

石膏胶结料和制品

A·B·伏尔任斯基
[苏]
A·B·弗朗斯卡娅

SHIGAOJIAO
JIELIAO HE
ZHIPIN

中国建筑工业出版社

石膏胶结料和制品

[苏] A·B·伏尔任斯基

A·B·弗朗斯卡娅

吕 昌 高 译

张 新 国 校

中国建筑工业出版社

本书介绍石膏的性能、石膏胶结料的性能和硬化机理，以及石膏胶结料混凝土和制品的生产工艺。书中着重阐述石膏胶结料和制品的耐久性，以及提高石膏胶结料和制品的耐水性问题，列举石膏制品在城市和农村建筑中应用的经济效果。

本书可供建筑材料工业技术人员、科学研究人员和建筑部门设计、施工人员参考。

ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ И ИЗДЕЛИЯ
(ТЕХНОЛОГИЯ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ)

А. В. Волженский А. В. Ферронская

Стройиздат Москва—1974

* * *

石膏胶结料和制品

吕昌高 译

张新国 校

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本：850×1168毫米1/32 印张：8 1/2 字数：226 千字

1980年8月第一版 1980年8月第一次印刷

印数：1—3,320册 定价：0.82元

统一书号：15040·3824

序 言

石膏材料和石膏制品很早就用在建筑中。苏联很多地区蕴藏着丰富的二水石膏和硬石膏。石膏制成胶结料，以及由胶结料制成石膏制品，工艺简单，单位燃料和电能消耗小，这些是石膏工业产品能用于建筑中的主要原因。

苏联在开采石膏矿石以及生产石膏胶结料和石膏制品方面，占世界第二位。 β 和 α 变体半水石膏得到了大量的应用，生产这种石膏所耗用的燃料比生产石灰和水泥所耗用的燃料少三分之二到五分之四。

半水石膏的年产量在四百万吨以上。半水石膏可贵的特性在于其凝结速度和硬化速度快，因此，在多数情况下，能在高生产率的自动化流水线上用近乎快速拆模的方法制造各种石膏制品。

石膏制品有良好的性能，但耐水性却比较差。这种性能首先表现在石膏制品受潮时，其强度会大幅度地下降。表示耐水性的硬固态的石膏的软化系数，等于饱水试件强度和干燥试件强度的比值，常在0.35~0.45范围内波动。此外，含水状态的石膏有明显的蠕变变形的特点，它实际上不能用作配筋受弯构件。

石膏制品的这些不良性能，缩小了它在建筑中的应用范围和应用规模。因此，品种有限的石膏制品（石膏平板、石膏条板、纸面石膏板）通常只能用于相对湿度在60~70%以下的建筑物内部房间。

通过石膏同普通硅酸盐水泥和活性矿物质掺合料的胶结，以及由莫斯科建筑工程学院创制的石膏水泥火山灰质胶结料，解决了显著提高耐水性的问题，因而大大地扩大了这种制品的应用范围。从一九五五年开始，世界上首次将这些混合胶结料大量地用来生产石膏平板、地坪板、隔墙板及湿度大的房间墙板，用来成

型卫生间等盒子结构构件。

本书阐述石膏胶结料的硬化机理问题以及新生成物的微观结构对混凝土和制品的强度和弹塑性的影响，强调在配筋构件中采用石膏水泥火山灰质胶结料的重要性。还提出提高用在各种不同条件下的结构中石膏制品的耐久性建议。

作者希望本书能促进石膏胶结料和石膏制品在现代建筑中扩大应用范围。

在本书准备付印之际，作者对 C.C. 彼丘罗的宝贵指教表示衷心的感谢。

目 录

序言

第一章 石膏胶凝材料概论	1
第一节 石膏胶凝材料原料	1
第二节 含水和无水硫酸钙变体	4
第三节 半水石膏的硬化	11
第四节 外加剂对石膏胶结料硬化的影响	17
第五节 石膏胶结料的名称及其主要性能	22
第二章 石膏胶凝材料的生产	28
第一节 建筑石膏	28
第二节 高强石膏	40
第三节 模型石膏	49
第四节 硬石膏胶凝材料	51
第五节 含石膏材料的石膏胶凝材料	56
第六节 混合石膏胶凝材料	57
第七节 石膏工厂的生产自动化和安全技术	67
第三章 石膏胶结料在建筑中的应用	71
第一节 苏联经验	71
第二节 其他国家经验	78
第四章 石膏胶结料混凝土、砂浆及其性能	83
第一节 细骨料混凝土(砂浆)性能	90
第二节 重混凝土性能	96
第三节 多孔骨料轻混凝土性能	98
第四节 有机骨料轻混凝土性能	102
第五节 多孔混凝土性能	105
第六节 石膏聚合物混凝土性能	112
第七节 石膏胶结料混凝土和砂浆的某些普通建筑性能	114
第五章 石膏和石膏水泥火山灰质胶结料制品生产	136

第一节	纸面石膏板生产	136
第二节	小型石膏砌块和石膏板生产	140
第三节	大型石膏混凝土隔墙板和条板生产	148
第四节	隔热筒瓦和吸声板生产	159
第五节	石膏水泥火山灰质胶结料墙体构件的生产	165
第六节	石膏水泥火山灰质胶结料屋面板和楼板生产	177
第七节	石膏水泥火山灰质胶结料盒子卫生间生产	180
第八节	石膏水泥火山灰质胶结料管子生产	189
第九节	石膏水泥火山灰质胶结料混凝土窗扇生产	197
第十节	石膏聚合物水泥砂质装饰混凝土生产	198
第十一节	石膏和石膏水泥火山灰质胶结料多孔混凝土 制品生产	201
第十二节	石膏水泥火山灰质胶结料玻璃纤维石膏制品生产	205
第六章	石膏胶结料混凝土和制品耐久性	206
第一节	石膏胶结料制品在使用条件下耐久性的研究	206
第二节	石膏胶结料混凝土结构破坏过程发展原因的研究	228
第三节	提高石膏胶结料混凝土耐久性的途径	242
第七章	石膏材料和制品在建筑中的建议应用范围 及其技术经济效果	248
参考文献		256

第一章 石膏胶凝材料概论

第一节 石膏胶凝材料原料

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。

天然二水石膏 天然二水石膏是由两个结晶水的硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 所复合组成的层积岩石。石膏的理论重量组成 (%) 为: CaO 32.56, SO_3 46.51 和 H_2O 20.93。

石膏根据其结晶结构有以下主要变体: 有细粒状的密实石膏或在晶体构架中有杂乱无章、无定向粗粒的密实石膏 (雪花石膏); 由带有丝光色泽、按规律分布的线状结晶复合而成的纤维石膏 (透石膏) 以及蕴藏着结构层理的平扁状的透明晶体的塑性石膏 (石膏晶石)。

二水石膏属于单斜晶系。它的结晶格子由 Ca^{2+} 和硫酸根 SO_4^{2-} 离子层形成的分子结晶水分隔层所组成。具有配位数 8 的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子之间互相紧密结合, 较之同水分子结合要牢固得多。因此, 水分子分布在平面上 (012), 两个结晶水有完全的解理。按文献 [111] 介绍, 解理完全度较差, 而按文献 [100] 介绍, 解理不完全。加热二水石膏时, 首先在水分子同 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子之间结合力比较薄弱的地方发生解裂, 然后从结晶格子中失去水。

石膏一般以柱状和板状形式进行结晶, 往往形成犹如燕尾的双晶体。石膏还具有形成曲折边缘和圆形表面透镜状晶体的特点。由于双晶的形成, 有时会见到两个或几个节状弯曲的晶体。有时晶体连接着或多或少的粗大晶簇。晶体的折射率: $N_o = 1.5305$, $N_p = 1.5207$ 。光轴之间的夹角 $2\alpha = 58^\circ$ 。石膏晶体是无

色的，并且是透明的；但当杂质存在时，石膏晶体往往染上各种颜色（灰色、淡黄色或淡红色）。石膏中含有少量的均匀分布的杂质，其制得的胶结料质量是不会降低的。

石膏矿石密度取决于杂质含量的多少，一般为 $2.2 \sim 2.4$ 克/厘米³。石膏碎石容重为 $1300 \sim 1600$ 公斤/米³，湿度在 $3 \sim 5\%$ 以上范围内波动。莫氏硬度为 2。

石膏在水中的溶解度以硫酸钙计， 18°C 时为 0.2% ， 40°C 时为 0.21% ， 100°C 时为 0.17% 。根据测定，石膏的最大溶解度在 $32 \sim 41^{\circ}\text{C}$ 温度范围内波动。根据许多著者的资料，石膏在水中的溶解度是不同的。溶解度取决于石膏生成过饱和溶液的能力和石膏晶体的大小。根据古列特测定，石膏在 25°C 时水中溶解度以氧化钙计，晶体 2 微米时为 15.33 毫克分子（2.08 克/升），晶体 0.3 微米时提高到 18.2 毫克分子（2.47 克/升）。当存在氢氧化钙时，硫酸钙的溶解度降低了。石膏的溶解度在稀盐酸和稀硝酸溶液以及在某些盐类溶液中，均比在水中的溶解度高。

石膏的导热性低，在 $16 \sim 46^{\circ}\text{C}$ 温度下导热系数为 0.259 千卡/米·度·时。

在生产石膏胶凝材料时，石膏矿石中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量（国定全苏标准 ГОСТ 4013-61）一级品在 90% 以上，二级品在 75% 以上，三级品在 65% 以上。

苏联是世界上天然二水石膏蕴藏量最多的国家之一。大型的石膏矿区分布在苏联欧洲部分的中部（图拉州、高尔基州），北部（阿尔汉格尔斯克州），伏尔加河的中下游地区，北高加索（克拉斯诺达尔边区），乌拉尔（阿尔明尼亚巴什基尔州、彼尔姆州和鄂伦堡州），东西伯利亚（伊尔库茨克州、克拉斯诺雅尔斯克边区），乌克兰（顿涅茨州、赫米尔尼茨州和利沃夫州），乌兹别克及土库曼等。

硬石膏 硬石膏主要是由无水硫酸钙（ CaSO_4 ）所组成的沉积岩石。这种矿石根据化学组成、矿层和成因分为数种石膏。硬石膏的矿层一般位在二水石膏层下面。硬石膏通常在矿物水作用

下变成二水石膏，二水石膏在天然硬石膏中占5~10%以上。纯硬石膏的化学组成（重量%）为： $\text{CaO}41.2$ ， $\text{SO}_358.8$ 。硬石膏的结晶格子是由每个网格内四个分子组成的单元结构，结晶格子紧密，它比其他种类硫酸钙结晶格子有较高的稳定性。

硬石膏不同于二水石膏，在三个相互垂直的方向上具有完全的解理。硬石膏结晶主要为细的有限平面状晶体，显得不平滑、无条纹。硬石膏的折射率： $N_o=1.614$ ， $N_p=1.57$ 。纯硬石膏为白色，但它同二水石膏一样，由于杂质不同，可以有不同的颜色。硬石膏同二水石膏比较，乃是一种比较致密的坚硬岩石。它的密度达2.9~3.1克/厘米³。

在自然界中，硬石膏比二水石膏少得多。苏联较大的硬石膏矿区有巴什基尔、中亚细亚和乌克兰。

石膏矿石 石膏矿石中，除了石膏外，含有不同的杂质，主要为粘土物质和碳酸盐类（粘土石膏、灰泥、арзык等）。这些矿石从本身结构看，乃是一种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。石膏矿石的矿层形式有各种各样，有层状、条纹状、透镜状、巢穴状和某些斑晶状的特征。

石膏矿石的化学矿物组成是很不相同的，甚至同一产地内，也常常是变化的。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。因此，它只能用在靠近采石场的地方生产胶结料（如果这些地方没有其他质量较好的胶结料）。石膏矿石在高加索、哈萨克斯坦、土库曼、伏尔加格勒州及其它州都有发现。

化工生产的废石膏 生产石膏胶结料的原料还可以有其他来源。生产磷酸和磷肥时所得到的废石膏（磷石膏）及生产硼酸时所得到的废石膏（硼石膏）等，都有实用价值。目前，苏联这些废料每年就有一千万吨。它同天然石膏矿石一样，主要由二水硫酸钙所组成，或者为二水硫酸钙和硬石膏的混合物，经过加工处理，可以制成建筑石膏，高温烧成的硬石膏或水硬石膏。

在生产过磷酸钙时，也可以得到半水石膏型的废料。

第二节 含水和无水硫酸钙变体

石膏胶结料一般为二水石膏经过不同温度的热处理而制得。根据加热温度和条件，可以得到含水和无水硫酸钙的各种变体，其密度、结晶形状和尺寸、水化热、热容量、光学性能等，都是有区别的。

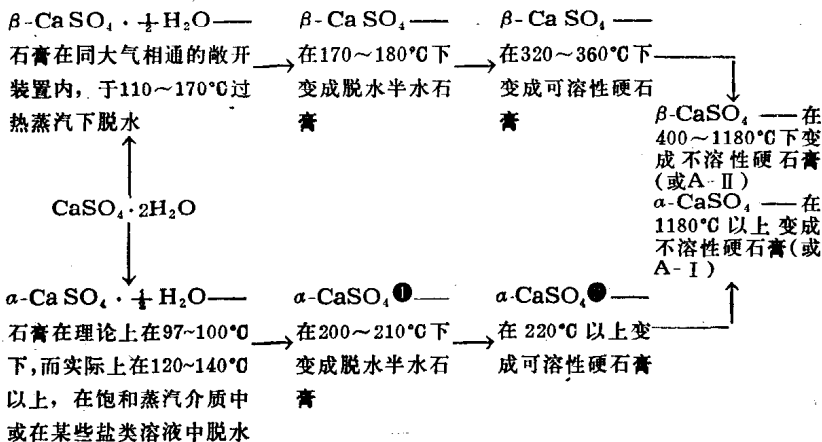
硫酸钙的变体，变体的存在稳定条件及其相互转化的研究，已经进行了大量的工作（如列·沙捷尔、范德柯夫、A·A·巴依科夫、Л·С·别梁金、П·П·布德尼柯夫、克尔列依、苏特塔尔德及安捷尔松、弗列尔克等研究）。但到目前为止，对于含水和无水硫酸钙变体的数量，各种变体的结构及物理化学性能，还未取得统一的见解。

Л·С·别梁金和Л·Г·别尔格^[8]根据自己的研究，参考克尔列依、苏特塔尔德及安捷尔松^[62]的资料，得到了下面关于硫酸钙变体的结论：

- 1) 二水硫酸钙（石膏） $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2) α -半水硫酸钙（ α -半水石膏） $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$;
- 3) β -半水硫酸钙（ β -半水石膏） $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$;
- 4) α -脱水半水石膏 $\alpha\text{-CaSO}_4$;
- 5) β -脱水半水石膏 $\beta\text{-CaSO}_4$;
- 6) α -可溶性硬石膏 $\alpha\text{-CaSO}_4$;
- 7) β -可溶性硬石膏 $\beta\text{-CaSO}_4$;
- 8) 不溶性硬石膏（一般称为硬石膏） CaSO_4 。

当石膏脱水（去水）时，先转变成半水石膏，进一步加热，半水石膏则转化为无水变体——硬石膏。 α -变体和 β 变体的生成取决于热处理条件。

下面列出各个变体形成示意图：



含水和无水硫酸钙变体的物理化学性能列于表1-1。

按照其它研究人员^[79、146、150、151等]的观点，相应于 α -和 β -半水石膏以及 α -和 β -脱水半水石膏和可溶性硬石膏的专门名词“变体”是有条件的；它们之间的某些差别取决于这些物质的微观结构以及微粒内表面积值大小有关的能量状态。

例如 β -半水石膏是在过热蒸汽进行脱水作用时析出水的条件下所得到的。因此，它的微粒有着非常发育的内表面。

当石膏在水中或在盐和酸的水溶液中热处理时，就会生成不同的 β -半水石膏和 α -半水石膏。这时，水分析成滴液状态，创造了形成致密的 α -半水石膏晶体的条件。因此， β -半水石膏微粒的比表面积就显得比 α -半水石膏微粒的比表面积大得多（约为2.5~5倍）。

微粒的不同内表面积值，可能是引起 β -和 α -半水石膏折射率指数和密度不同的原因。

根据热力学计算^[62]，半水石膏的热量指标主要取决于这些变体微粒的分散度。

根据埃依彼利塔乌埃尔的研究^[147]， α -半水石膏的水化热

●、●原书误印为 $\alpha\text{-CaSO}_4$ 。——校者注

含水和无水硫酸钙变体的物理化学性能

表 1-1

指 标	二水硫酸钙 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏脱水产物及其变体							
		半水石膏		脱水半水石膏		可溶性硬石膏		不溶性硬石膏	
		$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-CaSO}_4$	$\beta\text{-CaSO}_4$	$\alpha\text{-CaSO}_4$	$\beta\text{-CaSO}_4$	$\beta\text{-CaSO}_4$ (A-II)	$\alpha\text{-CaSO}_4$ (A-I)
生成温度(°C)		97~140°C	130~170°C, 在水介质中在过热蒸汽 或在盐溶液条件下	200~210°C	170~180°C	200°C以上	320~360°C	400~1180°C	1180~1495°C
光折射率 N_D N_P		1.5305 1.5207	1.583 1.559	1.556 1.550	— —	— —	1.579 1.554	1.57 1.546	1.614 1.57
密度(克/厘米 ³)		2.2~2.4	2.73~2.75	2.62~2.64	—	—	2.58	2.48	2.9~3.1
在水溶液中的溶解度(以 CaSO_4 计, 克/100厘米 ³)									
3°C时	0.1810	0.825	1.006	—	—	1.15	1.15	0.377	0.377
50°C时	0.2038	0.426	0.426	—	—	0.48	0.48	0.184	0.184
晶 系	单斜晶系	斜方晶系	斜方晶系	—	—	六方偏方面体晶系或与 半水石膏的晶系相似	斜 方 晶 系		

没有一个稳定值,这些数值是克尔列及其同事共同确定的。因而,类似试验的结果也不可能解决关于 α -和 β -半水石膏的特性问题。这些变体在脱水时,差热分析(ДТА)曲线上的差值是因为它们微粒内表面的不同值的缘故。

当用水拌合 α -半水石膏时,达到浆体所要求的流动度,其用水量比 β -半水石膏低。因此,用 α -半水石膏拌制的石膏制品比 β -半水石膏有较高的密实度和强度。如果用同样的水量拌制 α -和 β -半水石膏,则得到的石膏石的强度值是彼此接近的。

用水拌合 α -半水石膏,凝结稍慢于 β -半水石膏,由于 β -半水石膏微粒有极其发育的表面,能加快水化速度。

克尔列及其它著者认为, α -半水石膏一般用少量的水就生成硬固的砂浆;生成物在 67°C 下,经较长时间的加热,能够失去这些水分。由此,他们作出结论,当 α -半水石膏的水化水量比理论值还高时,它就不会部分水化成二水石膏。但是,如果周围介质的相对湿度降低到20%以下时,甚至在一般温度下($\approx 20^{\circ}\text{C}$),二水石膏就可以脱水。当介质的湿度约在6%以下时,半水石膏就开始脱水。

某些研究人员认为,当周围介质的湿度在60~80%时,半水石膏水化生成 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.66\text{H}_2\text{O}$ 。

关于半水石膏中结合水的特性问题,是长期以来遗留的争论问题。一部分研究人员认为,水在半水石膏中结合成沸石水,而另一部分研究人员认为,这种化合物是一种结晶水化物。

近年来的研究,特别是О.П.莫契德罗夫-彼得罗相和Ф.И.别尔沙德斯基的研究^[90],对此作出结论,半水石膏是结晶水化物,其中的结合水相似于沸石水。

根据核子磁力谐振方法的研究,А.Ю.拉西斯^[75]也指出,在细状结晶的 β -半水石膏中,其结晶格子中有一定数量的不完全晶格,这可能是水分子的结合类似于第二类沸石(按С.П.加布德的分类法)的结合。在粗晶体的 α -半水石膏中,水分子结合得比较牢固,但同二水石膏的结晶水不相象,按照米亚德查克、希

德埃托斯的观点，二水石膏中的水是结构状结合的。

按照Г·巴克列^[6]的观点，当结晶很快时，就能观察到结晶格子中的疵病增加，母液的色体或晶体内部的气体也增加。因此，提高 α -半水石膏中的水化水含量，可以解释晶体中母液色体的形成。这些色体非常小，因而用显微镜研究时亦不易被发现。也应该指出，某些著者发现了在蒸炼锅内的 α -半水石膏有次生石膏针状物。

二水石膏及其脱水产物在水中的溶解度和温度的关系曲线示

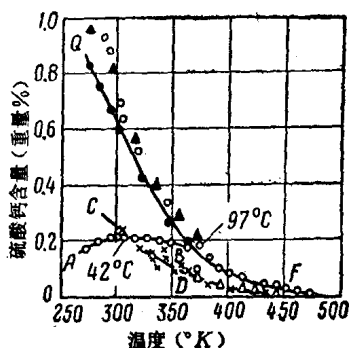


图 1-1 石膏脱水产物溶解度曲线

AB曲线— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; CD曲线— CaSO_4 ; QF曲线— $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

于图1-1。从图1-1上可以看出，在42°C以上温度时，为不溶性硬石膏的稳定存在及转变成二水石膏创造了条件。实际上，这种转变只有硬石膏晶体在水介质中才观察得到。当温度在97°C以上时， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在水介质中转变成半水石膏，它在此温度范围内的溶解度比二水石膏低，这就是它的稳定性条

件。其特点是在该温度时，在缺乏结晶晶核剂的情况下，生成溶解性比较低的及稳定性比较高的硬石膏实际上是观察不到的。

β -半水石膏在160~180°C时， α -半水石膏在200~210°C时就失去其结合水，并转变成相应的 β -和 α -脱水半水石膏。同时，与二水石膏脱水至半水石膏会伴随着结晶格子的重新排列有区别，它脱水到 α -和 β -脱水半水石膏时，不会产生明显的结构改变，它们的晶格彼此间是很相似的。半水石膏的脱水产物称为脱水半水石膏，极不稳定，并很快吸取空气中的湿气水化成一般的半水石膏。有些研究人员对于被脱水的水化物的存在提出异议。在国外文献中，它们用 $\alpha\text{-A III}$ 和 $\beta\text{-A III}$ 来表示。

当温度相应地在 220°C 以上与 $320\sim 360^{\circ}\text{C}$ 时， α -和 β -脱水半水石膏产生结晶格子重新排列，它们转变成 α -和 β -可溶性硬石膏，它和半水石膏不同，具有较大的需水性，凝结较快，硬固的成品强度较低。在生产建筑石膏时，应该避免二水石膏加热到能生成这种产物的该温度范围。当温度从 400°C 加热到 800°C 以上时，这些变体就转变成不溶性硬石膏，它往往被称为硬石膏Ⅱ（A-Ⅱ），有时称 β -硬石膏。

关于 α -和 β -变体脱水半水石膏以及可溶性硬石膏的独立存在问题，正象关于 α -和 β -变体半水硫酸钙的独立存在问题一样，目前正在研究之中。 α -和 β -脱水半水石膏之间的某些变异很明显是取决于微粒的微观结构及其内表面积值。

当不同的含水和无水硫酸钙变体从 800°C 加热到 1000°C 以上时，它就开始分解出氧化钙、二氧化硫及氧气。并且由 β -不溶性硬石膏和少量的氧化钙（ $2\sim 3\%$ ）进行煅烧而得到的产物，由于氧化钙存在，其产物具有凝结和硬化性能。这种产物称为过烧石膏（水硬石膏）。

进一步提高煅烧温度和煅烧时间，游离 CaO 的含量增加，约在 1180°C 温度时， β -转变成 α -不溶性硬石膏，当温度在 1495°C 时，它就熔解，并且完全分解成 CaO 、 SO_2 和 O_2 。

研究人员之间对于无水硫酸钙的变体数及其特性，没有一致的观点，也缺乏统一的方法加以说明。

也有许多国外研究人员否认 α -和 β -脱水半水石膏的存在。他们认为属于 α -和 β -可溶性硬石膏。其它研究人员认为，所有 α -和 β -变种不是个别的变体，而实际上要适当考虑变体的某些特性，因此可分为 α -和 β -半水石膏。

德国文献中，按照克鲁依斯和什彼特的假定， α -和 β -可溶性硬石膏常用 α -和 β -硬石膏Ⅲ来表示，在水中不溶性硬石膏 β -变体用“硬石膏-Ⅱ”表示，而 α -变体用“硬石膏-Ⅰ”表示。有时按弗柳尔克建议，采用可溶性和不溶性的无水变体表示。他认为只有一种可溶性硬石膏变体，它用 γ -硬石膏表示。当温度加

热到400~800°C范围时, 上述含水和无水硫酸钙变体的结晶格子完全重新排列, 就转变成不溶性硬石膏, 称硬石膏Ⅱ(A-Ⅱ)或称 β -硬石膏。当 α -可溶性硬石膏转变成不溶性硬石膏(A-Ⅱ)时, 硬石膏释放出15.55千卡/克的热量。 β -可溶性硬石膏转变成不溶性硬石膏的同时, 释放出23.4千卡/克。

根据弗柳尔克与埃依彼列陶埃尔的资料, 所有硫酸钙变体的一般结构单元是由相距3.1~3.2Å的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子交替组成的。当二水石膏进行脱水时, 多半还保持着固有的位置, 同时这些变体单元组在水平和垂直方向上混在一起。二水石膏脱水成半水石膏和 γ -可溶性硬石膏(A-Ⅲ)时, 相邻的 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子的距离稍微增加, 形成不溶性硬石膏时, 距离会缩短, 因此当同水相互作用时, 会提高其惰性。

可见, 新的研究成果可以作出关于五种或四种单独变体的结论: 二水石膏、半水石膏、“可溶性”硬石膏(另外以硬石膏Ⅲ或 γ -硬石膏表示)和最后以 β -和 α -变体形式存在的不溶性硬石膏(或称硬石膏Ⅱ及Ⅰ)。

为了进行热化学和热工计算, 必须知道相应的常数, 特别是

确定硫酸钙变体热容量的计算公式

表 1-2

石膏变体	热容值的计算公式	
	克分子热容量 (卡/克·克分子·度)	单位重量热容量(卡/克·度)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$C = 21.84 + 0.074T$ ①	$C = \frac{21.84 + 0.074T}{172.17}$
$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$C = 16.95 + 0.039T$	$C = \frac{16.95 + 0.039T}{145.15}$
$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$C = 11.48 + 0.061T$	$C = \frac{11.48 + 0.061T}{145.15}$
CaSO_4 (各种变体)	$C = 14.1 + 0.033T$	$C = \frac{14.1 + 0.033T}{136.14}$
水蒸气	$C = 7.45 + 0.002T$	$C = \frac{7.45 + 0.002T}{18}$

① T 以°K表示, $T = 273 + t$, 式中 t 即温度(°C)。