

无水石膏水泥

П.П.布德尼科夫 С.П.佐林 合著

建筑工程出版社

無水石膏水泥

П. П. 布德尼柯夫和С. П. 佐林 合著

王禹言 陶遵謙 合譯

建筑工程出版社

• 1958 •

無水石膏水泥

王禹言 陶遵謙 合譯

*

建筑工程出版社出版 (北京市阜成門外大街)

(北京市書刊出版業登記證出字第052号)

建筑工程出版社印刷厂印刷 新华書店發行

書号 347 76十号 850×1168 32 印張 3

1958年6月第1版 1958年6月第1次印刷

印數: 1-1,245 册 定價(10) 0.60元

目 录

序 言	5
第一章 無水石膏水泥的硬化	6
第二章 無水石膏水泥的性能	10
第三章 無水石膏水泥的抗水性及提高抗水性的方法	17
第四章 無水石膏外加物对矿渣水泥性能的影响	28
第五章 原料	35
第六章 無水石膏水泥的生产	41
第七章 物理-机械試驗法	50
1 粉磨細度的測定	50
2 水泥淨漿标准稠度的測定	50
3 水泥淨漿凝結時間的測定	51
4 体积变化安定性的測定	52
5 抗張試驗	53
6 耐压試驗	56
第八章 無水石膏水泥的使用范围	58
1 建筑砂漿	58
1) 建筑砂漿的主要性能	58
2) 建筑砂漿的制造和使用方法	65
3) 对砂漿組份的要求	69
2 無水石膏水泥保温混凝土	70
1) 保温混凝土的主要性能	70
2) 保温混凝土砌塊的类型	74
3) 保温混凝土砌塊的制造和使用方法	77
4) 对保温混凝土砌塊的要求	81
3 無水石膏水泥重(冷)混凝土	83
1) 無水石膏水泥重混凝土的主要性能	83
2) 無水石膏水泥重混凝土的应用	89
3) 無水石膏水泥重混凝土的試驗	90

4 無水石膏水泥在建筑工程上其他方面的应用	91
附 录	93

序 言

我們所進行的研究可以確定，經過磨細的所謂非溶性的無水石膏（天然的或人造的），當加入水和少量（0.1—1%）的化學物質後，就具有水化性能。水化之後，即開始進行再結晶，以及水泥石凝結和結硬等過程，並且其強度逐漸增長。如此所製成的、新的氣硬性膠凝材料就是無水石膏水泥。最初，把這種水泥用於抹飾木牆和磚牆，而後來用作砌磚牆和石牆的砂漿。

最近開始用無水石膏水泥加輕質集料（礦渣、鋸屑等）製造保溫混凝土的砌塊，以及加重型隋性集料（砂子、碎石、礫石等）製造冷混凝土。

實踐證明，這種膠凝材料的生產應該合理地擴大，特別是在那些蘊藏有石膏和無水石膏的地區。

製造無水石膏水泥的工藝過程並不複雜，而且修建這樣的工廠也不需要大量的投資。這種水泥的成本大大低於波特蘭水泥和石灰的成本。無水石膏水泥與其他石膏膠凝材料相比較具有極大的優點：它具有較高的強度（齡期 28 天的耐壓強度可達到 400~500 公斤/平方公分，抗張強度可達到 40~50 公斤/平方公分），同時這種膠凝材料硬化時，強度逐漸增長，而體積並不增大。

如眾所知，為了滿足國民經濟增長的需要，蘇聯共產黨第十九次代表大會在其關於發展蘇聯國民經濟五年計劃的決議中，給建築材料工業確定的任務，是將主要的建築材料的生產至少要提高到兩倍，同時也要提高其質量和擴大品種。擴大石膏膠凝材料的生產，特別是無水石膏水泥的生產，對順利完成這一任務有着重要的作用。

這本書着重介紹了無水石膏水泥的生產及其特性和在各種工程上的應用。本書的目的，在於幫助廣大工程技術人員在今後的工作中擴大生產這種新的膠凝材料。

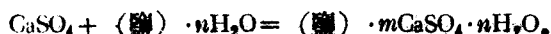
第一章

無水石膏水泥的硬化

無水石膏水泥是一种气硬性膠凝材料，其主要組成部分乃是由天然石膏石 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 在 $600 \sim 750^\circ\text{C}$ 下煅燒而得之無水硫酸鈣 CaSO_4 (不溶性無水石膏)。將不溶性無水石膏与各种矿物外加物(催化劑)共同磨細之后即成無水石膏水泥。所用的外加物有：硫酸氫鈉或硫酸鈉与胆矾或綠矾的配合物、石灰或煅燒过的白云石、高爐矿渣等等①。

人造無水石膏可以用天然的無水石膏(天然的或預先經過干燥的)来代替。催化劑也可以在無水石膏粉磨后，即在水泥和水时加入。

無水石膏水泥的硬化过程，就是不溶性無水石膏的水化和水化后的再結晶过程。当無水石膏中加有水和催化劑时，其顆粒的表面即形成不稳定的复杂水化物：



最初形成不稳定的 $(\text{鹽}) \cdot m\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水化物，然后按下列反应进行分解：



無水石膏水化后所形成的二水水化物發生結晶作用，水泥的凝結和硬化过程即在它的結晶的过程中进行。

無水石膏水泥的硬化理論，按其硬化过程可分为下列三个主要阶段：

1) 無水石膏水泥顆粒的表面形成絡鹽、絡鹽的分解、無水石膏的溶解和水化，同时水化的放热效应在頗大的程度上則被溶解时产生的吸热效应所抵消；

① 用夾杂白云石的石膏(如耶尔格狄斯克产地的)經 800°C 煅燒之后，不加催化劑，也可制成無水石膏水泥。

2)形成膠体(二水石膏膠体的形成)和析出能加速水化無水石膏結晶的晶核。在此期間随着迅速放热的同时,無水石膏水泥發生凝結;

3)二水石膏的逐漸結晶(結晶的速度取决于催化剂的性質),在結晶过程中要放出少量的热。無水石膏水泥就在此期間結硬。

实际上,这三个阶段不是連續进行的,而是相互交錯进行的;当二水石膏还没有来得及最后形成饱和溶液,以及無水石膏还没有結束水化时,在無水石膏顆粒的表面就已开始形成膠体;石膏的結晶也可能在膠体沒有完全形成以前就形成了。

水泥的硬化过程由于各种因素不同而有所变化。这些因素是:無水石膏的化学成分和粉磨細度;粉末的顆粒組成;顆粒的表面形狀和孔隙率;顆粒的均匀性;催化剂的性質等。有时观察水泥的放热量(在水化、凝結和硬化时)及其最終强度的波动,到的無水石膏多是由于这些因素的影响。它的强度絕大多数取决于在所加入的催化剂的作下無水石膏水化而形成的石膏晶体的形狀和大小(針狀的、平行四边形的、稜柱形的等等;如第1~7圖)●。

用油浸法測得的折射率說明了在所有的試件中都有石膏晶体: $\alpha=1.521$, $\gamma=1.530$;消光角的波动范围介于 $22\sim 35^\circ$ 之間。

加入催化剂[$\text{NaHSO}_4(0.6\%)$ 和 $\text{CuSO}_4(0.8\%)$]的無水石膏水泥各硬化期間的强度試驗結果列于表1。

在無水石膏水泥硬化的最初几小时內,其强度有所增長,这是由于無水石膏顆粒表面所形成的不稳定的复杂水化物發生作用的结果。这种水化物逐漸分解;同时,在水化物分解期間,水泥石的强度則降低。而随着無水石膏的水化和水化物的再結晶,其强度又繼續增長。

結硬的無水石膏水泥,如經干燥和磨細后,不加催化剂,而只用水拌合,它又会重新凝結和硬化,但是这样所得到的强度是

● И. Я. 果洛少夫凱拉著“無水石膏水泥的显微結構”应用化学雜誌 24, №1, 1951.



圖 1 石膏晶体(加入 Na_2SO_4 的水化后的無水石膏)

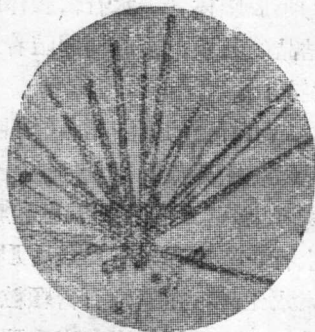


圖 2 石膏晶体(加入 K_2SO_4 + CuSO_4 的水化后的無水石膏)



圖 3 石膏晶体(加入 NaHSO_4 的水化后的無水石膏)



圖 4 石膏晶体(加入 FeSO_4 的水化后的無水石膏)



圖 5 石膏晶体(加入 K_2SO_4 + FeSO_4 的水化后的無水石膏)

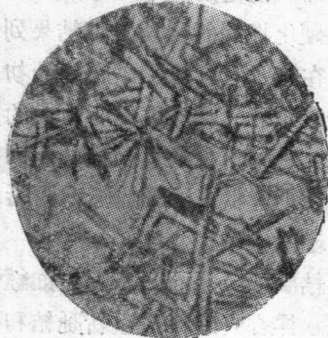


圖 6 石膏晶体[加入 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ + FeSO_4 的水化后的無水石膏]

表 1

無水石膏水泥(1:0)在不同硬化期間內的强度

和水后的時間, (小時)	抗 張 强 度 (公斤/平方公分)	和水后的時間 (天)	抗 張 强 度 (公斤/平方公分)
1.0	1.0	2	25.0
1.5	4.8	4	27.5
2.5	14.0	7	26.5
5.0	19.8	10	35.0
8.0	25.0	28	48.5
24.0	16.6	—	—

非常低的。結硬的無水石膏水泥 28 天的抗張强度为 40.2 公斤/平方公分，經過第一次再生以后，28 天的耐压强度为 32.3 公斤/平方公分。經過第三次再生后，則为 28 公斤/平方公分，此时結硬的水泥試体会产生收縮現象。

当它們在潮湿环境中养护三天时，能化合 2~6% 的化合水，經過三週后为 3.5~8.5%，經過三个月为 8~14%。因此，無水石膏顆粒的水化并不完全。



圖 7 石膏晶体(加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的水化后的無水石膏)

由此可以得知，为了提高結硬了的無水石膏水泥制品的强度，最好在潮湿空气中养护一定時間。

第二章

無水石膏水泥的性能

这种膠凝材料的机械强度取决于原料的化学成分、料塊的大小、石膏的煅燒情况、無水石膏的粉磨細度、水灰比，以及催化剂的性質和加入量。表2所列举的是用人造無水石膏制成的無水石膏水泥的試驗結果，由此表中可以看出，制造無水石膏水泥可以利用各种催化剂。例如，适用的催化剂有：氧化鈣（当粉磨無水石膏时將其加入），在約900°温度下煅燒过的白云石，矽酸鹽磚的碎塊，高爐矿渣，硫酸氫鈉，鋁明矾。用無水石膏水泥和标准砂(1:3)所配成的混合物进行試驗的結果（表3）表明，在無水石膏中加入約10%的鹼性高爐矿渣在复合养护条件下制成的水泥，其耐压强度可达170公斤/平方公分。当往無水石膏矿渣水泥中加入1.5%的生石灰时，水泥在水中养护28天的耐压强度可达195公斤/平方公分，在空气中养护則达258公斤/平方公分。因此，往無水石膏水泥中加入高爐矿渣就会使其具有高的抗水性。

表4所列的数据是用奧赫列比尼斯克天然無水石膏制成的未煅燒的無水石膏水泥的試驗結果。

此种無水石膏的化学成分是：燒失量——6.30%；CaO——34.40%， R_2O_3 ——1.05%，MgO——4.38%， SO_3 ——49.15%，不溶解殘渣——5.01%。水分——0.20%；体积密度——2.80%；孔隙率(吸水率)——0.4~1.8%；耐压强度——376~482公斤/平方公分。在無水石膏中有少量的石灰石夾層。將干燥的無水石膏磨細到完全通过0063号篩(10000孔/平方公分)而無篩余。水泥淨漿的标准稠度为20%。所列数据（參看表4）表明，干燥的天然無水石膏和催化剂共同粉磨之后，若加5%的經800°煅燒过的白云石，就能制成耐压强度达197公斤/平方公分的水泥

(未煅燒的)；当加入3%的石灰时,其耐压强度达175公斤/平方公分；如加入約10%的“400”号波特蘭水泥时,其耐压强度則达173公斤/平方公分。

天然無水石膏愈純和粉磨得愈細,則水泥的强度就愈高。如果能把天然石膏預先加以干燥,則無水石膏水泥的强度就能够大大地增長。

加入各种催化剂的無水石膏水泥的性能

(水泥淨漿 1:0)

表 2

催 化 剂 名 称	催化剂 的加入 量 *	标准 稠度 %	凝 結 時 間		抗 張 强 度			
			小时—分		公斤/平方公分			
			初凝	終凝	4天	7天	28天	60天
CaO (石灰)	1	39	5—30	11—20	24	32	39	41
NaHSO ₄ (硫酸氢鈉)	1	33	0—40	1—45	28	33	42	48
Na ₂ SO ₄ (硫酸鈉)	1	33	0—42	1—35	16	21	30	36
KHSO ₄ (硫酸氢鉀)	1	35	0—35	1—40	32	43	48	51
Al ₂ (SO ₄) ₃ (硫酸鋁)	2	2	2—00	4—10	20	26	31	34
鋁明矾	2	2	2—10	3—55	24	28	38	45
NaHSO ₄ (硫酸氢鈉)	0.5	32	0—42	1—45	29	33	56	66
CuSO ₄ (藍矾)	0.8							
NaHSO ₄ (硫酸氢鈉)	0.6							
FeSO ₄ (綠矾)	0.8	35	2—15	6—25	22	26	29	38
Na ₂ SO ₄ (硫酸鈉)	0.5							
CuSO ₄ (藍矾)	0.8							
Na ₂ SO ₄ (硫酸鈉)	0.6	36	1—10	1—50	20	28	32	37
FeSO ₄ (藍矾)	0.8							
CaO (石灰)	1.0							
FeSO ₄ (綠矾)	0.5	40	2—5	6—35	18	25	39	—
粒狀高爐矿渣 (鹼性)	10	29	2—05	3—25	16	28	31	33
非粒狀高爐矿渣 (鹼性)	5	28	2—15	9—00	19	20	26	—
經900°煅燒过的白云石	3	38	6—45	10—30	26	31	36	—
可燃性頁岩灰渣	5	30	—	—	22	35	36	—
热电厂的粉煤灰	15	36	30—	2—50	12	17	24.5	—
CaO (石灰)	1.5							
矽酸鹽磚的碎塊	10							
MgO (輕燒菱苦土)	1.5	37	0—45	1—50	21	29	38	—
粒狀高爐矿渣	15	30	1—40	2—55	19	27	32	—
CaO (石灰)	1.5							

* 該表和其他各表內, 催化剂的加入量均為無水石膏重量的百分数。

表 3

加入各种催化剂的无水石膏水泥的性能 (加标准砂的水泥砂浆1:3)

催化劑名稱	催化劑 的加入 量 %	篩 余		凝結時間 小時一分	抗張強度, 公 斤 / 平 方 公 分		耐 壓 強度, 公 斤 / 平 方 公 分		抗張強度, 公 斤 / 平 方 公 分		耐 壓 強度, 公 斤 / 平 方 公 分					
		篩 號	余 篩 %		4天	7天	28天	4天	7天	28天	4天	7天	28天			
														標準 稠度 %	初凝	終凝
						4天	7天	28天	4天	7天	28天	4天	7天	28天		
CaO	2	13	10.5	5-05	11-00	14	17	21	72	124	220	—	—	—	—	
經900°煨燒過的白云石	5	1	8	1-10	2-32	14	18	23	65	135	214	—	—	51	67	
粒狀高爐礦渣 (鹼性)	10	0.3	7.5	2-15	3-05	10	14	19	108	128	150	6	10	14	28	
非粒狀高爐礦渣 (鹼性)	10	0.9	13.5	2-15	9-00	—	—	—	—	—	—	19	20	26	85	
粒狀高爐礦渣 (鹼性)	15	0.2	7	2-00	2-55	12	17	22	131	190	258	14	18	28	73	
CaO	1.5													112	195	
NaHSO ₄	0.6															
NaHSO ₄	0.8	0.2	10	1-10	2-30	10	18	39	110	165	229	15	8	6	115	
Na ₂ SO ₄	0.6															
Na ₂ SO ₄	0.8	0.3	10	1-25	2-10	15	17	21	85	106	190	—	—	—	—	
NaHSO ₄	1.5	0.5	11.5	1-05	1-55	12	18	23	98	120	165	—	—	—	—	
Na ₂ SO ₄	1.0	1.7	11.5	0-50	1-40	14	16	18	70	105	126	—	—	—	—	
NaHSO ₄	0.8	0.2	9.5	1-00	1-45	16	20	29	112	166	218	—	—	—	—	
FeSO ₄	1.0															
用鉄矾土生產氧化鋁的 廢物	10	0.9	10.3	0-18	0-25	17	20	26	150	175	208	—	—	—	—	

* 复合养护时。

石膏石（二水石膏）破碎后所得的粉末也可用作外加物。表 5 所列举的数据就是加这种外加物的無水石膏水泥的試驗結果。無水石膏水泥已在工厂生产，并用硫酸鈉和綠矾作为催化剂。

試驗結果表明，使用这种外加物是完全适宜的。例如，一批加入 20% 二水石膏的無水石膏水泥，其耐 压 强 度 由 143 斤公/平方公分提高到了 166.9 公斤/平方公分，而抗張强度的数值并未改变（28.4 公斤/平方公分）。随后又繼續提高了無水石膏水泥中的石膏含量，其强度就降低了。

表 4

未煨燒的無水石膏水泥的性能

(加标准砂的水泥砂漿 1:3)

催 化 剂 名 称	催化剂加入量 %	凝結時間 小时一分		28天的强度 (空气中 养护) 公斤/平方公分	
		初 凝	終 凝	抗 張	耐 压
CaO	3	0—50	2—25	10	175
CaO	5	0—45	1—45	18	157
Na ₂ SO ₄	0.2	2—15	3—55	13	103
Na ₂ SO ₄	0.4	2—05	3—05	9	87
FeSO ₄	0.5	6—00	12—30	15	138
FeSO ₄	2	4—05	4—50	26	184
H ₂ SO ₄ (56° Bé)	0.25	2—15	2—30	23	152
H ₂ SO ₄ (56° Bé)	0.5	4—02	5—55	19	118
Na ₂ SO ₄	0.5	1—40	2—05	17	104
FeSO ₄	0.5				
Na ₂ SO ₄	0.5	1—15	1—30	20	158
CuSO ₄	0.5				
在約 800° 温度下煨燒过的 白云石	5	3—35	6—15	19	197
在約 800° 温度下煨燒过的 菱苦土	3	12—35	16—50	19	178
同上	5	11—30	14—40	21	170
波特蘭水泥	5	1—50	3—45	22	143
同上	10	1—40	3—40	30	13

無水石膏水泥与其他气硬性膠凝材料——緩凝石膏、建筑石膏、建筑石膏与粘土的混合物、建筑石膏与石灰的混合物、輕燒菱苦土和白云石以及石灰-爐灰水泥的对比試驗的結果列于表 6。

表 5

加二水石膏对無水石膏水泥强度的影响
(水泥淨漿 1:0)

水 泥 組 成	抗 張 强 度 公斤/平方公分			耐 压 强 度 公斤/平方公分		
	4 天	7 天	28 天	4 天	7 天	28 天
未加二水石膏的無水石膏水泥.....	11.0	17.8	28.4	107.1	122.2	143.0
90%無水石膏水泥+10%二水石膏.....	16.9	22.4	35.4	100.7	148.2	163.4
80%無水石膏水泥+20%二水石膏.....	15.4	20.3	28.0	74.9	126.7	166.9
70%無水石膏水泥+30%二水石膏.....	12.6	15.5	32.8	52.7	93.8	145.0
60%無水石膏水泥+40%二水石膏.....	9.5	12.3	28.6	57.1	94.6	138.3
50%無水石膏水泥+50%二水石膏.....	6.5	4.7	27.4	41.1	60.7	108.0

从表 6 中可以看出，無水石膏水泥（1:0）28 天的 耐压强度决定于催化剂的性質、原料（石膏石）的純度、煅燒温度和粉磨細度，其 28 天耐压强度 介于 220~650 公斤/平方公分之間，如果同标准砂相混合（1:3），其 28 天耐压强度 介于 100~220 公斤/平方公分之間，其 28 天的抗張强度則分別为 28~45 公斤/平方公分和 20~35 公斤/平方公分。

將天然二水石膏石經高温（900~1100°C 煅燒而制得的緩凝石膏，其耐压强度可达 200 公斤/平方公分。同时，它的凝結時間緩慢（初凝——4~5 小时，而終凝——15~25 小时甚至更長的時間）。緩凝石膏的硬化也很緩慢。

在 800°C 左右煅燒菱苦土矿所制成的輕燒菱苦土是一种具有高强度的較为貴重的膠凝物質（耐压强度达 600 公斤/平方公分）。調合輕燒菱苦土需要濃度为 22° Bé 或更高的氯化鎂溶液，

或其他鹽類的溶液。制取輕燒菱苦土不允許用砂子。原料（菱苦土礦）一般比石膏少。

高強度石膏（在合理的製造條件下）可達到很高的強度（耐壓強度為 400 公斤/平方公分或者更高），但是高強度石膏昂貴，此外凝結時間過快，因而在很多情況下，難於正確使用。因此，就必須採用緩凝劑。當潤濕高強度石膏混凝土制件時，即產生蠕變的不良現象。

表 6

無水石膏水泥和其他氣硬性膠凝材料的試體在空氣中養護 28 天的
抗張和耐壓強度（公斤/平方公分）

膠凝物質名稱	最 高		最 低		平 均	
	抗張 強度	耐壓 強度	抗張 強度	耐壓 強度	抗張 強度	耐壓 強度
無水石膏水泥（1:0）.....	70	650	28	220	45	435
無水石膏水泥（1:3）.....	35	220	20	100	25	160
高強度半水石膏（1:0）.....	50	400	25	150	35	275
緩凝石膏（1:0）.....	25	200	10	100	20	150
建築石膏（1:0）.....	25	180	10	80	15	150
建築石膏（按重量計 2 份）+ 粘土（1 份）與砂子混合 （1:3）.....	—	—	—	—	4.5	12
建築石膏（按重量計 2 份）+ 石灰（1 份）與砂子混合 （1:3）.....	—	—	—	—	2	3
輕燒菱苦土與鋸屑（3:1）*...	45	600	18	200	31	400
輕燒白雲石與鋸屑（2:1）**...	22	200	10	110	16	155
石灰爐灰水泥（可燃性頁岩灰 渣或煤炭灰渣 80~50%，熟 石灰 20~50%）（1:3）***...	12	60	5	30	8	45

* 採用了輕燒菱苦土和鋸屑的混合物，其重量比為 3:1，用濃度為 22° Be 的氯化鎂溶液拌合。

** 採用 2:1 標準稠度的砂漿時，用濃度為 25° Be 的氯化鎂溶液拌合。輕燒白雲石是在 650~700° 下煅燒制成的。

*** 試体制成後，在水中養護 7 天。

無水石膏水泥的特点，是对于各种化学葯剂的作用具有抗蝕性。这种抗侵蝕的性能决定于酸、碱和鹽的濃度、作用的时间 and 温度。

10%的矿物酸（硫酸、鹽酸、硝酸和磷酸）溶液对無水石膏水泥只有經過長時間的侵蝕才能起破坏作用。無水石膏水泥試体在稀硫酸溶液中进行短時間的养护，經干燥后，其强度甚至还能有所提高。因为硫酸对無水石膏來說，是一种催化剂，因而在稀硫酸溶液中能使被煅燒的無水石膏石“活潑”。

用10%的有机酸（酒石酸、草酸、檸檬酸、蟻酸、乳酸）溶液長時間侵蝕無水石膏水泥时，它的破坏作用与矿物酸一样。

10%的碱溶液（氨水、苛性鈉）对無水石膏水泥强度的影响不大；10%的鹽溶液（硫酸鹽、硝石、氯化銨和硫酸銨）对無水石膏水泥沒有破坏作用。
