

胶 凝 材 料 学

《胶凝材料学》编写组

同 济 大 学 翻 印

一 九 八 二 年 九 月

高等学校试用教材

胶凝材料学

《胶凝材料学》编写组

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国建筑工业出版社

目 录

绪论	1
第一章 石膏	3
第一节 石膏矿	3
第二节 石膏变种的性能与结构	5
一、二水石膏加热脱水形成的各种石膏相	5
二、半水石膏(建筑石膏)的性质与结构	6
三、无水石膏的特性	9
第三节 半水石膏的水化反应	10
一、半水石膏的水化理论	10
二、半水石膏的水化过程及其影响因素	12
第四节 石膏浆体的硬化与强度发展过程	13
一、石膏浆体结构强度的发展过程	13
二、影响石膏浆体结构强度发展的因素	14
第五节 石膏硬化浆体的结构与性质	16
一、石膏硬化浆体的结构	16
二、石膏硬化浆体的强度	18
三、石膏硬化浆体的抗水性及提高抗水性的途径	18
第六节 石膏的应用	19
一、石膏板	19
二、化工石膏及其应用	22
第二章 石灰	25
第一节 概述	25
第二节 石灰的原料	26
第三节 石灰石的煅烧及石灰的结构特性	27
一、碳酸钙的分解反应	27
二、石灰石的煅烧过程	28
三、煅烧石灰的活性与结构关系	29
第四节 石灰的水化反应	31
第五节 石灰水化时的体积变化	33
第六节 石灰在水作用下的分散与浆体的结构形成过程	36
一、石灰在水作用下的溶解与分散	36
二、石灰浆体凝聚结构的形成及其特性	37
三、石灰浆体结晶结构的形成及其条件	38
第七节 石灰浆体的干燥硬化与碳酸化	40
一、石灰浆体的干燥硬化	40
二、硬化石灰浆体的碳酸化	40

第三章 镁质胶凝材料	43
第一节 镁质胶凝材料的原料及煅烧	43
一、镁质胶凝材料的原料	43
二、镁质胶凝材料的煅烧	43
三、MgO 的活性与煅烧温度的关系	44
第二节 氧化镁—水体系	45
第三节 氧化镁—氯化镁—水体系	46
一、氯化镁在氧化镁浆体中的作用	46
二、镁质胶凝材料硬化体的强度与抗水性	47
三、镁质胶凝材料的应用	50
第四节 氧化镁—氧化硅—水体系	50
第四章 硅酸盐水泥	53
第一节 硅酸盐水泥概述	53
一、硅酸盐水泥的生产	53
二、硅酸盐水泥的技术性能	55
三、硅酸盐水泥熟料的率值及矿物组成计算	60
第二节 硅酸盐水泥熟料矿物的结构与胶凝性能的关系	64
一、水泥熟料矿物的结构特征	65
二、水泥熟料矿物水化反应能力的热力学判断	68
三、水泥熟料矿物具有胶凝能力的本质与条件	71
第三节 硅酸盐水泥的水化反应及机理	72
一、水泥熟料矿物的水化作用	72
二、硅酸盐水泥的水化作用	77
三、水泥的水化速度及其影响因素	78
四、水泥水化的历程与机理	84
第四节 新拌水泥浆的结构与工艺特性	91
一、水泥浆的结构及其形成过程的一般规律	92
二、水泥浆的需水性、泌水性与凝聚结构的关系	94
三、水泥浆的流变特性	98
四、水泥浆结构形成动力学与凝结时间	102
第五节 水泥石的结构	103
一、水泥石物理结构的一般描述	103
二、水泥水化物的组成与结构	104
三、水泥石中水化物粒子的形态	108
四、水泥石多孔体的内比表面积	110
五、水泥石的孔结构	113
六、水泥石中的水及其形态	120
第六节 水泥石的工程性质	122
一、水泥石的强度与变形	122
二、水泥石的体积变化	129
三、水泥石的抗渗性与抗冻性	131
四、水泥石的抗侵蚀性	134

第五章 高炉矿渣和矿渣水泥	141
第一节 高炉矿渣	141
一、矿渣的化学成分	142
二、矿渣的结构	143
三、矿渣的活性及其激发	145
四、矿渣质量的评定	147
第二节 矿渣硅酸盐水泥	148
一、矿渣水泥的生产	149
二、矿渣水泥的水化硬化过程	149
三、矿渣水泥的性能和应用	150
第三节 石膏矿渣水泥	151
第四节 低熟料矿渣水泥	153
第五节 钢渣水泥	154
第六章 火山灰质混合材料与火山灰水泥	156
第一节 火山灰质混合材料	156
一、火山灰质混合材料的种类	156
二、火山灰质混合材料品质的鉴定	158
三、粉煤灰	158
四、煤矸石	160
五、沸石岩	162
第二节 火山灰水泥	162
一、火山灰水泥的配制原则	163
二、火山灰水泥的水化硬化过程及建筑性质	163
三、火山灰水泥的应用	165
第三节 粉煤灰水泥	165
第四节 沸腾炉渣无熟料水泥	168
第七章 铝酸盐水泥	170
第一节 高铝水泥的化学成分和矿物组成	170
第二节 高铝水泥的水化硬化过程	171
第三节 高铝水泥的性能和应用	174
第八章 其他品种水泥	177
第一节 快硬早强水泥	177
一、硫铝酸盐型快硬水泥	177
二、氟铝酸盐型快硬水泥	179
第二节 膨胀水泥和自应力水泥	181
一、自应力水泥结硬时膨胀和强度的发展	181
二、硅酸盐自应力水泥	183
三、铝酸盐自应力水泥	185
四、硫铝酸盐自应力水泥	186
五、明矾石膨胀水泥及其他	188
第三节 特种硅酸盐水泥	188
一、油井水泥	188

二、抗硫酸盐水泥	191
三、大坝水泥	192
四、白水泥与彩色水泥	193

绪 论

一、胶凝材料的定义和分类

胶凝材料一般分为无机与有机两大类。本书讨论的胶凝材料是指这样一类无机粉末材料，当其与水或水溶液拌和后所形成的浆体，经过一系列的物理、化学作用后，能够逐渐硬化并形成具有强度的人造石。

无机胶凝材料一般可以分为水硬性胶凝材料和非水硬性胶凝材料两大类。非水硬性胶凝材料只能在空气中硬化，而不能在水中硬化，通称气硬性胶凝材料，如石灰、石膏、镁质胶凝材料等。水硬性胶凝材料则既能在空气中硬化，又能在水中硬化，这类材料常统称为水泥，如硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥等。随着科学技术的发展，胶凝材料的类型和品种，及其应用范围在不断扩大。

上述水硬性与非水硬性胶凝材料的分类，是依据其硬化条件的不同。也有人提出按水化生成物的类别进行分类，这时胶凝材料可以分为：（1）以生成水化硅酸钙为主的；（2）以生成水化铝酸钙为主的；（3）以生成水化硫铝酸钙为主的；（4）以生成氢氧化钙和碳酸钙为主的；（5）以生成含水硫酸钙为主的；（6）以生成含水氯镁盐为主的胶凝材料等。此外，还有一些别的分类方法。这些已有的分类方法都有其局限性，随着胶凝材料的发展，对其进行科学地分类，仍然是一个值得研究的重要问题。

二、胶凝材料在国民经济中的作用

胶凝材料广泛地应用于国民经济的各个部门。据初步估计，目前全世界每年生产的胶凝材料超过八亿吨，用它制备的各种混凝土构件、构造物和制品，其重量则超过四十亿吨。它不仅广泛地应用于工业与民用建筑、水工建筑和城市建设，而且还可以制成轨枕、电杆、坑木、压力管，水泥船以及海洋开发用的各种构造物等。同时，它也是一系列大型现代化技术设施和国防工程不可缺少的材料。

因此，胶凝材料作为重要的原材料之一，一直受到人们的重视。根据一些统计数字表明，在1965年以前，世界各国水泥发展的平均速度大于钢，1965年以后，水泥和钢的发展大致相等。解放以前，我国胶凝材料工业的基础很差，就水泥工业来说，从1876年唐山启新洋灰公司建立起到1949年为止，七十三年间，全国只能生产单一水泥品种，1949年的水泥产量也只有66万吨。解放以后，在共产党的领导下，水泥工业发展很快，1957年的产量增加到686万吨，到1978年则达到了6500多万吨（包括立窑水泥厂生产的水泥），为解放初期的100倍，而且水泥品种也发展到几十种。但是应该看到我们的水泥工业同发达国家比较，无论在劳动生产率，燃料、动力、原材料消耗，品种和质量等方面都存在相当大的差距。为了适应我国社会主义现代化的需要，必需高速度发展水泥和其他胶凝材料工业。

根据预测，到二十一世纪以至更长的时期，水泥与水泥混凝土以及其他胶凝材料制品，仍然是主要的建筑材料。随着科学技术的发展，人类改造自然的能力和规模日益增大，对胶凝材料也提出了一系列新的要求。因此，胶凝材料有着广阔的发展前途。胶凝材料之所以能得到不断地发展，还因为它具有下列特点：（1）原料丰富，能就地取材，生

产成本低；（2）耐久性好，适应性强，可用于水中、海洋以及炎热、寒冷的环境；（3）耐火性好；（4）维修工作量小，折旧费用低；（5）作为基材组合或复合其他材料的能力强，如纤维增强胶凝材料，聚合物增强胶凝材料，以及纤维—聚合物—胶凝材料多元复合等，可以预期，在上述基础上可以发展出一大类新型复合材料；（6）有利于有效地利用工业废渣。

三、胶凝材料的发展历史

人类发现和应用胶凝材料，有着悠久的历史。早在公元前2000~3000年，人们就开始学会利用石膏和石灰砂浆，如古代埃及的金字塔和其他许多宏伟的建筑物，都是用石膏、石灰作为胶凝材料砌筑成的。这个时期，可称为胶凝材料发展的石膏—石灰时期。到了公元初期，人们又开始学会了应用石灰—火山灰水硬性材料。例如古罗马人就发现，在石灰中掺入火山灰不仅强度高，而且能抵抗水的浸析。古罗马的“庞贝”城的遗址以及有名的罗马神庙等都是用石灰火山灰材料砌筑而成的。随后，人们又进一步发现在石灰中掺入废陶瓷、碎砖以及煨烧粘土，也可以用来作为具有水硬性的胶凝材料。这个时期，可称为胶凝材料发展的石灰—火山灰时期。随着生产的发展和人类文明的进步，于1796年发明了罗马水泥，从此人们开始认识到，要制成水硬性较高的胶凝材料，必须用含有适量(20~25%)粘土的石灰石(天然水泥岩)经过煨烧才能满足要求。但是，这种天然水泥岩不是到处都可以找到，因此人们就着手人工配制水泥。1824年，英国泥瓦工约瑟夫·阿斯普丁(Joseph Aspdin)首先取得了生产波特兰水泥即硅酸盐水泥的专利权。从这个时期起，胶凝材料进入了人工配制水硬性胶凝材料的新阶段。波特兰水泥的出现，对工程建设起了很大的作用。随后，许多国家的科学家进一步运用物理的、化学的方法，并采用了现代的测试工具研究了水泥及其他胶凝材料的矿物组成和水化机理，发展了水泥生产的新工艺，扩大了水泥的新品种。同时，还发展了一批其他类型的胶凝材料。对石灰、石膏等古老的胶凝材料也获得了新的认识，扩大了它们的应用范围。现在，胶凝材料进入了一个蓬勃发展的阶段。

四、胶凝材料科学的发展

由于在胶凝材料的生产实践和科学试验的广泛领域内，人们积累了许多丰富的知识，由于在胶凝材料的研究中运用了基础科学的成就，并采用了现代的测试手段，特别是随着材料科学的形成和发展，人们对胶凝材料的认识正在发生新的深刻的变化。这个变化的特点和趋势是：（1）在对胶凝材料本身的认识方面，正在逐渐深化，由宏观到微观，并逐渐揭示它的性能与内部结构的关系，从而为发展新品种、扩大它的应用领域，提供了理论基础；（2）在对胶凝材料生产过程的规律和水硬化过程的规律方面，人们的认识正在逐渐地从经验上升到理论，从现象深入到本质，从而为有效地控制胶凝材料与制品的生产过程以及采用新工艺、新技术提供了理论基础。不容置疑，胶凝材料学作为材料科学的一个重要组成部分正在逐步形成。

胶凝材料学研究的主要内容包括以下几个方面：（1）胶凝材料的组分、结构与胶凝性能的关系；（2）胶凝材料水硬化以及结构形成过程的规律；（3）胶凝材料硬化体的组分、结构与工程性质的关系；（4）制备具有指定性能与结构的胶凝材料及其制品的技术途径。

我们深信，随着胶凝材料科学的发展，胶凝材料与制品工业必将产生新的飞跃。

第一章 石 膏

石膏在建筑材料工业中应用十分广泛，例如：在生产普通硅酸盐水泥时要加入适量的石膏作为缓凝剂，在生产硅酸盐与铝酸盐自应力水泥时，石膏是其不可缺少的重要组成材料之一；在硅酸盐建筑制品的生产中，石膏作为外加剂能有效地提高产品的性能等。特别要指出，石膏可作为建筑制品，因为它具有重量轻，凝结快，耐火性好，传热传声小及资源丰富等优点，所以得到了很快的发展，其中发展最快的是纸面石膏板、纤维石膏板、小型石膏砌块，中型石膏条板以及建筑饰面板、隔声板等。因此加强石膏材料基本性能的研究、具有十分重要的意义。本章将讨论石膏作为胶凝材料的一些基本问题。

第一节 石 膏 矿

天然石膏矿有天然二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 及天然无水石膏 (CaSO_4)。天然二水石膏质地较软，故又称为软石膏。天然无水石膏因质地较硬，故又称硬石膏。

我国的石膏矿藏丰富，开采历史悠久。远在二千多年前，我国劳动人民就从事石膏矿的开采和使用，仅应城石膏矿就有几百年的开采历史。我国若干主要石膏矿床的化学成分见表1-1：

我国石膏的化学成分(%)

表 1-1

矿 床	化 学 成 分							CaSO ₄ ·2H ₂ O		
	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	H ₂ O	最 大	最 小	平 均
湖北省应城矿	32.40	45.17					20.75	99.9	65	85.3
山西省太原西山矿	31.75	44.17	1.34	0.14	0.18	0.98	19.69	94.36		82.56
湖南平江矿	32.27	46.13					20.65	99.05		
广东省兴宁矿	32.86	46.66					16.56	96.08		
甘肃省武威矿	32.00	44.00					19.80	96.46	70.65	83.55
江苏省南京矿			0.32	0.50	0.50		20.21	96.62	66.42	82.32

天然无水石膏(硬石膏)，一般为白色，也有透明无色的。如混有杂质，则呈浅蓝，浅灰或浅红色。我国若干硬石膏矿的化学组成如表1-2所示：

我国硬石膏化学成分(%)

表 1-2

矿 床	化 学 成 分							CaSO ₄		
	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	H ₂ O	最 大	最 小	平 均
江苏省南京矿	40.04	53.04	1.20	1.52	1.34	3.64	0.27	97.04	55.0	82.32
山西省太原西山矿	39.63	55.04	1.02	0.15	0.19	1.08	1.89	93.57		
广东省兴宁矿	37.68	48.84					0.29	83.30		
广东省三水矿								93.86	82.4	85.55
湖南邵东西市矿	32~26	42~38	1.3~6	4~2	2~1	4.5~2	5~0.5	71.4	65	68.2

天然二水石膏是所有石膏相中最常见的一种，所以简称石膏。纯洁的石膏是透明无色或白色，但天然产出的石膏常含有砂、粘土、碳酸盐矿物以及氧化铁等各种杂质而呈灰、褐、赤色或灰黄色及淡红色等各种颜色。石膏矿常呈板状、叶片状、针状和纤维状晶形，少数呈柱状，有时也可见燕尾形的连生双晶。

按石膏产品的形状，石膏的种类可分为：

透明石膏：透明无色、有时略带淡红色，呈玻璃光泽。

纤维石膏：具有纤维状集合体，呈层状、脉状、网状结构，乳白色，有时带蜡黄色、淡红色。

雪花石膏：又称细晶石膏。呈细粒晶体集合块，星状、团状及壳状，雪白色，半透明。

片状石膏：致密块状集合体，叶片状，玻璃光泽。

土石膏：又称为土质石膏或称泥质石膏，土状光泽，呈层状、团块状、脉状等，分别为蓝色、灰黑色、赭灰色、灰色等。

二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的化学组成为： CaO 32.56%； SO_3 46.51%； H_2O 20.93%。其晶胞尺寸为： $a_0=5.76\text{\AA}$ ； $b_0=15.15\text{\AA}$ ； $c_0=6.28\text{\AA}$ ； $\beta=115^\circ 56'$ 。图 1-1 表示二水石膏的结晶结构。

从图 1-1 中可以看出，二水石膏具有由 Ca^{2+} 离子联结 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体而构成双层的结构层， H_2O 分子则分布在双层结构层之间， Ca^{2+} 的配位数为 8；它除了与相邻的四个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体中的六个 O^{2-} 相联结外，还与二个 H_2O 分子联结。结构层平面为 $[010]$ ，所以石膏常呈 $[010]$ 的板状形态并在这个面上有极完全的解理。

二水石膏属单斜晶系，其晶形如图 1-2 所示。

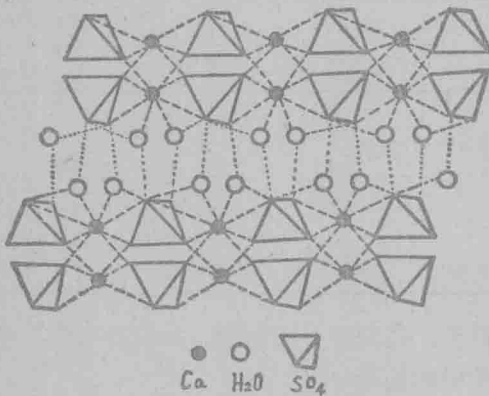


图 1-1 二水石膏的结晶结构

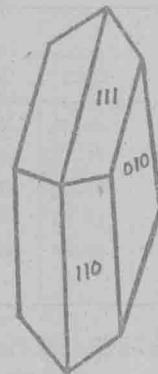


图 1-2 二水石膏晶形

图中表明在结晶生长时，一般向 a 轴和 c 轴发展，形成对 $[010]$ 晶面发育的板状晶体，有时也只向 c 轴生长延长，这时可形成柱状或针状晶体。由于二水石膏的 $[010]$ 晶面发育好， $[010]$ 面解理完全，所以在显微镜下常看到菱形薄板状，柱板状或针状晶体。必须提到的是：二水石膏的晶形也常受到微量杂质，溶液的性质， pH 值，温度等因素的影响而变化。但是不同晶形的二水石膏，其折射率是一定的， $N_e=1.529$ ； $N_o=1.520$ ，光轴夹角 $2V=58^\circ 8'$ 。

第二节 石膏变种的性能与结构

石膏胶凝材料的制备，一般是指将二水石膏脱水成为半水石膏或其它类型的脱水石膏。而石膏制品的制备过程则是将这种半水石膏或其它脱水石膏与适当的水溶液拌和成为石膏浆，由于水硬化作用再生成二水石膏晶体，使石膏浆体硬化并形成具有一定外形和强度的石膏制品。因此上述过程在本质上可以描述为：二水石膏 $\xrightarrow{\text{加热脱水成为}}$ 半水石膏 或其它脱水石膏；然后再将脱水石膏 $\xrightarrow{\text{加水水化硬化}}$ 而转变为二水石膏结晶结构的硬化体。

前一个过程是石膏胶凝材料的制备过程，后一个过程是石膏制品的硬化过程。

一、二水石膏加热脱水形成的各种石膏相

二水石膏加热时可以失去结晶水，变成半水石膏和无水石膏，上述石膏相的化学组成和晶形如表1-3所示。

不同含水硫酸钙的化学成分和晶系

表 1-3

类 别	含 量		化 学 成 分			晶 系
	CaSO ₄	H ₂ O	CaO	SO ₃	H ₂ O	
二水石膏 CaSO ₄ ·2H ₂ O	79.07	20.93	32.56	46.51	20.93	单斜晶系
半水石膏 CaSO ₄ ·½H ₂ O	93.8	6.2	38.63	55.16	6.2	单斜晶系
硬石膏 CaSO ₄	100	0	41.12	58.88	—	斜方晶系

应该指出，当二水石膏加热脱水时，由于加热的程度的条件不同，脱水石膏的结构和特性也不同。

二水石膏在加热过程中生成的不同变种及其形成与转化的条件如图1-3所示。

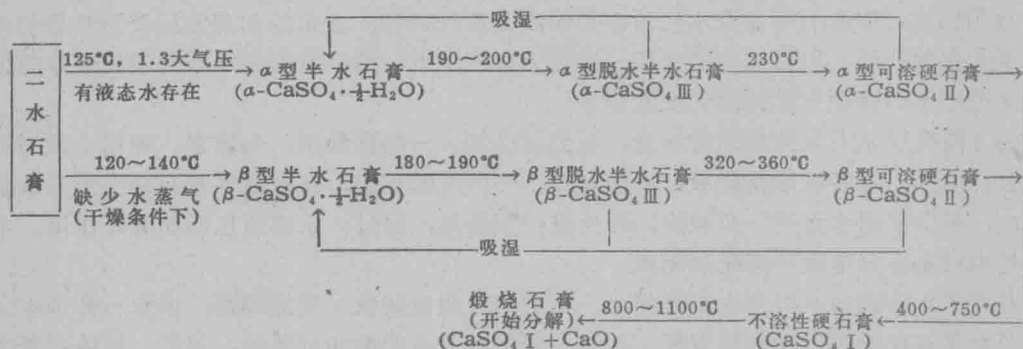


图 1-3 石膏的变种

表示二水石膏加热过程相变的差热分析图如图1-4所示。

图1-4表明在140°C左右有一个吸热峰，这时二水石膏失去 $1\frac{1}{2}$ H₂O，接着在190°C左右又有一个吸热峰，这时又失去另外半个分子的水，变为脱水半水石膏（或称Ⅲ型无水石膏）。然后在360°C左右有一个放热峰，这时Ⅲ型无水石膏转变为Ⅱ型无水石膏（或称可

溶性无水石膏)。

在生产实际中，由于原料和加热制度等的差别，不同的研究者对图中所示的转变温度有不同的数据，因此图 1-3 只是一种说明转变趋势的参考数据。有一些试验还证明，由一种石膏相变成另一种石膏相时并没有固定的转化点，在研究 $\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 系统时也很少得出明确的相规律。例如，有的研究者在 $0\sim 110^\circ\text{C}$ 就发现同时存在有 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，

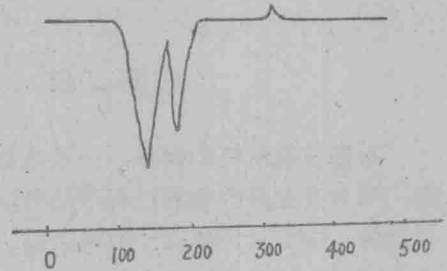


图 1-4 二水石膏的差热曲线

$\text{CaSO}_4\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ，可溶性 CaSO_4 和不溶性 CaSO_4 等四种相。但尽管如此，当石膏加热脱水时，在每一个温度范围内，总有一些石膏变种是主要存在的相。我们在生产过程中，可以通过试验加以鉴定和控制。

下面我们讨论一些主要石膏相的结构与特性。

二、半水石膏（建筑石膏）的性质与结构

前面已经指出：由于加热条件不同，半水石膏可以形成 α 型和 β 型两种不同的形态。

当二水石膏在饱和的水蒸汽条件下，加热脱水或在加压水溶液中脱水，可以形成 $\alpha\text{-CaSO}_4\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。如果二水石膏的脱水过程是处于缺少水蒸气的干燥环境中进行，则得到 $\beta\text{-CaSO}_4\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。前者脱出的水是液体，后者脱出的水是蒸汽。 $\beta\text{-CaSO}_4\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 叫普通建筑石膏， $\alpha\text{-CaSO}_4\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 叫高强建筑石膏，它们的建筑性质有较大的差别，如石膏浆体的标准稠度需水量， β 型半水石膏较 α 型半水石膏大得多， $\beta\text{-CaSO}_4\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 一般为 $60\sim 80\%$ 而 $\alpha\text{-CaSO}_4\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 一般为 $35\sim 45\%$ 。

我们知道，半水石膏完全水化所需要的水只有 18.6% 。多余的水蒸发后在石膏硬化体中留下大量的孔隙，因而其密实度和强度均大幅度降低。所以 β 型半水石膏硬化浆体的强度比 α 型半水石膏硬化浆体的强度低很多。

为了降低半水石膏浆体的需水量，我们可以加入一些稀释剂：如糖蜜、糊精（均与石灰混合使用）；亚硫酸酒精废液；水解血等。一些试验指出，在 α 型半水石膏中加入少量水解血，可以使用水量进一步减少，强度进一步提高，同时，水解血也能起缓凝作用。水解血是由牲畜血加盐酸和碱配制而成。

β 型半水石膏与 α 型半水石膏相比，其凝结时间也较快。我们知道，半水石膏加水以后随着水化过程的进行而逐渐变硬。起初，浆体具有流动性和可塑性，随后、浆体逐渐变稠直到开始丧失其流动性时我们称为“初凝”，初凝之后，浆体仍随着硬化过程的进行而更加致密，直到丧失其可塑性时我们称为“终凝”。浆体达到初凝和终凝的时间，人们是用维卡仪测定的。应该指出：这种方法是根据经验人为规定的。石膏浆体在终凝以后仍继续硬化，强度也继续增长。关于凝结时间的调整方法将在下一节里讨论。

普通建筑石膏的比重通常为 $2.5\sim 2.7$ ，松散容重为 $800\sim 1100$ 公斤/米³，紧密容重为 $1250\sim 1450$ 公斤/米³。

建筑石膏根据其性质可分为三级，各级的性能要求如表 1-4 所示。

普通建筑石膏的性质

表 1-4

指 标		一 级	二 级	三 级
抗压强度 (公斤/厘米 ²)	1.5小时不小于	40	30	20
	干燥至恒重不小于	100	75	70
抗拉强度 (公斤/厘米 ²)	1.5小时不小于	9	7	6
	干燥至恒重不小于	17	13	11
细度(900孔/厘米 ² 筛余)不大于		15	25	35
凝结时间 (分钟)	初凝不早于	4	4	4
	终凝不迟于	30	30	30

高强石膏的比重为 2.6~2.8，松散容重为 1000~1200 公斤/米³，紧密容重为 1200~1500 公斤/米³。高强石膏的细度要求 64 孔/厘米² 筛的筛余不大于 2%，900 孔/厘米² 筛的筛余不大于 8%。初凝时间不早于 3 分钟，终凝在 5~30 分钟之间。高强石膏的强度比建筑石膏大得多，根据石膏净浆强度值，可以把高强石膏划分为若干标号，如表 1-5 所示。

高强石膏的标号与强度

表 1-5

石膏的标号	抗压强度 (公斤/厘米 ²)		抗拉强度 (公斤/厘米 ²)	
	3 (小时)	7 (天)	3 (小时)	7 (天)
150	90	150	18	25
200	120	200	22	30
250	150	250	25	35
300	180	300	28	40
400	240	400	33	50

普通建筑石膏 ($\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) 与高强石膏 ($\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) 在性能上的差别显然是与其结构特性有关。但是对它们精细结构分析的结果表明：其结晶结构基本上是相同的。从图 1-5 可以看出，它们的 α -射线衍射图谱是基本一致的，但 α 型半水石膏的峰值较 β 型半水石膏的峰值稍强些。

为了区别 α 型和 β 型半水石膏的一些结构特性，我们可以用岩相法进行鉴定，在偏光显微镜下观察 α 型半水石膏的晶型时，可以发现完整的 α 型半水石膏的晶体是斜方柱状双锥体，如图 1-6 所示。

但是如果当 α 型半水石膏的生长条件不好，或者当其呈集合体时，在显微镜下也只能看到长的或

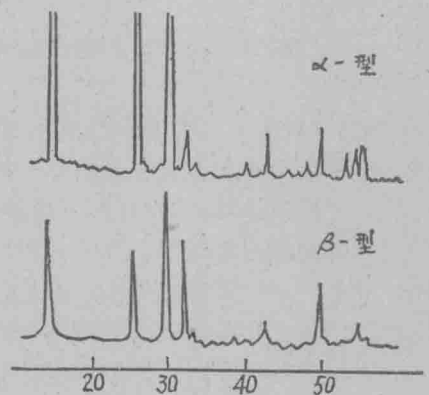


图 1-5 α 型与 β 型半水石膏的 α -射线衍射图

短的柱状晶体、棒状晶体而不呈双锥形状。这时在晶体外形上就难于与二水石膏的针状或柱状晶体区别。虽然如此,我们还是可以从其折射率数据上的不同而加以区别。

二水石膏, α 型半水石膏、 β 型半水石膏的折射率及比重如表 1-6 所示。

不同类型石膏的折射率和比重

表 1-6

石膏类别	比 重	折 射 率	
		N_o	N_p
二水石膏	2.32	1.529	1.520
α 型半水石膏	2.73~2.75	1.584	1.559
β 型半水石膏	2.62~2.64	1.556	1.550

用显微镜观察 β 型半水石膏的晶形时,在常光下,通常分辨不出 β 型半水石膏的大晶体,因为它多呈显微鳞片状的集合体,并保持原二水石膏晶体的外形。因此,在常光下难以区别 β 型半水石膏与二水石膏。但是,在正交偏光镜下,由于各微晶的方位不同,干涉色有区别,这样就显现出鳞片构造的集合体,因而容易与均匀单一的二水石膏加以区别。

另外,热谱分析也证明 α 型半水石膏与 β 型半水石膏也有一点差别,如图 1-7 所示。

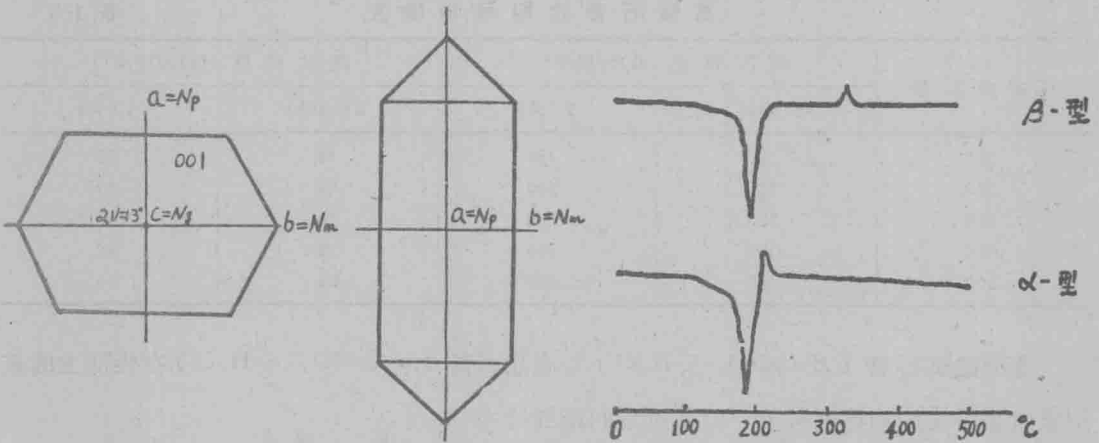


图 1-6 α 型半水石膏的晶形

图 1-7 α 型与 β 型半水石膏的差热曲线

图 1-7 表明, β 型半水石膏在 190°C 左右有一个吸热峰,在 360°C 左右有一个放热峰。而 α 型半水石膏与 β 型半水石膏一样,在 190°C 左右也有一个吸热峰。但是, α 型半水石膏的放热峰不是 360°C 左右,而是发生在 230°C 左右,也就是说: III 型无水石膏转变为 II 型无水石膏的温度提前了。这是 α 型半水石膏区别于 β 型半水石膏和二水石膏特有的放热峰。但是,一些研究者指出:用差热分析鉴别石膏相时,由于测试条件的差别,如试样的粒度、压力、升温速度以及微量杂质的影响,差热曲线变动较大,不易准确。

比较有效地区别 α 型与 β 型半水石膏的方法是采用低角度 x -射线扫描法测定它们的内比表面积,这个方法能揭示它们水化特性具有较大差别的原因。表 1-7 是 A.Ф.谢诺夫 (A.Ф.Щуров) 等人提供的试验结果。

用不同方法确定的半水石膏的比表面积

表 1-7

类 别	比 表 面 积 (米 ² /克)		平均 粒 径 (Å)
	透 气 法 测 定	低 角 度 x-射 线 扫 描 法 测 定	
α 型半水石膏	0.1	19.3	940
β 型半水石膏	0.13	47	388

我们知道, 透气法测定的比表面积是半水石膏原始粉末粒子宏观表面的特征, 因此 α 型半水石膏与 β 型半水石膏的差别不大, 当采用低角度 x-射线扫描法测定时, 由于射线可以透入粒子体积内部的裂纹, 而测定出微晶体的分散度。这样就揭示了 α 型与 β 型半水石膏晶粒分散度的巨大差别。表 1-7 的资料证明: β 型半水石膏具有比 α 型半水石膏大得多的分散度。这点也被前面所述的偏光显微镜观察所证明, 即 α 型半水石膏具有较大尺寸的晶体, 而 β 型半水石膏呈微细鳞片状。同时图 1-5 所示的 x-射线分析也证明 α 型半水石膏比 β 型半水石膏的衍射峰值大, 即其结晶度高。

由于 β 型半水石膏较 α 型半水石膏的分散度大, 所以, 水化的需水量大, 因而强度也较低。

三、无水石膏的特性

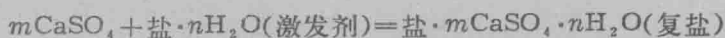
α 型半水石膏在 190~200°C, β 型半水石膏在 180~190°C 范围内, 其中半个分子的化合水开始脱去并逐渐地转变为 α 型和 β 型脱水半水石膏或称之为 III 型无水石膏 (α-、β-CaSO₄ III)。我们知道, 二水石膏脱水变成半水石膏时, 其结晶格子是要改变的, 但 α 型及 β 型半水石膏再脱水成 III 型 CaSO₄ 时, 其结构无显著改变, 所以它是不稳定的, 在潮湿空气中容易转变为相应的半水石膏。

III 型 α-CaSO₄, β-CaSO₄ 分别在 230°C 和 320~360°C 时转变为 α 型及 β 型可溶硬石膏 (II 型无水石膏), 它们的性质很接近, 都能很快地从空气中吸收水分子而水化, 它们较半水石膏凝结快, 同时放出大量的热, 其标准稠度需水量较半水石膏要提高 25~30%, 所以其强度较低, 因此在煅烧二水石膏时, 必须避免加热到能生成上述 II 型无水石膏 (II-CaSO₄) 的程度。

上述 II 型 CaSO₄ 在 400~750°C 的温度范围内转变成不溶硬石膏 (亦称 I 型 CaSO₄), 此时无显著热效应发生, 即在此温度下不发生相变, 只是结晶体变得紧密和稳定, 比重达 2.99, 难溶于水, 凝结很慢, 甚至完全不凝结。亦不具有强度。但是, 当加入某些激发剂时, 则可以使它具有一定的水化和硬化的能力。所以我们把加入激发剂的无水石膏混合物磨细后称之为硬石膏水泥。

硬石膏水泥中所用的激发剂是多种多样的。常用以下几种: 5% 硫酸钠或硫酸氢钠与 1% 的铁矾 (或铜矾) 的混合物; 1~5% 石灰或石灰与少量半水石膏的混合物; 3~8% 经 800~900°C 煅烧过的白云石; 10~15% 的碱性粒状矿渣; 2% 的硫酸铝或硫酸锌等。

П. П. 布德尼可夫 (П. П. Будников) 在解释硬石膏水泥中激发剂的作用机理时, 认为 CaSO₄ 具有组成络合物的能力, 在有水和盐存在时, CaSO₄ 表面生成不稳定的复杂水化物 (盐·mCaSO₄·nH₂O), 然后此水化物又分解为含水盐类和二水石膏, 正是这种分解反应而生成的二水石膏不断结晶, 使浆体凝结硬化, 其反应如下:



我国硬石膏水泥按建标 37—61 分为六个标号：50、100、150、200、250 和 300。它们的 7 天强度不得低于表 1-8 的数值：

硬石膏水泥七天强度(公斤/厘米²) 板标号 表 1-8

标 号	抗拉强度	抗压强度	标 号	抗拉强度	抗压强度
50	6	25	200	20	110
100	12	70	250	22	140
150	15	90	300	24	180

硬石膏水泥的抗水性较差，如果加入高炉矿渣或经 700~800°C 煅烧的高岭土后，其抗水性能可以大大改善。硬石膏水泥的硬化条件宜于先在潮湿条件下养护，然后再经干燥养护，这样可以得到较高的强度。

硬石膏水泥宜用于室内，主要用作石膏板和其它制品，也可用作灰浆。用硬石膏水泥制成的构件有较高的耐火性与抵抗酸碱侵蚀的能力，可作储存化学药品的仓库，也可用于原子反应堆及热核试验室的护墙等建筑中。

如果天然二水石膏或天然硬石膏、在温度高达 800~1000°C (有时达 1200°C) 的窑中经过煅烧，然后磨细则可成为高温煅烧的石膏水泥，亦称为地板石膏。在这种高温煅烧的石膏中，除了完全脱水的无水石膏外，还有因硫酸钙部分分解而得的游离石灰。这种地板石膏在不另加激发剂的情况下也具有水化硬化能力。这是因为温度的提高，虽然会使 CaSO₄ 晶粒进一步密实，但另一方面也由于石膏的部分分解又造成内部结构的疏松，同时，新相 CaO 的出现，使石膏在水化时具有高碱性的环境，它可以对石膏的水化起激发作用，这就是地板石膏又具有水化硬化能力的原因。

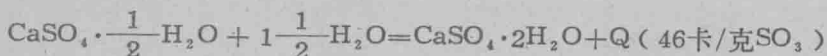
煅烧地板石膏时，应控制使成品中生成约 3% 左右的游离石灰，并在这个条件下，尽可能使用较低的煅烧温度，同时要采用快速煅烧和急速冷却的工艺，以防止石膏晶体的长大和致密。

高温煅烧石膏的凝结较慢，但抗水性较好，耐磨性高，宜做地板故亦称地板石膏。在地板石膏中加入少量石灰和半水石膏，或加入 NaHSO₄，明矾及其它一些盐类，均能提高其溶解度，从而加速凝结过程。

第三节 半水石膏的水化反应

一、半水石膏的水化理论

半水石膏加水后进行的化学反应可以用下式表述：



关于半水石膏水化过程的机理，早在九十多年以前，吕·查德理 (H·Lechatelier) 就提出过结晶理论，这个理论认为，半水石膏加水之后发生溶解，并生成不稳定的过饱和溶

液，溶液中的半水石膏经过水化而成为二水石膏。由于二水石膏比半水石膏具有小得多的溶解度，所以溶液对二水石膏是高度过饱和的，因此很快析晶。由于二水石膏的析出，便破坏了原有半水石膏溶解的平衡状态，这时半水石膏会进一步溶解，以补偿二水石膏析晶而在液相中减少的硫酸钙含量。如此不断进行的半水石膏的溶解和二水石膏的析晶，直到半水石膏完全水化为止。现代关于半水石膏的水化理论，多数学者支持吕·查德理的理论并称之为溶解—沉淀理论。

根据上述理论，我们可以认为，影响水化物晶体成核和生长的一个最重要的因素是液相的过饱和度。大家知道，只有母液处于过饱和状态时才能形成和生长新相。例如，只有在过饱和的水蒸气中，水滴才能形成和生长；只有在过热的液体中才能形成气泡；同样，只有在过饱和状态的母液中，晶体的形成和生长才有可能。

从热力学的观点而言，过饱和度可以用化学势的差值 $\Delta\mu$ 表示，对于过饱和溶液来说， $\Delta\mu$ 为：

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{c}{c_{\infty}}$$

式中 c —— 过饱和溶液的浓度；
 c_{∞} —— 新相的饱和浓度；
 R —— 气体常数；
 T —— 绝对温度。

从上式可以看到，当温度一定时，溶液的过饱和度可以用溶液的浓度及新相的饱和浓度之比 (c/c_{∞}) 来衡量，对于半水石膏—水体系来说，过饱和度的形成是由于半水石膏溶解时，形成了对二水石膏是过饱和的溶液。因此，石膏浆体的过饱和度的量度可以用半水石膏的溶解度与该条件下二水石膏的平衡溶解度之比来表示。

试验表明：二水石膏的平衡溶解度，半水石膏的最大溶解度以及相应的过饱和度均随温度而变化，如表1-9所示。

石膏溶解度 c (克/升) 与温度的关系

表 1-9

绝对温度 (T)	二水石膏平 衡溶解度 c_{∞}	α 型半水石膏 最大溶解度 c_{max}	α 型半水石膏的过饱和度 $\frac{c_{max}}{c_{\infty}}$	β 型半水石膏 最大溶解度 c_{max}	β 型半水石膏的过饱和度 $\frac{c_{max}}{c_{\infty}}$
288	1.99	7.91	3.98	8.74	4.39
293	2.05	7.06	3.44	8.16	3.98
303	2.09	6.10	2.91	7.07	3.38
313	2.11	5.70	2.71	6.12	2.97
333	2.07	5.17	2.50	4.68	2.26

从表 1-9 中可以看到一个重要的趋势，即过饱和度随着温度的提高而减少，这点从图 1-8 中也可以看得很清楚。

图 1-8 中两条曲线分别表示 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度曲线，纵坐标表示溶解度 c (克/升)，横坐标表示溶解温度 T ($^{\circ}\text{C}$)。从图中可以看出半水石膏的溶解度随温度的升高而减少，相应的过饱和度也随之减少，当温度达到 100°C 左右时，根本不