸鈣便成为固溶体系中的一个組分，而作为一個純相，它只有在特殊的条件下（ CaO 濃度高，溫度高）才能够形成。

德容斯已作出結論，他認為在不含有鉄和矽份的水泥中，开始是先形成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 。而后很快地变成亞穩性的固溶体，因为液相已变成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的过饱和溶液。

福尔先 (Фортсен) [76] 証明, 当 CaSO_4 (或是半水的, 或是二水的水化物) 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的饱和溶液在 25°C 的溫度下平衡时, 則产生三硫酸盐型的水化硫鋁酸鈣。但是一开始, 在 C_3A 的顆粒周圍先是形成 $N=1.499-1.515$ 近似于单硫酸型的固溶体的物質。当其与石膏接触后, 即轉变成三硫酸盐型的物質。

卡洛烏謝克 [55] 在他的著作中曾經指出过, 在水泥淨浆中, 先是生成单硫酸盐, 随后即轉变为三硫酸盐, 同时体积增大。而在其以后的著作 [53, 54] 中却又断定, 当溫度提高时三硫酸盐变成固溶体, 繼而变成 x 相, 如下所述。

卡洛烏謝克認為, 許多固溶体基本上都是由下列各物質組成的:



麥克 (Мекке) [66] 曾將石灰与鋁酸鈣同三硫酸盐作用, 而制得了 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 就其晶体形状、光性和其在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 NaOH 溶液中的稳定性而言, 此种盐是与三硫酸盐有所区别的。

在各种胶凝物質 + 水的复杂系中, 不仅发现了水化硫鋁酸鈣, 同时也发现了水化硫鉄酸鈣、氯鋁酸鈣、硅鋁酸鈣和許多水化榴石的固溶体。

我們曾試用了几种方法来制取純高硫酸盐 [16, 59, 20, 60 等]。为了制取晶体清晰而又最为稳定的三硫酸盐, 我們认为李氏和杰什的方法 (將石灰和石膏的饱和溶液混合, 并向其中补加 1.2% 硫酸鋁溶液) 最好。对所制得的样品进行化学分析的结果表明, CaO 的实际含量为 27.8% (計算含量为 27.2%); Al_2O_3

的实际含量为8.55% (計算含量为8.3%); SO_3 的实际含量为18.7% (計算含量为19.4%); 燒失量为45.78% (計算值为45.1%)。这与純水化硫鋁酸鈣 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ 相符合。在显微鏡下观察, 晶体为細長針状, 具有平行消光和負延長的光性, 折光率 $N_g = 1.464$; $N_p = 1.458$ 。这些数据与謝尔統 (Шельтон)、包格、В·В·拉宾 (Лабин)、О·М·阿斯特列耶娃、Л·Я·洛巴特尼科娃和Т·Ю·柳毕莫娃等人所指出的三硫酸盐的光性是相符合的。

三硫酸盐純样品的热譜图表明, 該种盐类在 150°C 的溫度下, 其吸热效应很大, 这与卡洛烏謝克及其同事們所得的結果是相符合的。

我們曾用德容斯所建議的方法制得了单硫酸盐型的水化硫鋁酸鈣。其方法是把加热至 80°C 的1.2%的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 注入亦加热至 80°C 的 CaO 和 CaSO_4 的饱和溶液中。这时便可看到形状清晰的片状六面体迅速沉淀, 其折光率約为1.492。根据Л·В·尼基契娜 (Никитина) [23] 較为詳細地观察热譜图所得到的結果来看, 单硫酸盐的吸热效应稍小一些。

其它几种制取硫鋁酸盐的方法中所用的各种原物質加热后, 未生成单硫酸盐。

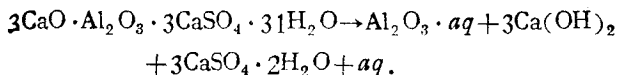
根据許多研究者的研究資料, 三硫酸盐型的水化硫鋁酸鈣具有下列几种性質。

根据В·В·金德和Н·А·阿列克山德洛夫斯基 [16] 的意見, 过剩的石灰并不能影响水化硫鋁酸鈣的形成。 NaCl 是一种催化剂, 开始时會加速硫鋁酸鈣的形成过程, 以后却对这种化合物起破坏作用。

根据拉富馬 [59] 的資料, 仅当液相中的 CaO 和 CaSO_4 的濃度分別达到0.045克/升和0.11克/升时, 硫鋁酸盐在水中的分解

反应方停止。

其分解反应式为：



当溶液中 CaO 的浓度超过 0.4 克/升时，即使是在 CaSO_4 的饱和溶液中，硫铝酸盐也只能分解出少量 CaO ，同时，在实际上也并不析出 CaSO_4 。坎德洛认为，当液相中 CaO 的浓度降低至 0.15—0.20 克/升时，硫铝酸盐便会遭到破坏，拉富马亦不同意这个意见。

德容斯认为三硫铝酸盐 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 在水中和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 CaSO_4 的稀溶液中，具有不同的可溶性。当 CaSO_4 的浓度超过一定限度时，它是稳定的，但在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶液中，只在一定浓度的范围内，才具有可溶性。

德安斯(Д'Анс)和艾克(Эйк)〔50〕证明，当溶液中有 CaSO_4 存在，其浓度达到 0.004—0.008 克/升时，它便能与铝酸盐形成水化硫铝酸钙（三硫酸盐）。当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 过多（超过 0.3 克/升）时，三硫酸盐型的水化硫铝酸钙就要在分解的同时，极缓慢地形成单硫酸盐型的水化硫铝酸钙，一直继续到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 稳定时为止。

О·М·阿斯特列耶娃和 Л·Я·洛巴特尼科娃〔3〕断定石灰水能延缓水化硫铝酸钙的形成。在有过剩的石膏和石灰的溶液中，硫铝酸盐分解成石膏、水化铝酸钙和微粒物质（ $N=1.491-1.572$ ）。

Т·Ю·柳毕莫娃〔20〕也认为微粒物质（ $N=1.578$ ）和方解石是硫铝酸盐的分解物。微粒物质的存在，使人联想到德容斯，卡洛乌谢克等人所曾指出过的有固溶体存在这一意见。

铝铁酸钙和石膏作用，形成短六角形棱柱体高硫酸盐型的水化硫铁酸钙，它具有平行消光和正延长的光性， $N_g=1.686$ 和 $N_p=1.682$ 。硫铁酸盐是一种比硫铝酸盐稳定的化合物。

吉特曼和吉利(49)証明，在普通溫度下，硫鋁酸鹽在蒸餾水、石膏和石灰溶液中是穩定的，而在鎂鹽和碳酸鹽的溶液中，則不穩定。

包格(43)指出，水化硫鋁酸鈣晶体在水中不易離解， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaSO_4 溶液能延緩其離解作用。硫鋁酸鹽不易溶于 NaCl 和 Na_2SO_4 溶液中。在有碳酸鹽存在的情況下，硫鋁酸鈣水解時分解出來的 CaO 便形成更不易溶解的化合物 CaCO_3 ，而硫鋁酸鹽本身則逐漸被分解。如遇有鎂鹽存在時，則硫鋁酸鹽水解時分解出來的石灰的 OH' 離子，便由於沉淀作用而被換除。因此，當有可溶性碳酸鹽和鎂鹽存在時，硫鋁酸鈣是不穩定的。

B·M·莫斯科文和B·Г·斯克拉姆塔也夫(22)証明，碳酸鈣和石膏溶液的混合物能夠減緩，但並不能阻止硫鋁酸鹽的形成。

在有 Na^+ 或者 Mg^{++} 離子存在時，硫鋁酸鹽的形成過程便要減緩，而形成較細小的晶体。 NaCl 和 NaNO_3 主要是妨礙硫鋁酸鹽的形成，即陰離子的性質並不具有重要的意義。 Na 鹽比 Mg 鹽更能妨礙硫鋁酸鹽的形成。在硫酸鈉和硫酸鎂溶液中，鈉鹽和鎂鹽便同鋁酸鈣相互作用產生復分解反應，而形成石膏、 NaOH 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。在海水中却未必能形成硫鋁酸鹽。

B·B·金德(14)斷定，當 MgCl_2 的濃度很低時，鎂離子便與水泥膠砂外層的石灰作用，因而便保證了試體內部的液相具有很高的鹼性，這便促使在固相中形成水化硫鋁酸鈣。當 MgCl_2 的濃度較高時，鎂離子便深入試體內部，而使液相中的石灰含量降低，致使在液相中形成硫鋁酸鈣。

就 NaCl 和 MgCl_2 的作用而言，兩者之間具有一定的相同之點，但兩者在提高水化鋁酸鈣的可溶性方面却有不同的原因。

T·B·魯別茨卡婭(1953年)亦曾証明，鎂鹽能夠妨礙硫鋁

酸鈣的形成，并破坏所生成的晶体。反之， NaCl 却大大加速由 C_3A 形成硫鋁酸盐的过程，因为 NaCl 与鈣离子和 C_3A 反应生成氯鋁酸鈣，并降低液相中 CaO 的濃度。此外，在有 NaCl 存在的条件下，水化鋁酸鈣和石膏的溶解度都有所增加。所形成的氯鋁酸鈣是一种稳定性很差的化合物。遇有石膏时，它便分解成硫鋁酸鈣——較为稳定的化合物。因此，遇有氯盐(特别是 NaCl) 时，硫鋁酸盐便不会遭到破坏。 $\text{T} \cdot \text{B} \cdot \text{魯別茨卡婭}$ 甚至还建議在用波特兰水泥制作混凝土时，可向拌合水中掺入 NaCl ，以提高其抗硫酸盐性。她認為在同固相中的鎂离子反应之后，还有过剩的 C_3A 存在时，則在海水中也可能形成水化硫鋁酸鈣。 $\text{T} \cdot \text{B} \cdot \text{魯別茨卡婭}$ 的这种論点是与 $\text{B} \cdot \text{M} \cdot \text{莫斯克文}$ 和 $\text{Б} \cdot \text{Г} \cdot \text{斯科拉姆塔也夫}$ 、 列布法特 、 尼茨舍 、 $\text{Ю} \cdot \text{М} \cdot \text{布特}$ 和 $\text{К} \cdot \text{Г} \cdot \text{柯魯齐} (\text{Круть})$ [9] 等人的意見有矛盾。

我們在研究各种盐溶液对三硫酸盐型水化硫鋁酸鈣晶体的影响时証明，鎂盐 (MgSO_4 、 MgCl_2)、 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 各种溶液破坏三硫酸盐而形成胶体物質，其折光率为 1.482。在切开样品之后，置于显微鏡下，可以很清楚地看到在这种物質之間有大量的細粒方解石。三硫酸盐在上述各种盐类的作用下，轉而形成单硫酸盐固溶体是可能的。在 CaSO_4 和 NaCl 的溶液中，三硫酸盐晶体在一个月的龄期內沒有发生显著的变化。

什辽普弗尔 (Шлѐнфер) 和艾先維恩 (Эсенвейн) [78] 研究过乙二醇和甘油对硫鋁酸盐分解的影响。根据他們所得資料来看，单硫酸盐型水化硫鋁酸鈣在热的乙二醇中分解。在这种情况下，析出絮状沉淀物，它是由无定形物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 构成的，其中貫穿着清晰的石膏晶体。在沉淀物上面的澄清的溶液中含有过剩石灰。单硫酸盐在甘油中則几乎是不分解的。

三硫酸盐型水化硫鋁酸鈣几乎全部溶解于乙二醇和甘油中，

形成有石膏晶体貫穿着的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮状沉淀物。

影响水化硫鋁酸鈣形成过程和存在形式的，不仅有化学因素（各种盐溶液的作用），而且还有物理因素（溫度和压力）。根据列沙捷尔利〔62〕的意見，若把溫度升高到 50°C 时，就会使硫鋁酸盐遭到破坏。拉富馬〔59〕認為，水化硫鋁酸鈣在这种情况下只是部分脫水，他引用了杰瓦利的資料，根据这些資料，硫鋁酸盐在 100°C 下失去16个分子的結晶水。

根据卡洛烏謝克等人的資料〔53, 54〕，把硫鋁酸鈣放到密封容器的水中，养护三天对其进行試驗，当溫度在 100°C 以下时，它未遭到破坏；在 100°C 和 105°C 之間时，硫鋁酸鈣便破坏而形成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和石膏；在 $130-140^\circ\text{C}$ 之間时，便形成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和石膏。在 $150-160^\circ\text{C}$ 溫度下的吸热效应是三硫酸盐型水化硫鋁酸鈣的特征，并且多半是和它相似的各种硫鋁酸盐。硫鋁酸盐和硫鉄酸盐加热至 $70-100^\circ\text{C}$ 时，便形成固溶体 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，此固溶体很快地又轉变成 α 相。在 $130-140^\circ\text{C}$ 溫度下的吸热效应，是 α 相的特征。卡洛烏謝克所指的 α 相，即为水泥中的多成分的胶体。

根据 T. IO. 柳毕莫娃〔20〕的研究結果，水化硫鋁酸鈣从 30°C 开始脫水，在 $40-45^\circ\text{C}$ 时，結晶水含量迅速減少至12个分子。当溫度在 $500-600^\circ\text{C}$ 之間时，即完全脫水。

水化硫鋁酸鈣的31个分子結晶水，只是在 15.5 毫米水銀柱压力下，才是稳定的。当压力降至 1.5 毫米以下时，便发生迅速脫水現象，当压力为 0.003 毫米时，即殘余 12.4 个分子結晶水（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12.4\text{H}_2\text{O}$ ）时，硫鋁酸盐的晶体形状变化很小，而折光率則随着結晶水含量的減少而显著地增長（含有 31 个分子結晶水时为 1.460，結晶水全部脫掉以后即增長至

1.595)。

根据高尔什科夫 (Горшков) (1956年) 的資料, 高温高压会破坏水化硫铝酸钙, 而使其分离出游离石膏。交替冻融作用会使硫铝酸盐遭到破坏而碎裂, 但并不分解出石膏。O. M. 阿斯特列耶娃和 Л. Я. 洛巴特尼科娃曾指出, 水化硫铁酸钙在各种情况下, 都较水化硫铝酸钙稳定。如此看来, 许多研究人员就研究纯水化硫铝酸钙的性质而获得的資料, 是出入不大的。

* * *

如上所述, 提高波特兰水泥中的石膏掺入量 (2% 以上, 旨在调节其凝结时间), 是制作快硬高强混凝土的方法之一。A. E. 杰索夫 (Десов) [12] 建议根据熟料的矿物组成, 向波特兰水泥中掺入高达10%的石膏; С. А. 米龙诺夫 (Миронов) 和 Г. А. 阿罗别里节 (Аробелидзе) [21] 认为, 可以掺入5—10%; 鲁特利 (Рутль) [73] 认为可以掺入4—6%; В. А. 季洪诺夫 (Тихонов) 和 Л. Г. 什培诺夫 (Шпынов) [31] 建议掺入8%; Л. С. 柯干 (Коган) 和 Г. М. 鲁舒克 (Рушук) [17] 认为, 在水泥厂的生产中, 必须掺用适量的石膏。

就石膏对波特兰水泥水化过程的影响问题, 曾有许多人研究过。但是这些研究, 主要还是在于阐明所掺入的少量 (约2%) 石膏的缓凝作用。

福尔先 [76] 解释掺入少量石膏所以能起缓凝作用的原因, 是由于熟料中的铝酸盐在浓度较大的石灰水中不易溶解的缘故。此外, 已经部分溶解了的水化铝酸钙能与石膏反应, 而在 C_3A 颗粒表面上形成半透水性的单硫酸盐薄膜。

列尔契 (Лерч) [63] 认为石膏能够减缓 C_3A 含量高或中等的水泥的早期水化速度。他认为石膏缓凝作用的机理, 是因为在含