

高等学校试用教材

878595

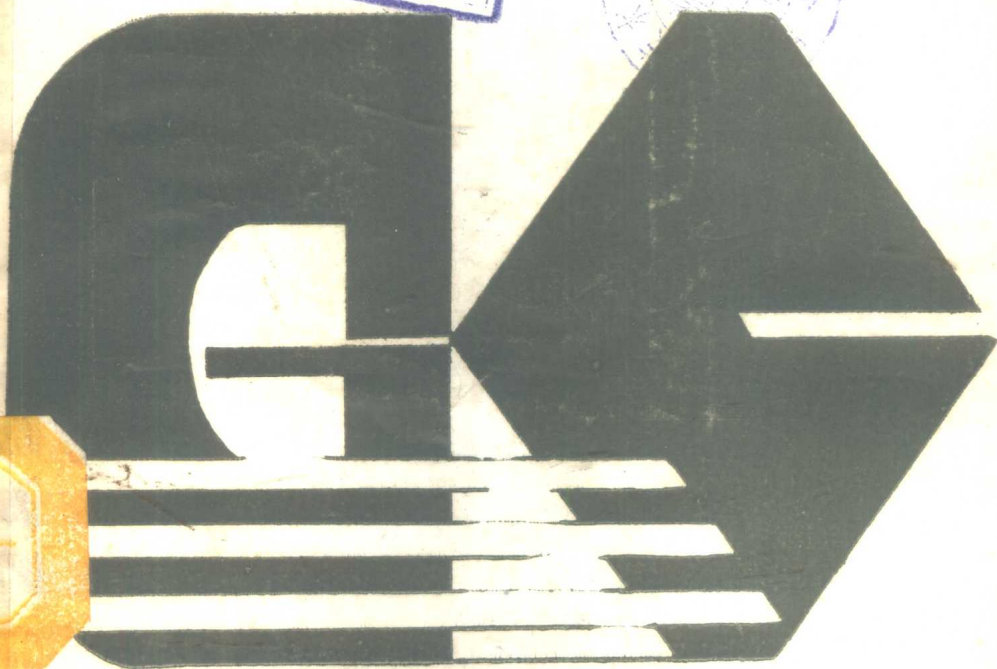
6611
4050



胶凝材料学

● 袁润章 主编

JIAO NING CAI LIAO XUE



武汉工业大学出版社

高等学校试用教材

胶凝材料学

袁润章 主编

武汉工业大学出版社

【内容提要】

本书是高等学校建筑工程材料与制品专业的基础技术课教材。主要介绍石膏、石灰、氯氧镁水泥、硅酸盐水泥、矿渣水泥、火山灰水泥、铝酸盐水泥及其他品种水泥,以及一些活性混合材料的性能与应用的理论和知识。本书以硅酸盐水泥为主,按材料品种阐述材料的结构与性能的关系,各种胶凝材料的水化硬化机理,并介绍了胶凝材料的主要改性措施与机理探讨。

本书除作为高等学校教材外,还可供从事建筑工程与建筑材料工业的有关研究人员与工程技术人员阅读参考。

高等学校试用教材

胶凝材料学

袁润章 主编

责任编辑 曹文聪 田道全

武汉工业大学出版社出版(武昌珞珈路14号)

新华书店湖北发行所发行 各地新华书店经销

中南三〇九印刷厂印刷(湖北安陆九号信箱)

开本: 787×1092毫米 1/16 [照排胶印] 印张: 12.75 字数: 295千字

1989年2月第一版 1989年2月第一次印刷

印数: 1-4000册

ISBN 7-5629-0001-9/TQ·0002

定价: 2.60元

前 言

《胶凝材料学》作为高等学校胶凝材料与制品专业以及建筑工程材料与制品专业使用的教材于1980年由中国建筑工业出版社第一次印刷出版。之后，为了适应高校师生和建材与土木工程界广大读者的需要，又于1983年和1985年二次重印。现在时隔八年，胶凝材料学有了新的发展。广大师生和读者在使用本书的过程中也提出了许多宝贵的意见，因此我们根据全国无机非金属材料类专业教材编审委员会的要求，对原书进行了较大的修改。这次修改主要是对有关内容进行更新和增删，其基本结构没有大的变化。另外，根据教材编审组的决定，纤维和聚合物增强胶凝材料的内容应放在混凝土学课程中讲授，所以从本教材中删去。

本书不仅可以作为有关专业的教科书，也可以供建筑材料制品厂以及土木建筑工程界从事水泥混凝土及其它胶凝材料方面的广大研究人员和技术人员参考。读者阅读本书时，应具备物理化学和物相分析方面的知识。这里要指出的是胶凝材料学作为一个学科还处于发展之中，理论也还不完备，读者要有分析地阅读本书所介绍的一些理论观点，并在实践中检验它，发展它。还须提出的是，本书所引用的数据，都是不同的作者在不同条件下取得的，不要生搬书中的数据，而应根据实际情况运用书中的一些基本原理和规律，并且通过实践来解决生产实践问题。这一点是十分重要的。

由于编写时间仓促，特别是由于编者的水平有限，书中错误之处在所难免，恳请读者在使用过程当中，给予指正并提出宝贵意见。

本书由武汉工业大学袁润章教授主编(并编写前言、绪论及第四章)。同济大学沈威教授编写第五、七章。武汉工业大学崔可浩副教授编写第二、三章。武汉工业大学高琼英副教授编写第一、六章。

全书由同济大学陈志源教授主审。编者对主审单位和主审人在编写过程中给予的热情帮助表示衷心的感谢。

编者 1988年9月

绪 论

一 胶凝材料的定义和分类

胶凝材料一般分为无机和有机两大类。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 and 气硬性胶凝材料两大类。气硬性胶凝材料只能在空气中硬化,而不能在水中硬化,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。

上述水硬性和气硬性胶凝材料的分类,是根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

胶凝材料不仅广泛地应用于工业与民用建筑、水工建筑和城乡建设,而且还可以制成枕、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1948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 $66 \times 10^4 \text{t}$ 。解放以后,水泥工业发展很快,1957年的产量增加到 $686 \times 10^4 \text{t}$,到1978年达到了 $65 \times 10^6 \text{t}$,1987年超过了1亿吨,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建设的需要,必须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,水泥和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

人们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而成的。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，而且能提高抵抗水的侵蚀能力。古罗马“庞贝”城的遗址以及有名的罗马圣庙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陶瓷、碎砖以及煅烧粘土，也可以用来作为具有水硬性的胶凝材料，必须用含有适量(20~25%)粘土的石灰石(天然水泥岩)经过煅烧才能满足要求。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实践的广泛领域内，人们积累了许多丰富的知识，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化硬化过程的规律方面，人们的认识正在逐渐的从经验上升到理论，从现象深入到本质，从而为有效的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)胶凝材料水化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。

目 录

绪论	1
第一章 石膏	1
第一节 石膏原料	1
第二节 石膏的相组成及其形成条件与机理	4
第三节 半水石膏的水化过程与机理	11
第四节 石膏浆体的硬化及其强度发展过程	12
第五节 石膏硬化浆体的结构与性质	15
第六节 石膏的应用	18
第二章 石灰	28
第一节 概述	28
第二节 石灰的原料	29
第三节 石灰石的煅烧及石灰的结构特性	30
第四节 石灰的水化反应	35
第五节 石灰水化时的体积变化	37
第六节 石灰在水化作用下的分散与浆体的结构形成过程	40
第七节 石灰浆体的干燥硬化与碳酸化	44
第三章 氯氧镁水泥	47
第一节 氯氧镁水泥的原料及加工	47
第二节 氧化镁—水体系	52
第三节 氧化镁—氯化镁—水体系	53
第四节 氧化镁—氧化硅—水体系	58
第四章 硅酸盐水泥	60
第一节 硅酸盐水泥的生产过程与方法	61
第二节 硅酸盐水泥熟料矿物形成的物理化学过程	65
第三节 硅酸盐水泥熟料矿物的组成、结构及其与胶凝性能的关系	69
第四节 硅酸盐水泥的水化反应及机理	80
第五节 水泥浆结构的形成过程与特性	94
第六节 水泥石的结构	106
第七节 水泥石的工程性质	125
第五章 高炉矿渣与矿渣水泥	143
第一节 高炉矿渣	143
第二节 矿渣硅酸盐水泥	149
第三节 无熟料或少熟料矿渣水泥	151
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

第二节	石灰火山灰质水泥.....	162
第三节	火山灰质硅酸盐水泥.....	163
第四节	粉煤灰硅酸盐水泥.....	165
第五节	沸腾炉渣水泥.....	166
第七章	铝酸盐水泥及其他品种水泥.....	169
第一节	高铝水泥.....	169
第二节	快硬水泥.....	174
第三节	膨胀水泥.....	180
第四节	特种硅酸盐水泥.....	186

第一章 石 膏

石膏是一种应用历史悠久的胶凝材料。同时，因为它是由硫酸钙单一化合物组成，而且这些化合物的状态和结晶结构又有着多种形态，因此，无论从应用或理论的角度，许多学者对石膏的基础理论都进行过大量的研究。而我国在这方面的研究则是较薄弱的。但是，随着石膏胶凝材料及其制品工业的新发展；随着石膏在水泥和硅酸盐制品工业以及其它方面更广泛地应用；随着人们对石膏材料的再认识，很多工作者正在从事这方面的工作。

石膏有着广泛的用途，如塑制工艺品、制作牙科、陶瓷和机械模型。在建筑材料工业中，石膏应用也十分广泛，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；在生产膨胀水泥时，石膏也是一种不可缺少的组成材料；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。在建筑工业中，由于石膏制品具有重量轻，生产效率高，耐火性好，隔热，隔音性能好以及资源丰富等优点，因此，用量不断增加。应用较多的是纸面石膏板、建筑饰面板、隔声板以及纤维石膏板和各种砌块等。

做为石膏制品工业来说它主要包括两个方面：一是石膏胶凝材料的制备；二是石膏制品的制备。前者一般是指将二水石膏加热使之部分或全部脱出水分，以制备不同的脱水石膏相；后者一般是指将脱水石膏再水化，使之再生成二水石膏并形成所需的硬化体。因此，石膏的脱水与再水化是整个石膏工业的理论基础。本章将以此为线索，讨论石膏及其脱水相；石膏脱水相的形成机理、构造及特性；脱水相的水化机理以及石膏制品的制备。

第一节 石膏原料

生产石膏胶凝材料的原料有天然二水石膏、硬石膏、石膏矿石以及化工生产的废石膏。

一 天然石膏

(一) 二水石膏

天然二水石膏是由含两个结晶水的硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）所组成组成的层积岩石，常简称为石膏，也称为原生二水石膏或软石膏等。石膏化学组成的理论质量%为： CaO 32.57， SO_3 46.50， H_2O 20.93。常含粘土、细砂等机械混入物。

二水石膏属于单斜晶系。结晶结构见图1-1。 Ca^{2+} 联结 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体构成双层的结构层，而 H_2O 分子则分布于双层结构层之间。 Ca^{2+} 的配位数为8，除与属于相邻的四个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 中的6个 O^{2-} 相联结外，还与2个 H_2O 分子联结。

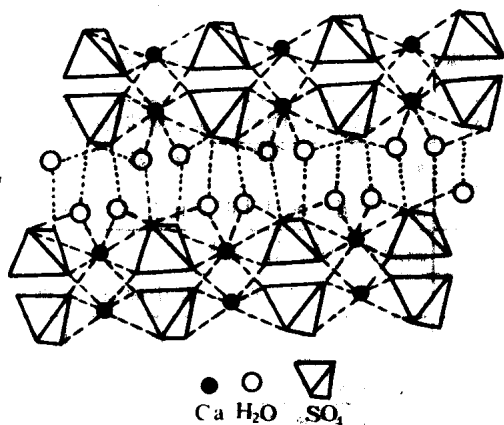


图1-1 二水石膏的结晶结构

纯石膏为无毒无色或白色；有时透明；硬度2；密度 $2.30 \sim 2.37 \text{g/cm}^3$ 。透明而呈月白色反射光的石膏晶体称透石膏。纤维状集合体而呈丝绢光泽的石膏称纤维石膏。细粒致密块状的石膏称雪花石膏。由于天然产出的石膏常含有砂、粘土、碳酸盐矿物等而呈灰、褐、赤、灰黄及淡红等各种颜色。天然石膏可以其硬度低和具有(010)极完全解理为鉴定特征。与碳酸盐矿物的区别在于遇HCl时不发生气泡。

(二) 无水石膏

无水石膏(CaSO_4) 又称硬石膏。化学组成的理论质量(%)为CaO 41.19, SO_3 58.81。属正交晶系。晶体参数为： $a = 6.97 \text{\AA}$, $b = 6.98 \text{\AA}$, $c = 6.23 \text{\AA}$ 。其晶体结构中, Ca^{2+} 和 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 在(100)和(010)面上呈层状分布，而在(001)面上 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 则不呈层。 Ca^{2+} 处于四个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 之间而为八个 O^{2-} 所包围，故配位数为8。每个 O^{2-} 的配位数为3。单晶体呈等轴状或厚板状。集合体常呈块状或粒状，有时呈纤维状，纯净透明，无色或白色，常因含杂质而呈暗灰色，有时微带红色或蓝色。三组解理面互相垂直，可裂成火柴盒状小块。硬度3~3.5。密度 $2.9 \sim 3.0 \text{g/cm}^3$ 。硬石膏可以三组互相垂直解理作为鉴定特征。与方解石等碳酸盐矿物的区别是解理的分布方向不同，且遇HCl不发生气泡。

(三) 石膏矿石

石膏矿石中，除了石膏外，还含有不同的杂质，主要为粘土物质和碳酸盐类(粘土石膏、渣膏等)。这里矿石本身常为细分散的机械混合物，或者是一种具有微弱胶结作用的呈灰色，淡黄色或棕色的生成物。石膏矿石的化学矿物组成是很不相同的，甚至在同一产地，也常有变化。如二水硫酸钙的含量可在30~60%之间波动。由石膏矿石制成的胶结料的性能，大大低于由相对纯的二水石膏制成的胶结料。

二 合成石膏

随着化学工业的发展，如何充分利用石膏类化工废渣，也成为建材工业的一项任务。通过反复实践，在充分利用化工厂含有 CaSO_4 成分的废渣(如氟石膏、磷石膏)等方面已取得显著效果。

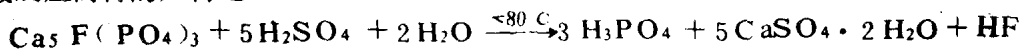
我国目前化工石膏的主要来源及化学成分如表1-1所示。

化工(废渣)石膏来源及化学成分 表1-1

石膏名称	石膏来源	化学成分(%)			
		化合水	SO_3	CaO	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
磷石膏	磷酸盐矿与硫酸反应制造磷酸时的副产品	18.0~20.2	40.3~44.4	33.0~35.0	64.0~96.0
氟石膏	氟化物与硫酸反应制造HF时的副产品	18.4~19.4	41.0~44.5	28.0~32.0	88.4~95.2
盐石膏	由海水制造NaCl时钙化合物与硫酸盐反应而成	0.50	46.0	31.7	98.0
乳石膏	制造乳酸时的副产品	—	45.0~50.0	37.0	77.0~80.0
黄石膏	染化厂生产氧化剂，染化中间体，扩散剂等副产品	—	35.0~48.9	22.0~36.0	67.0~84.0
苏打石膏	苏打石灰工业与人造丝工业中 CaCl_2 与 Na_2SO_4 反应生成	18.0~20.5	44.0~46.9	31.0~33.0	99.0
	硫酸铵与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成	19.0~20.0	44.0~45.0	32.0~33.0	95.0~96.0
	硫酸铜或硫酸锌提纯过程中，用钙化合物和废硫酸作用而成	18.0~19.5	41.0~44.0	32.0~33.0	88.0~94.0

(一) 磷石膏

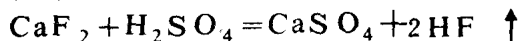
磷石膏是合成洗衣粉厂、磷肥厂等制造磷酸时的废渣，它是用磷酸粉 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 和硫酸反应而得的产物之一，其反应如下：



磷酸粉与硫酸作用后，生成的是一种泥浆状的混合物，其中含有液体状态的磷酸和固体状态的硫酸钙残渣，再经过滤和洗涤，可将磷酸和硫酸钙分离。所得硫酸钙残渣就是磷石膏，其主要成分是二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，磷石膏中含 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 约64~69%，磷酸2~5%，氟(F)约1.5%，还有游离水和不溶性残渣，是带酸性的粉状物料。每生产1t磷酸要排出5t磷石膏，随着化学工业的发展，磷石膏的产量是很大的，因此回收和综合利用磷石膏有重要意义。磷石膏除了能代替天然石膏生产硫酸氨以及作农业肥料外，也可以作为水泥的缓凝剂，还可以用它来生产建筑石膏及制品。

(二) 氟石膏

氟石膏是采用萤石粉和硫酸制造氟化氢时所产生的废渣，萤石粉(CaF_2)和浓硫酸(H_2SO_4)按质量比1:1.3配料，在回转炉内加热(气体出口温度250~280℃)产生下列反应：



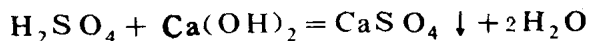
HF气体经冷凝收集成氢氟酸， CaSO_4 残渣就是氟石膏，为白色粉状。残渣从炉内排出时，往往还带有5%氟化氢和3%的硫酸，它们仍然在缓慢进行反应，因此氟石膏中含有1%左右的氟化氢。所以氟石膏呈酸性，腐蚀性很强，为了便于氟石膏残渣的利用，近来各化工厂都采用掺加石灰的办法以中和氟石膏的酸性残留物。因此目前各厂排出的氟石膏均可代替天然石膏直接用于水泥等建筑材料工业，使用效果一般良好。

(三) 盐石膏

俗称硝皮子，是我国沿海盐厂制盐时的副产品，含二水硫酸钙80~99%，可以代替天然石膏作水泥的缓凝剂。也可以经过脱水制成建筑石膏用。

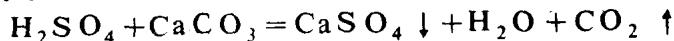
(四) 黄石膏及其它

氟石膏及磷石膏是在化学反应中直接生成的，但是在化工过程中为了中和过多的硫酸而加入含钙物质时，也会形成以石膏为主要成分的废渣，例如在生产供印染用的氧化剂——染盐S(又名硝基苯磺酸)时，采用苯和硫酸作为原料，它们相互作用后，过剩的硫酸就另加熟石灰中和而生成石膏：



石膏沉淀经过滤后与产品分离。这种石膏是中性黄色粉末，因此习惯上又称为“黄石膏”，属无水石膏类型，但因存在大量吸附水和游离水等，所以也有二水石膏成分。

此外，用苯和硫酸生产染料中间体(克利夫酸)时，利用白云石粉($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)进行中和，此时过剩的硫酸与白云石所含的碳酸钙反应，同时生成石膏：



这种石膏是黄白色中性粉末，含有较多的游离水。

以上各类化工石膏经适当处理后都可以代替天然石膏矿应用于建筑材料的各个方面。

第二节 石膏的相组成及其形成条件与机理

一 石膏及其脱水作用

目前,在 $\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 系统中一般公认的石膏相有五种形态、七个变种。它们是:二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); α 型与 β 型半水石膏($\alpha-\beta-\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$); α 型与 β 型硬石膏Ⅲ($\alpha-\beta-\text{CaSO}_4$)硬石膏Ⅱ(CaSO_4 Ⅱ)及硬石膏Ⅰ(CaSO_4 Ⅰ)。除此,有一些研究者还发现在上述变种之间还存在一些中间相。

二水石膏既是脱水物的原始材料,又是脱水石膏再水化的最终产物。

半水石膏有 α 型与 β 型两个变种。当二水石膏在加压水蒸气条件下,或在酸和盐的溶液中进行,可以形成 α 型半水石膏。如果二水石膏的脱水过程是处于缺少水蒸汽的干燥环境中进行,则可以形成 β 型半水石膏。

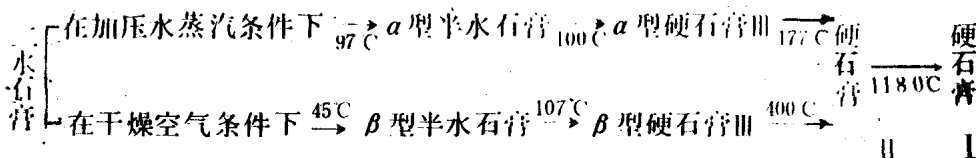
硬石膏Ⅲ也称为可溶性硬石膏。一般它也存在 α 型与 β 型两个变种,它们分别由 α 型与 β 型半水石膏加热脱水而成。如果二水石膏脱水时,水蒸汽分压过低,二水石膏也可以不经过半水石膏直接转变为Ⅲ型硬石膏。

硬石膏Ⅱ是难溶的或不溶的硬石膏,它是二水石膏、半水石膏和硬石膏Ⅲ经高温脱水后在常温下稳定的最终产物。另外, Bensetted等人在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 加热 CaSO_4 Ⅲ时,还发现了不同于 CaSO_4 Ⅲ和 CaSO_4 Ⅱ的中间相,即低温型 CaSO_4 Ⅲ。

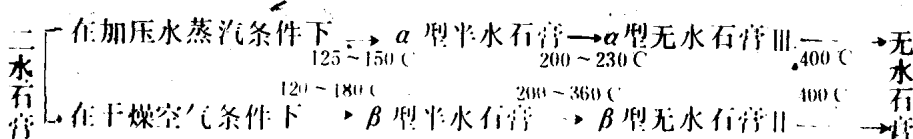
硬石膏Ⅰ只有在温度高于 1180°C 时才能存在,如果低于此温度,它会转化为硬石膏Ⅱ。所以硬石膏Ⅰ在常温下是不存在的。

二 石膏的脱水转变及脱水石膏的形成机理

石膏胶凝材料的制备过程,主要是二水石膏加热脱水转变为不同脱水石膏相的过程。二水石膏转变为脱水相的温度,由于各种条件的变化,不同的研究者提出过不同的参数。在实验室要得到某一个纯净的石膏相是十分困难的,因为半水石膏和硬石膏Ⅲ是介稳的化合物,并且没有十分确定的相变点。在实验室的理想条件下二水石膏的脱水转变温度可以参考以下图示:



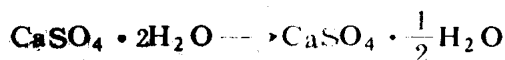
在上述转变温度下,所需的时间比较长。而在工业上煅烧石膏时,总希望用最低的能耗和尽可能短的时间来完成所需的相转变。因此在工业上石膏的实际煅烧温度要超过实验室的温度。但是很容易出现其他相的混合。下面是一般工业上常见的脱水转变图示:



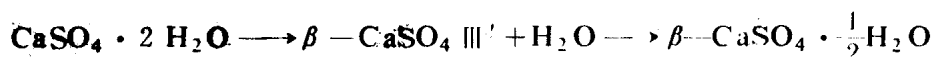
下面分别讨论脱水石膏的形成机理，由于 β 型半水石膏是常用的建筑石膏，因此我们着重讨论它的形成机理。

(一) β 型半水石膏的形成机理

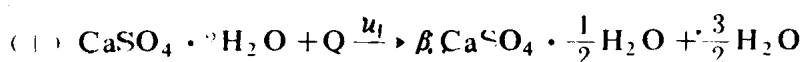
关于 β 型半水石膏的形成机理，目前有两种说法：一种是所谓一次生成机理，



另一种是所谓二次生成机理，也就是说二水石膏先直接脱水形成硬石膏Ⅲ，再立即吸附脱出的水分子转变为 β 型半水石膏。可表示为：



β 型半水石膏的形成究竟按上述何种机理进行，尚在研究之中。不过一般认为这与二水石膏脱水时的温度及水蒸汽压有关。在较高的水蒸汽压力下可能按一次生成机理形成；而在水蒸汽压很低或者真空条件下，则可能按二次生成机理形成。研究表明，在真空条件下形成的硬石膏Ⅲ'极不稳定，其比表面积约比普通的硬石膏Ⅲ大10倍，因此，它会立即吸水分子变成 β 型半水石膏。许多研究成果进一步说明了 β 型半水石膏的两种生成机理主要取决于水蒸汽压，因为水蒸汽压的影响在本质上是对下述两个过程反应速度的影响。



在较高的水蒸汽压下，反应(1)的速度 u_1 大于反应(2)的速度 u_2 ，因此，中间产物主要是 β 型半水石膏。在减少水蒸汽压的情况下， $u_2 > u_1$ ，最后会导致二水石膏直接向硬石膏Ⅲ'转变，由于硬石膏Ⅲ'极不稳定，吸水而转变为半水石膏。

(二) α 型半水石膏的形成机理及制备方法

一般认为， α 型半水石膏的形成机理与 β 型半水石膏的形成机理不同，它是在加压水蒸汽条件下由溶解析晶过程形成。而Safava在小型高压釜中观察，在温度为125℃的情况下，水石膏转变为 α 型半水石膏的初期是按局部化学反应机理进行，而后期则按溶解析晶机理进行。

α 型半水石膏的制备方法通常有加压水蒸汽法，陈化法和水溶液法：

1. 加压水蒸汽法

自1889年Lewinski取得加压水蒸汽法的专利以来，经过多次改进后才使加压水蒸汽法得到实用。但有关详细资料很少。在一般情况下，若用 ϕ 2~3cm的原料在120~130℃经5~8小时的热处理就可得到 α 型半水石膏。若原料为 ϕ 5~8cm，在150~160℃经1.5~3小时的热处理也可得到 α 型半水石膏。通常，在低温下缓慢析出的 α 型半水石膏比在高温下快速析出的 α 型半水石膏的硬化强度高。且石膏块原料的致密度越大，则所得到产品的需水量越小，其硬化体的强度越高。

2. 陈化法

在水蒸汽压较小的情况下所得到的 $\text{CaSO}_4 \text{Ⅲ}'$ 经过陈化可以形成高强度的石膏粉，即

$(\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow \alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。人工陈化法是由Brookby发明的。这种方法

是在煅烧前(或在煅烧中)向原料中加入一种或二种以上的可溶性盐类的粉末或水溶液,这些盐类可以是碱金属的卤化物、硝酸盐、磷酸盐、醋酸盐,以及碳原子在8以下的脂肪族羧酸盐等。其加入量一般为石膏质量的0.1~0.5%。若加入1%的 CaCl_2 进行人工陈化所产生的半水石膏几乎全部为 α 型半水石膏,但在湿度高的地方应避免由于 CaCl_2 潮解而使产品吸湿老化。

3 水溶液法

目前,水溶液法一般有两种,即常压水溶液法和加压水溶液法。在通常情况下由常压水溶液法制成的半水石膏结晶度比较差,并且脱盐、干燥较困难。所以至今尚未工业化生产。日本近几年进行了这方面的基础研究。

加压水溶液法的专利最初是由Haddon取得的。在这种制法中不可缺少的晶型转换剂有以下几种:即加水分解呈水溶性的蛋白质:琥珀酸,马来酸,枸橼酸以及碳原子数在2以上的羧酸及其盐:棕榈酸、亚油酸等碳原子数在15以上的脂肪酸的水溶性碱金属盐。

在晶型转换剂为0.01~0.2%的水溶液中加入二水石膏,在密闭的容器中使温度达到 120°C ~ 140°C ;在其饱和水蒸汽压下保持一段时间,二水石膏便转变为短柱状-板状的 α 型半水石膏;将固、液二相在热态下分离,水洗后干燥即可得到稳定的 α 型半水石膏。

本法与加压水蒸汽法不同,它是将粉末状二水石膏作为原料。晶型转换剂不仅限于有机物,在无机盐中也有效果较好的。本法的处理条件与晶型转换剂的种类、浓度、水温与水热时间有关,还与二水石膏本身的结晶度有关。上述条件进行适当的组合则可制备出性能优良的 α 型半水石膏。

(三) 其它脱水相的形成

半水石膏继续脱水,则形成相应的硬石膏Ⅲ。关于硬石膏Ⅲ向硬石膏Ⅱ的转变机理,Ball (1978)进行过研究,他认为首先是在硬石膏Ⅱ晶体中形成硬石膏Ⅱ的晶芽,随后按扩散规律长大。

高温下,硬石膏Ⅱ向硬石膏Ⅰ的转变是可逆的,它们的机制还不清楚。

三 石膏相的结构特征及其特性

(一) 二水石膏

二水石膏的晶体结构如图1-1所示。它是由 Ca^{2+} 和 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 组成的离子结合层与水分子层交替形成的一种层状结构,在离子结合层内部是由正、负离子的相互作用而产生的结合力;在水分子内部,则是由偶极子与偶极子的相互作用而产生的结合力;水分子层与离子结合层之间,则是由离子与偶极子的相互作用而产生的结合力。因此,在自然状态下,二水石膏的结构是稳定的,但在加热过程中,由于水分子层以及分子层与离子层之间的结合力较弱,水分子易于脱出而使结构转变成为各种脱水相。

(二) 半水石膏的结构与特性

半水石膏有 α 型和 β 型两个变种,它们的精细结构还不十分清楚,目前对它们的X-射线衍射分析表明,它们在微观结构上没有本质的差别。它们的结晶学参数根据三好(1953)和Vusher (1978)的资料列于表1-2。应该说,它们在晶胞尺寸上也是相似的。

О.П.Мчедлов — Петросян

于1966~1967年曾提出了垂直于C轴的半水石膏的结晶构造图示,如图1-2。

图1-2(a)是二水石膏的结构图示,如前所述,它具有平行于(010)面的层状结构,在两个离子层(由 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 组成)之间有一

α 型和 β 型半水石膏的结晶学参数 表1-2

资料来源	三好(1953)		Vushuer(1978)	
晶系	三方		六方	
晶格常数	α 型	β 型	α 型	β 型
a (Å)	6.93	6.915	6.97	13.96
b (Å)	6.93	6.915	6.97	13.96
c (Å)	12.66	12.66	12.76	12.75

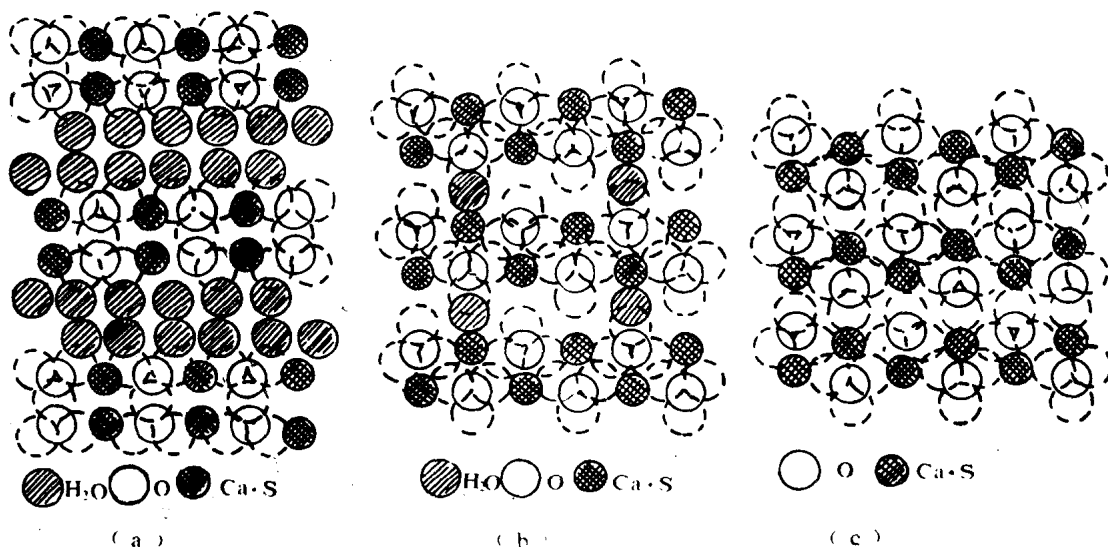


图1-2 各种石膏的充填排列方式

(a) 二水石膏; (b) 半水石膏; (c) II型无水石膏

个水分子层,在化学计量上它相当于每个 CaSO_4 有两个水分子。而当二水石膏转变为半水石膏时,如图1-2(b)所示,要发生两类变化:一是在两个离子层之间的水分子失去 $3/4$;二是 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 彼此错开。因此,在水分子层中形成了直径为 3Å 的沟道,水分子可以通过沟道,这是半水石膏比较容易水化的重要原因。

在这里要指出的是, α 型与 β 型半水石膏虽然在微细结构上相似,但是作为石膏胶凝材料,其宏观特性相差很大。例如,标准稠度需水量, α 型半水石膏约为 $0.4\sim 0.45$,而 β 型半水石膏则为 $0.7\sim 0.85$;又如试件的抗压强度, β 型半水石膏只有 $70\sim 100\text{MPa}$,而 α 型半水石膏则可达 $240\sim 400\text{MPa}$ 。因此,为了揭示它们两者之间的差别,许多学者进行了一系列的研究工作,概括起来,它们的差别主要有以下几点。

1 在结晶形态上的差别。用扫描电镜的观察表明, α 型半水石膏是致密的、完整的、粗大的原生颗粒,而 β 型半水石膏则是片状的、不规则的,由细小的单个晶粒组成的次生颗粒。比较密实的 α 型半水石膏与比较疏松的 β 型半水石膏的差别也表现在它们的密度和折射率两个指标上,如表1-3所示。

2 在晶粒分散度方面的差别,A.Φщуров等人(1974)曾用小角度X-射线散射法分别

α 型和 β 型半水石膏的分散度及折射率

表 1-3

类 别	比表面积 m^2/g (用小角度 X-射线测定)	晶粒平均粒径 ($\text{\AA}$)	密 度 (g/cm^3)	折 射 率	
				N_g	N_D
α -型半水石膏	19.3	940	2.73~2.75	1.584	1.559
β -型半水石膏	47	388	2.62~2.64	1.550	1.556

测定过 α 型和 β 型半水石膏的比表面积,并确定了晶粒的平均粒径,其结果如表 1-3 所示。

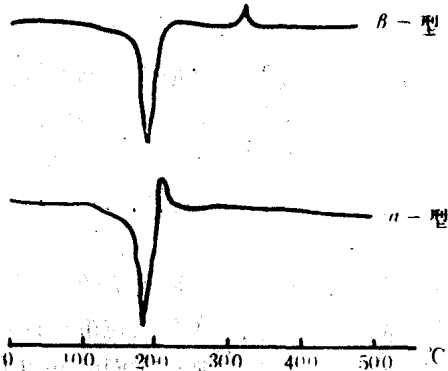
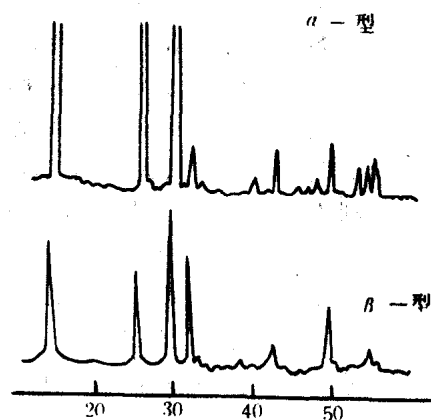
从表 1-3 的数据可以看到, β 型半水石膏的分散度要比 α 型半水石膏大得多。

3 在水化热方面的差别。根据佛朗兹·威欣提供的资料, α 型半水石膏完全水化为二水石膏时的水化热为 $17200 \pm 85 \text{ J/mol}$; 而 β 型半水石膏的水化热为 $19300 \pm 85 \text{ J/mol}$ 。

4 在差热分析方面的差别。图 1-3 表示 α 型与 β 型半水石膏的差热曲线,它表明, β 型半水石膏在 190°C 左右有一个吸热峰,在 370°C 左右有一个放热峰,而 α 型半水石膏除了在 190°C 左右有一个相同的吸热峰外,它的放热峰不在 370°C 左右而是在 230°C 左右。吸热峰 190°C 的峰值表示半水石膏向硬石膏 III 的转变。而放热峰 370°C (或 230°C) 则表示硬石膏 III 向硬石膏 II 的转变。即 α 型半水石膏在不断加热时,转变为硬石膏 III 的温度要比 β 型半水石膏低,应该指出,用差热分析法来鉴别石膏相时,由于测试条件的差别,其热效应的温度会有变化,这点是必须注意的。

5 在 X-射线衍射谱方面的差别。图 1-4 表示 α 型和 β 型半水石膏的 X-射线衍射谱。可见它们的谱线基本上是一致的,这也表明它们在晶体结构上差别不大。但是 α 型半水石膏的特征峰要比 β 型半水石膏强。这也说明前者的结晶度要完整些。

综上所述, α 型与 β 型半水石膏在宏观性能上的差别,主要不是在微观结构上即原子排列的精细结构上的不同,而主要是由于亚微观上即晶粒的型态、大小以及分散度等方面的差别。 β 型半水石膏是结晶度较差,分散度较大的片状微粒晶体;而 α 型半水石膏则是结晶比较完整,分散度比较低的粗晶体。因此前者的水化速度快、水化热高、需水量大、硬化体的强度低,而后者则与之相反。

图 1-3 α 型与 β 型半水石膏的差热曲线图 1-4 α 型与 β 型半水石膏
的 X-射线衍射图

(三) 硬石膏■

对硬石膏■即可溶硬石膏的结构认识，如同对半水石膏的结构认识一样，目前还不十分清楚。但是一般认为，硬石膏■的精细结构与半水石膏相似。所以，它相应地存在着 α 型与 β 型两个变种。它与半水石膏一样，沿C轴方向， Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 连接成层状结构，它与半水石膏的主要差别在于其层间的半个水分子脱出。因此，在 $\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Ca}^{2+}$ 的晶格周围也存在着沟道，其方向与C轴平行，尺寸大约为 $3\text{\AA}$ 。

关于在硬石膏■的晶格中是否存在水分子，目前也有两种说法：一种认为完全脱水；另一种则认为还残留微量的水。然而持后一种说法的较多。Wirsching(1966)认为， α 型硬石膏■中残留水份为0.02~0.05%，而 β 型硬石膏■晶格中残留水份为0.6~0.9%。而且，这些水分子是与结构无关的沸石水。因此，也有人把半水石膏脱水成硬石膏■的过程，称为沸石水反应，而且这种反应是可逆的。因此，可以把半水石膏和硬石膏■都看成是不稳定的相，它们都可以再水化形成二水石膏。

硬石膏■水化时要经过半水石膏阶段再形成二水石膏，而其水化速度比半水石膏快。在潮湿空气中，硬石膏■可以吸潮转化为半水石膏。

(四) 硬石膏Ⅰ

硬石膏Ⅰ的结构如图1-2中(c)所示。

Pitkison研究过天然硬石膏的结构，它属斜方晶系，其晶胞尺寸为 $a=9.15\text{\AA}$ 、 $b=6.95\text{\AA}$ 、 $c=6.96\text{\AA}$ 。

由二水石膏或半水石膏、硬石膏■加热至 400°C 以后，都可以生成硬石膏Ⅰ，它在 $400\sim 1180^\circ\text{C}$ 温度范围内是一个稳定的相。当煅烧温度不同时，根据其溶解度可以将硬石膏Ⅰ区分为以下几种情况：在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 煅烧的石膏是难溶硬石膏，简称为硬石膏Ⅰ-S；在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 煅烧的是不溶石膏，简称为硬石膏Ⅰ-U；在 $700\sim 1160^\circ\text{C}$ 煅烧的常称为地板石膏，简称为硬石膏Ⅰ-E。上述三种硬石膏在精细结构上是很少差别的，其主要差别在于其晶粒的大小、密度及连生程度不同。作为石膏胶凝材料，它们的水化反应能力也有差别，硬石膏Ⅰ-S的水化反应能力比半水石膏要缓慢得多；而硬石膏Ⅰ-U，在没有激发剂的情况下，几乎没有水化反应能力；而地板石膏即硬石膏Ⅰ-E，虽然在较高温度下形成，但它又具有一定的水化反应能力，这是因为在其煅烧温度下，可能有少量的石膏分解，这种分解反应一方面可能使石膏内部结构变疏松，另一方面新相CaO对硬石膏的水化反应起了激发作用。

(五) 硬石膏Ⅰ的结构

在温度为 1180°C 时(也有的认为是 1196°C)，硬石膏Ⅰ转变为硬石膏Ⅰ，硬石膏Ⅰ只有在温度高于上述 1180°C 时才是稳定的。由于高温测试技术的困难，所以对硬石膏Ⅰ的结晶结构研究得也较少。

Florke(1952)和Arai(1974)分别用高温X-射线对硬石膏Ⅰ进行过研究，认为属于立方晶系，其晶格常数分别被测定为 $7.8\text{\AA}$ 和 $7.67\text{\AA}$ 。

(六) $\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 系统各石膏相的特征(表1-4)