

# 石膏及其种类对水泥水化过程的影响

侯贵华

(盐城工学院建筑材料工程系, 盐城, 224003)

**摘要** 综述了石膏对波特兰水泥水化过程影响的研究进展。指出了只有系统地研究不同形态的石膏与水泥中各相的相互作用,才有可能全面的揭示石膏在水泥中的作用。不同种类的石膏对水泥水化过程的影响程度不同;高温煅烧石膏能明显提高波特兰水泥的早期强度。

**关键词** 石膏 水化 C-S-H凝胶

**分类号** TQ172

石膏是水泥的重要组成部分之一,长期以来,石膏在水泥水化过程中的作用倍受人们的关注。人们把大量的精力集中于石膏对C<sub>3</sub>A相水化的影响方面,试图以此来解释石膏在水泥中的作用,然而近来的许多研究指出:石膏亦能与波特兰水泥中的硅酸盐相发生反应,改变C-S-H凝胶的化学组成和显微结构。另一方面,不同形态的石膏对水泥的水化程度影响不同,本文拟就这些方面的研究做一综述,以提高人们对石膏在水泥中作用的认识,为充分发挥波特兰水泥熟料的潜能,寻求石膏的最佳掺入量及种类提供途径。

## 1 不同种类的石膏对水泥性能的影响

通常水泥生产过程中所用的石膏为二水石膏(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O),但一些研究表明:其它种类的石膏(如硬石膏)高温煅烧后同样可作为水泥缓凝剂,同时,在某些水泥中,其它种类的石膏较之二水石膏对水泥的性能有更有益的影响。

文献[1]研究不同煅烧温度制得的石膏对水泥性能的影响。其力学性能的改善如表1。

表1 煅烧石膏对水泥力学性能的影响

熟料编号	熟料(%)	石膏		水泥中的SO <sub>3</sub> (%)	抗折强度(MPa)			抗压强度(MPa)		
		掺量(%)	类形		3d	7d	28d	3d	7d	28d
1	95	5	G <sub>2</sub>	3.13	5.8	7.5	8.2	25.4	41.0	51.0
	96	4	G <sub>10</sub>	3.16	7.7	9.1	9.7	43.2	52.4	65.3
2	94.5	5.5	G <sub>2</sub>	2.82	6.2	7.5	8.1	33.2	40.2	51.9
	95.5	4.5	G <sub>12</sub>	2.90	7.1	7.9	8.8	37.1	44.7	58.2

注:G<sub>2</sub>、G<sub>10</sub>、G<sub>12</sub>分别为二水石膏、1000℃、1200℃煅烧石膏。

由表1可以看出,煅烧石膏能十分明显地提高水泥的抗压强度,尤其是水泥的早期强度。研究同时表明,掺入煅烧石膏的水泥,其它方面的性能(如凝结时间、标准稠度等)均能符合国家标准要求。

• 收稿日期:1997.02.26

文献[2]进行了类似于文献[1]的研究,其对水泥强度影响的结果同文献[1]相近,并利用 x-ray 分析、差热分析和扫描电镜分析手段,研究了掺加高温煅烧石膏对水泥的水化过程和水化产物的影响。结果表明,掺高温煅烧石膏水泥的水化产物与普通硅酸盐水泥无明显差别,其主要水化产物仍为 C-S-H 凝胶,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和钙矾石 (AFt) 等,但其 AFt 形成快,结晶度高,稳定性好,AFt 向单硫型水化硫铝酸钙 (AFm) 转化缓慢; C-S-H 凝胶形成快,其凝胶体由 C-S-H 凝胶和托勃莫来石所组成。

文献[3]研究了不同热处理石膏对硫铝酸盐早强水泥性能影响。结果表明,当石膏的热处理温度大于  $250^\circ\text{C}$  时,水泥早期与后期强度均随石膏热处理温度升高而增加;当小于  $250^\circ\text{C}$  时,则相反。研究同时表明:当石膏在同一热处理温度下,保温时间不同时,水泥强度随保温时间增加而增加。

文献[4~6]的研究结果亦表明:经过热处理的石膏能提高水泥的强度,改善水泥的性能。

可以认为,石膏的种类不同,对水泥水化过程的影响不同;经过一定温度和时间热处理的石膏能明显加快水泥的水化和硬化进程,提高水泥的早期强度。这种作用的原因,可归结于石膏的结晶形态的不同。因此,从石膏的结晶形态方面去研究其对水泥水化过程的影响,将是十分重要的课题。

## 2 石膏种类与其溶解速度的关系

水泥的水化、凝结、硬化方面的研究报导相当广泛,但观点繁多。不过所有的观点都认为水泥水化、凝结和硬化的速率取决于液相组成、不同离子的相互作用、水化与未水化相间的相互反应。因而,作为水泥的组分之一——石膏,其溶解速度和溶解度成为影响水泥水化、硬化过程的因素之一。

文献[7]测定了不同种类石膏在纯水和石灰溶液中的溶解速度和溶解度,结果如表 2 所示。

表 2 各种石膏在纯水和  $\text{CaO}$  溶液中的溶解速度

石膏	溶剂	时 间									
		5min	10min	20min	30min	60min	3h	24h	3d	7d	
G <sub>1</sub>	纯水	1.98	1.92	1.94	1.97	1.98	2.06	2.06			
G <sub>2</sub>	纯水	0.80	0.95	1.06	1.16	1.45	1.73	2.13	2.33	2.28	
G <sub>3</sub>	纯水	0.92	1.02	1.09	1.12	1.27		1.71	1.71	2.39	
G <sub>1</sub>	0.7g	1.71	1.72	1.73	1.73	1.80	1.82	1.81			
G <sub>2</sub>	$\text{CaO/L}$	0.79	0.92	1.07	1.22	1.43	1.70	2.11	2.30	2.30	
G <sub>3</sub>		0.32	0.40	0.41	0.48	0.58	0.69	1.17	1.79	1.71	
G <sub>1</sub>	1.2g	1.61	1.62	1.63	1.62	1.63	1.63	1.71			
G <sub>2</sub>	$\text{CaO/L}$	0.81	0.99	1.11	1.22	1.42	1.67	2.11	2.25	2.32	
G <sub>3</sub>		0.34	0.42	0.46	0.48	0.55	0.76	1.14	1.53	1.71	

注:1.石膏与溶剂的比例为 0.3g : 100ml。

2. G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub> 分别为太原二水石膏,经  $700^\circ\text{C}$  煅烧的无水石膏、南京硬石膏。

从表 2 可以看出:在初始溶解的 5min 内,于所用的三种溶剂中,二水石膏的溶解速度最快,烧石膏次之,硬石膏最慢。在 5min 后,烧石膏最快,硬石膏次之,二水石膏最慢。且烧石膏的溶解速度几乎不受溶剂中  $\text{CaO}$  浓度变化的影响。

文献[1][3][8]也测定了某些种类石膏在不同介质中的溶解度和溶解速度,其结果与文献[7]相近。

石膏的种类不同,其晶体结构不同,因而石膏在溶液中的溶解动力学不同。这是不同种类的石膏对水泥水化、硬化过程影响不同的原因之一。要想弄清楚这种影响的根本原因,除了要从石膏的晶体结构方面去分析,还需考虑到熟料中相的组成及各相的结晶状态同石膏发生的相互反应。

### 3 石膏对 $C_3S$ 水化及强度的影响

文献[9]表明,石膏可能会对波特兰水泥中的硅酸盐相的水化产生影响,随石膏含量的增加,硅酸盐相的水化加速,但同时会降低 C-S-H 凝胶的力学性能。据此,文献[10]做了进一步研究,他们研究了不同量的石膏对  $C_3S$  的水化速度、抗压强度及 C-S-H 凝胶中 C/S 摩尔比的影响。

图 1 表明了石膏含量对  $C_3S$  浆体抗压强度和 水化程度的影响。

由图 1(A)可见,在所研究的水化龄期内,掺有石膏的水化程度近乎相同,但高于纯  $C_3S$  的水化程度,尤其在水化早期,这种差别是很大的。类似的结果在文献[11]中也有报导。由图 1(B)可见,在水化早期(28 天),掺加 2%石膏的  $C_3S$  浆体的强度远高于未掺石膏的纯  $C_3S$  浆体的强度,在浆体水化 90 天后,这种差别明显缩小。随着石膏掺量的增加(大于 2%后),浆体的强度随之下落,这种趋势在水化 3 天后变得十分明显,由于该研究未对石膏掺量小于 2%的  $C_3S$  浆体做详尽的试验,所以我们难以断定  $C_3S$  浆体中,石膏的最佳掺入量,尽管如此,结论是肯定的,石膏能明显提高  $C_3S$  的早期强度。

掺加石膏后的  $C_3S$  浆体,其 C-S-H 凝胶的 C/S 比发生了变化(如图 2 所示),尤其当水化程度大于 50%时,掺石膏后 C-S-H 凝胶的 C/S 比明显不同于纯  $C_3S$  浆体,这说明:石膏的掺入引起了 C-S-H 凝胶化学组成的变化,可以认为这种变化是与 C-S-H 凝胶力学强度相关的。存在于 C-S-H 凝胶中的石膏最大含量约为  $9.8g/100gC_3S$ [12],这种被结合的石膏既不能被 DTA、也不能为 XRD 所测出。在饱和石灰溶液中,这种结合的石膏几乎可完全被萃取出,并可与  $C_3S$  反应形成钙矾石。

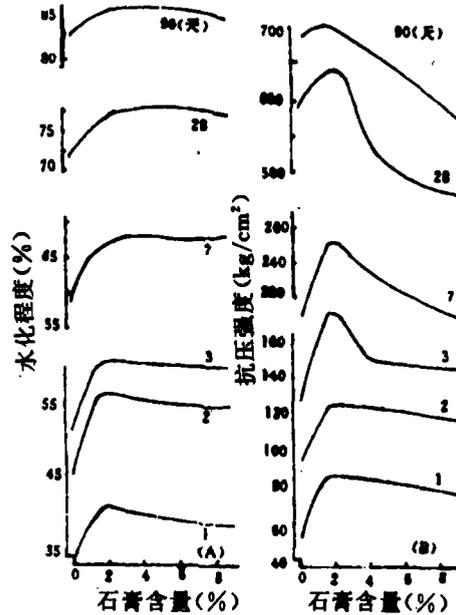


图 1 不同量的石膏对  $C_3S$  的水化程度和抗压强度的影响

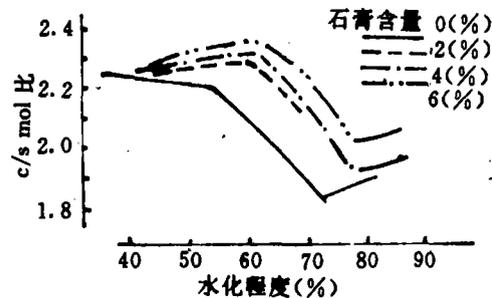


图 2 不同含量的石膏对 C-S-H 凝胶 C/S 比的影响

这种石膏以何种结合力存在于 C-S-H 凝胶中,目前仍未被实验所测得,文献[13]认为是石膏沉积于水化硅酸钙;文献[14]推论是 C-S-H 凝胶中的 S 部分地被  $S^-$  替代;文献[15]则通过进一步的实验,推断出石膏与 C-S-H 凝胶间存在着两种结合力:其一为弱结合力,使允许被结合的  $CaSO_4$  重新回到溶液中;其二为强结合力。它保证了 C-S-H 凝胶总会结合一定量的  $CaSO_4$ ,不会被溶液所萃取。

高温煅烧石膏比二水石膏更能促进  $C_3S$  的水化。文献[2]通过其对  $C_3S$  水化热动力学特征的影响,证明这一点,但这方面的报导绝无仅有,显然这方面值得进一步详细研究。

迄今为止,尚未见不同形态的石膏对  $C_2S$  水化和硬化过程影响的报导。

#### 4 不同种类的石膏对 $C_3A$ 水化影响

在石膏对水泥中  $C_3A$  水化的影响方面的研究,由于其关系到水泥的凝结而倍受人们的关注。自水泥被发现以来,该方面的文献相当广泛,但不同种类的石膏对  $C_3A$  水化的影响方面报导甚少。

文献[6]研究了二水、半水及无水石膏对波特兰水泥中  $C_3A$  水化的影响。结果表明:这三种石膏在对  $C_3A$  水化速率的影响方面没有明显的差异,其影响程度见图 3 所示。

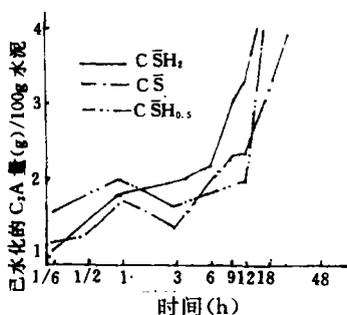


图 3 不同形式的石膏对  $C_3A$  水化的影响

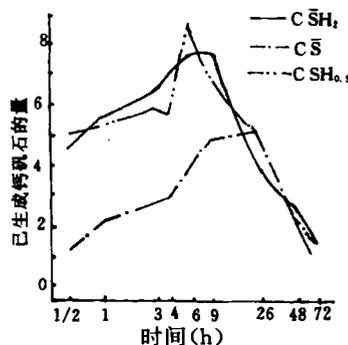


图 4 不同形式石膏对钙矾石形成速率的影响

与其不同的是:这三种石膏对钙矾石形成速率的影响是有差别的,如图 4 所示。半水石膏与二水石膏对钙矾石形成速率的影响相差很小,而掺无水石膏的水泥所形成的钙矾石量远低于掺其它两种石膏所形成的钙矾石量。从  $C_3A$  与石膏形成钙矾石的化学计量关系来分析,上述差别主要是由于无水石膏溶解速度低,其在所研究的水泥水化体系中,不足以满足已水化的  $C_3A$  形成钙矾石的要求。这说明石膏对钙矾石形成速率的影响,取决于已水化的  $C_3A$  与石膏的比例,这个观点与大多数研究结果<sup>[16][17][18][19]</sup>相一致。

#### 5 结果与展望

石膏不仅能影响  $C_3A$  的水化过程,同时能明显地影响  $C_3S$  的水化速率和 C-S-H 凝胶的组成及力学性能。

不同形式的石膏对波特兰水泥的水化、硬化过程影响是有较大差异的,这种差异的原因,主要是由于石膏的不同晶体结构所致。

在理解石膏在水泥中的作用时,人们曾把过多的注意力集中于石膏对  $C_3A$  水化的影响方面。要想进一步认识石膏的作用,我们必须加强不同种类的石膏对硅酸盐相水化影响方面的研

究,这对弄清石膏在水泥中的作用机理,对实际水泥生产过程中选取什么形式的石膏及其适宜的掺入量,从而充分发挥现有波特兰水泥熟料的潜能是十分重要的。显然,这是一个非常重要的课题。

#### 参考文献

- 1 郭守铭等. 掺煨烧石膏提高水泥强度. 水泥. 1995(1). 11
- 2 杨惠先. 高温煨烧石膏对水泥水化过程的影响. 武汉工业大学学报. 1989(3). 281
- 3 冯修吉, 王卉. 石膏对硫铝酸盐早强水泥一些性能的影响. 硅酸盐学报. 1984, 12(2). 166
- 4 福水敏宏. 日本特许. 特开昭 51-28116. 1976, 9
- 5 许如源编译. 水泥. 1976(2). 49
- 6 H. Y. Ghoraband H. M. Ahmed. The Liquid—solid interaction in pure systems of portland cement, Part I, Z—K—G. 1989, 11. 581
- 7 成希弼. 水泥中所用石膏种类与其溶解速度的关系. 硅酸盐学报. 1987, 15(2), 179
- 8 沈梅非, 邓中言, 刘贲忠. 双快型砂水泥中不同石膏形态的研究. 硅酸盐学报. 1982, 10(3), 299
- 9 A. Bentur. Effect of gypsum on the hydration and strength of  $C_3S$  pastes, J. Am. Cer. Soc. 1976, 59(5—6), 58
- 10 M. Ish—Shalom and A. Banter. Effects of aluminate and sulfate contents on the hydration and strength of Portland cement paste and mortars, com. concr, Res. 1972, 2(6), 653
- 11 L. E. Copland and D. L. Katro. Hydration of Portland Cement, The 5th Int Symp Chem
- 12 I odlex. Interaction between gypsum and the C—S—H phase formed in  $C_3S$  hydration, The 7th, Int, Congr, chem, com, Paris, Vol III, 1980, 483
- 13 P. K. Mchta, D, Pir and K Polivka. Properties of alite cements, cem, concr. Res, 1979, 9, 439
- 14 I, odler. Hydration of  $C_3A$  in Portland cement in the Presence of different forms of calcium sulfate, The 7th. Int Congr. chem, cem. Paris, 1980, 3, 510
- 15 F. M. Lea. The chemistry of cement and concrete 3rd ed. chemical Publishing Co. New York, 1971
- 16 F. W. Locher and W. Richartz. Study of the hydration mechanism of cement (principal paper) the 5th Int. congr. che. cem. Moscow. 1974
- 17 J. skalny and M. Tadors. Retardation of tricalcium aluminate hydration by sulfates, J Amer. Geram Soc. 1977, 60, 174
- 18 J. Skalny, I. Jawed and H. F. W. Taylor. studies on hydration of cement — recent development, World cement Technology. 1978, 181
- 19 H. Y. GRoraband H. M. Ahmed. The Liquid — Solid interaction in pure systems of Portland cement, Prat I, Z—K—G, 1990, 1, 34