

高温煅烧石膏对 C_3S 和 C_2S 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 利用 XRD、TMS-GLC(三甲基硅烷化)等方法,对 C_3S - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - H_2O 、 C_3S - $CaSO_4$ - H_2O 、 C_2S - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - H_2O 、 C_2S - $CaSO_4$ - H_2O 四个系统的水化过程进行了研究,测定了结合水生成量、 $Ca(OH)_2$ 生成量、 $[SiO_4]$ 四面体聚合度及浆体的强度。结果表明:适量的煅烧石膏或二水石膏均能促进 C_3S 和 C_2S 的水化,但两类石膏的促进效果相近;指出了同二水石膏相比,煅烧石膏提高硅酸盐水泥强度机理的研究,应从它对水泥中铝酸盐矿物的水化和浆体结构形成过程的影响方面进行。

关键词 硅酸三钙 硅酸二钙 石膏 煅烧石膏

分类号 TQ172

近 20 年来,人们较为广泛地开展了煅烧石膏对硅酸盐水泥性能影响的研究,结果表明了^[1~4]用煅烧石膏代替二水石膏掺入到硅酸盐水泥中,可使水泥的早期强度明显提高,后期强度稳定增长。杨惠先^[1]的试验表明:掺煅烧石膏的水泥和普通硅酸盐水泥的水化产物无明显差别。杨淑珍等^[6]的研究指出了促进水化产物的迅速生长,形成致密水泥石是煅烧石膏增强水泥的根本原因。但是,迄今为止,煅烧石膏提高水泥强度的机理,尚未有明确的答案。本文将煅烧石膏与二水石膏相比较,研究了它们各自对单矿物 C_3S 和 C_2S 水化影响的研究,这无疑将有利于揭示煅烧石膏增强水泥的机理,为煅烧石膏的实际利用提供理论基础。

1 试验材料与方法

1.1 C_3S 的合成

取分析纯 $CaCO_3$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO ,按下列摩尔比配料。

$CaO : SiO_2 : Al_2O_3 : MgO = 3 : 1 : 1/35 : 2/35$

将试样混匀、成段、置于硅钼棒高温炉内,于

1 500 °C 煅烧、急冷、磨细,用甘油-乙醇法测定其 f-CaO 含量小于 1%,用 X-ray 衍射仪检定 C_3S 合成情况,结果如图 1。

1.2 C_2S 的合成

用分析纯 $CaCO_3$ 、 SiO_2 、 B_2O_3 ,按下列质量比配料。

$CaCO_3 : SiO_2 : B_2O_3 = 332.83 : 100.00 : 1.16$

将试样混匀、成段、置于 1 400 °C 的硅钼棒高温炉内煅烧 3 h,急冷、磨细,用甘油-乙醇法测其 f-CaO 含量小于 1%,用 X-ray 衍射仪检定 C_2S 合成情况,结果如图 2。

1.3 水化样制备及性能测定

将 C_3S 和 C_2S (或 C_3S 和 C_2S)分别掺二水石膏(分析纯)和煅烧石膏(分析纯,经 800 °C 煅烧 1 h),混匀。称取 8 g 样置于带有橡皮塞的小瓶中,加水($w/c=0.5$),在 (20 ± 1) °C 条件下养护至各龄期。试样经中止水化、真空抽滤、烘干后,以灼烧法测化学结合水,采用甘油-乙醇法测 $Ca(OH)_2$,并进行 XRD 分析(日本理学 D/MAX R-B 型 X 射线衍射仪 $CuK\alpha$ 、40 kV、100 mA)、TMS-GLC 分析^[7]。

对常规“静态离子交换法”^[8]作适当的修改,

* 江苏省教委 1997 年自然科学基金资助项目[苏教财(1997)99 号],已通过江苏省科委的科技成果鉴定[苏科鉴字(98)第 489 号]。本文是该项目科研成果的第二部分。

** 收稿日期:1999-04-03

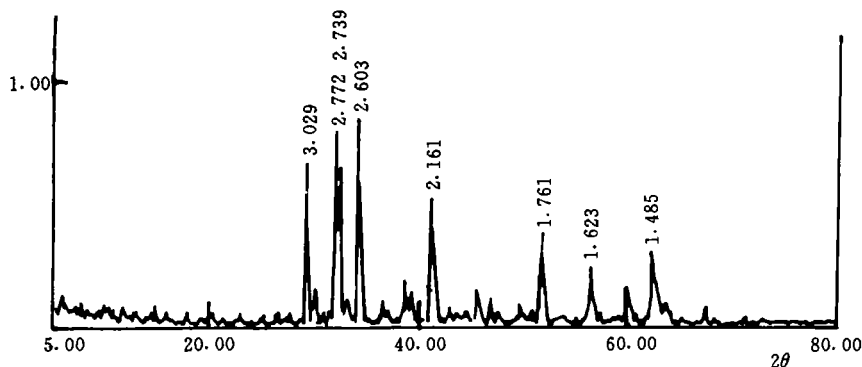


图 1 C_3S X-ray 衍射图

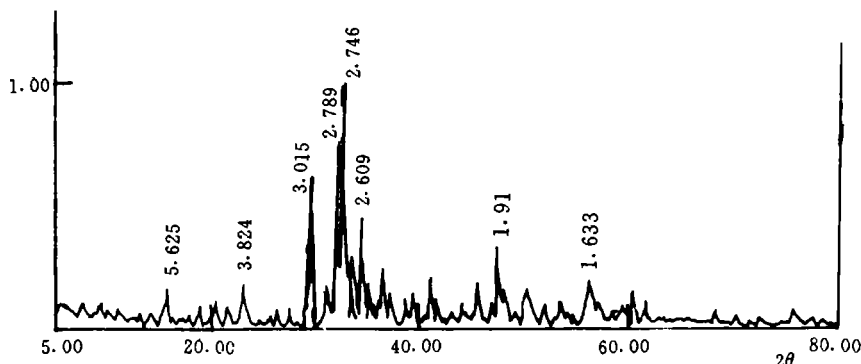


图 2 C_2S X-ray 衍射图

测定水化样中结合 SO_3 的量。即试样量为 0.2 g, 树脂量为 5 g, 搅拌时间(交换时间)为 10 min。

1.4 净浆强度测定

用 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 小试模, 按水泥小试体强度试验测各龄期强度, 试体置于塑料袋中、于 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 并存有钠石灰的密闭容器中养护。

2 结果与讨论

2.1 煅烧石膏对 C_3S 水化的影响

石膏对 C_3S 净浆抗压强度的影响如表 1。由表可知, 两种石膏均能增加 C_3S 浆体的强度, 但增长幅度不大。另一方面, 两种石膏的增强效果相当接近。

表 1 对 C_3S 抗压强度的影响

编号	石膏种类	SO_3 掺量 wt%	抗压强度 /MPa			
			1d	2d	7d	28d
1		0	8.41	32.40	44.47	47.20
2	二水石膏	1	9.68	33.52	45.82	48.20
3	800℃石膏	1	9.20	33.82	45.52	48.80

两种石膏对 C_3S 水化的 $Ca(OH)_2$ 量和结合水量的影响如图 3 和图 4。

从图 3 可以看出: 在 SO_3 掺入量低时(约 1%), 两种石膏均能促进水化, 且在水化 1 d 内,

在几种掺量下, 也能促进水化。但当 SO_3 掺量大

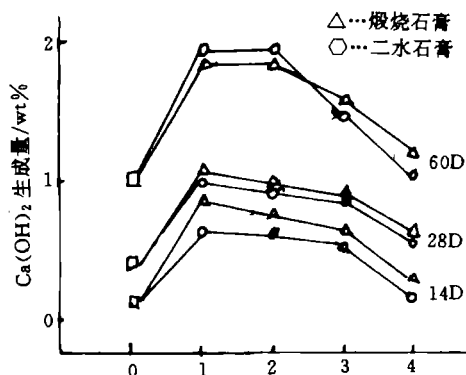


图 3 石膏对 C_3S 水化的 $Ca(OH)_2$ 量的影响

于 2%, 且水化 3 d 后, 随着 SO_3 掺量的增大和水化龄期的增长, $Ca(OH)_2$ 的生成量逐渐降低, 该趋势与文献^[9-16]的 SO_3 掺量对 C_3S 浆体强度影响的趋势相一致。不过, 无论是 $Ca(OH)_2$ 量的增高还是降低, 其幅度均未超过 3%。

随水化龄期的增长, 石膏的促进作用逐渐减弱, 表现在掺与未掺石膏浆体的 $Ca(OH)_2$ 生成量相差很小, 这可能是由于随着水化作用的进行, 未水化 C_3S 颗粒周围的 C-S-H 凝胶层不断增厚, 水在 C-S-H 层内的扩散速度逐渐成为决定性因素。

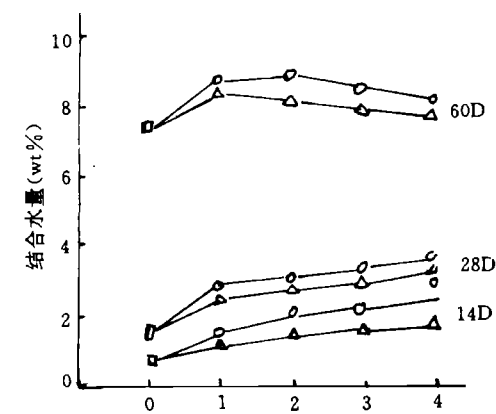


图 4 石膏对 C₃S 水化结合水量的影响

在这样的条件下,石膏的促进作用无法显示出来。

煅烧石膏与二水石膏相比,在 SO₃ 掺量为 1% 时,掺二水石膏的 Ca(OH)₂ 生成量多于掺煅烧石膏的试样。当 SO₃ 掺量大于 1% 时,结果则相反,但两种石膏对 C₃S 水化的 Ca(OH)₂ 生成量的影响无明显差异。

从图 4 亦可知,两种石膏对结合水量的影响也无明显的不同,但 SO₃ 掺量对结合水的影响与对 Ca(OH)₂ 的影响有所不同。这可能是由于煅烧石膏本身无水,而 CaSO₄ · 2H₂O 的水可能导致结合水的增加。

三甲基硅烷化法的测定结果如表 2。由表中数据可知,水化 1 d 时,掺两种石膏 C₃S 水化样的 [SiO₄]四面体双聚含量略高于未掺石膏的水化样;而水化 7 d 时,掺两种石膏 C₃S 水化样的 [SiO₄]四面体单体和双聚含量均略高于未掺石膏的水化样;而掺两种石膏水化样的 C-S-H 凝胶的 [SiO₄]四面体的聚合度很相近。该结果进一步表明了两种石膏均能在一定程度上促进 C₃S 的水化,且促进程度相近。

表 2 石膏种类对 C₃S 水化的 C-S-H 凝胶中 [SiO₄]四面体聚合度(%)的影响

石膏种类	SO ₃ 掺量 (wt %)	水灰比	温度 (℃)	聚合度 (%)			
				1 d		7 d	
未掺石膏	0		22	53.0	95.17	27.1	25.2
二水石膏	1	0.5	21	22.84	123.18	06.1	6.1
煅烧石膏	1		23	51.1	114.18	62.1	6.1

XRD 的测定结果如图 5。

由图 5 可知,未水化 C₃S 的衍射强峰(0.302、0.277、0.274、0.260 nm),在 SO₃ 掺量和水化龄期相同时,其峰值几乎不随所掺石膏种类的变化而变化。从水化形成的 Ca(OH)₂ 衍射强峰(0.492、0.262、0.192 nm)来看,几种试样的

Ca(OH)₂ 峰高则有所不同,在 0.492 nm 处,无论是 1 d,还是 3 d,峰值的大小顺序均为纯 C₃S>掺二水石膏 C₃S>掺煅烧石膏的 C₃S。如果把峰值作为 Ca(OH)₂ 生成量,则与化学萃取法(见图 3)结果相反,这种差别的产生,应该认为是由于掺入石膏后所形成的 Ca(OH)₂ 呈无定形,XRD 无法测出的缘故。

从上述试验结果可知:石膏能促进 C₃S 的水化,提高 C₃S 浆体的强度,这与文献[9,10]的结果相一致。

2.2 煅烧石膏对 C₂S 水化的影响

石膏对 C₂S 净浆抗压强度的影响如表 3。由表 3 可知,两种石膏均能明显地增加 C₂S 浆体的强度,且增长幅度大,这一点与石膏对 C₂S 强度激发的效果明显不同(参见表 3)。

表 3 石膏对 C₂S 净浆抗压强度的影响

编号	石膏种类	SO ₃ 掺量 /wt %	抗压强度 /MPa		
			7 d	14 d	28 d
1		0	0	1.22	5.04
2	二水石膏	1	1.58	3.60	9.40
3	800 C 石膏	1	1.46	3.82	9.36

两种石膏对 C₂S 水化的 Ca(OH)₂ 量和结合水量的影响如图 6 和图 7。

由图 6 可见,两种石膏均能促进 C₂S 的水化。但当 SO₃ 掺量大于 2%,随着 SO₃ 掺量的增大和水化龄期的增长,Ca(OH)₂ 的生成量逐渐降低,但仍高于纯 C₂S 水化的 Ca(OH)₂ 量。

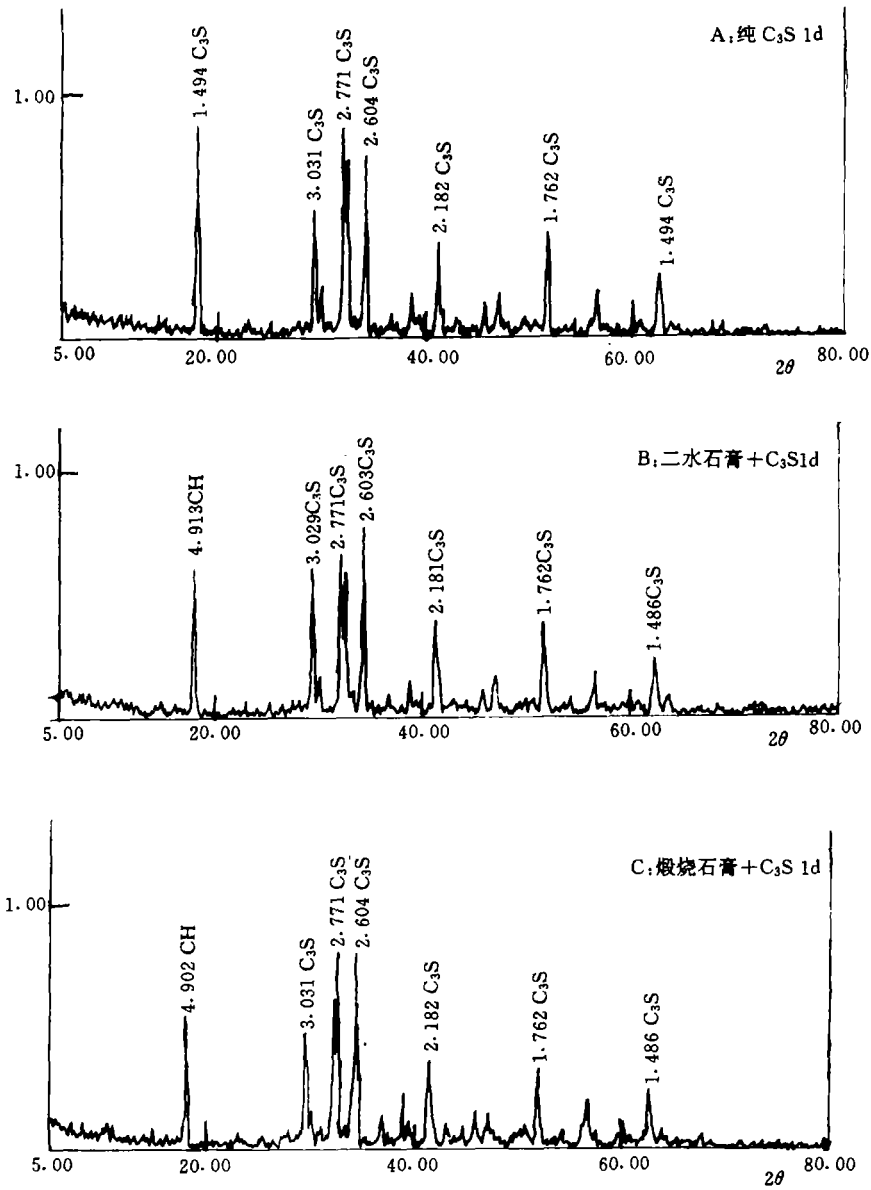
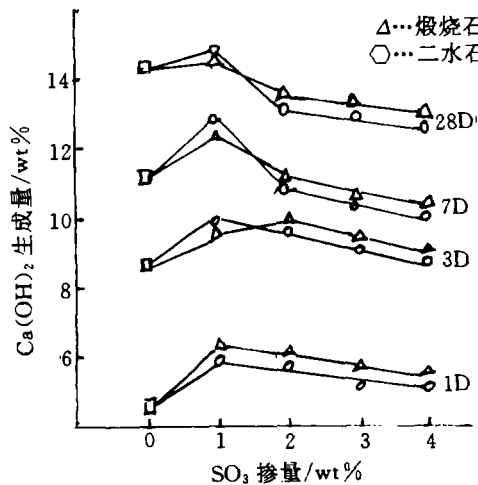
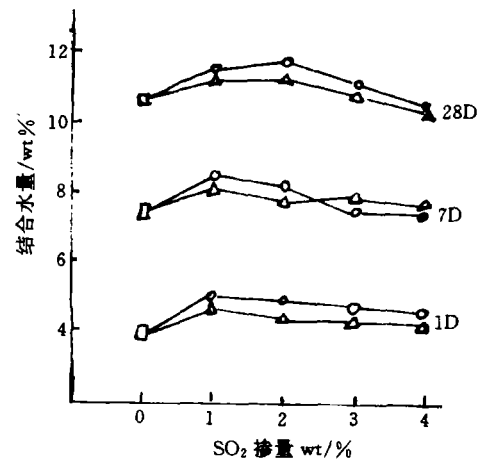
值得注意的是:煅烧石膏与二水石膏相比,在 SO₃ 掺量和水化龄期相同时,它们对 C₂S 水化的 Ca(OH)₂ 生成量的影响无明显差异。

从图 7 亦可知,两种石膏均能促进结合水的增加,但两者之间对结合水量的影响无明显的不同。

另外,SO₃ 掺量对结合水的影响与对 Ca(OH)₂ 的影响有所不同,随着 SO₃ 掺量的增加,结合水量呈逐渐增加的趋势。

三甲基硅烷化法的测定结果如表 4。由表中数据可知,在 SO₃ 掺量和水化龄期相同时,掺两种石膏 C₂S 水化样的 C-S-H 凝胶[SiO₄]四面体的聚合度相近,其数据的差异在实验误差范围内。

XRD 的测定结果如图 8。从未水化的 C₂S 的衍射强峰(3.01、0.278、0.274、0.260 nm)来看,在 SO₃ 掺量和水化龄期相同时,其峰值几乎不随所掺石膏种类的变化而变化。因峰值相差甚

图 5 各种 C₃S 水化样 X-ray 衍射图图 6 SO₃ 掺量与 Ca(OH)₂ 生成量的关系图 7 SO₃ 掺量与结合水量的关系

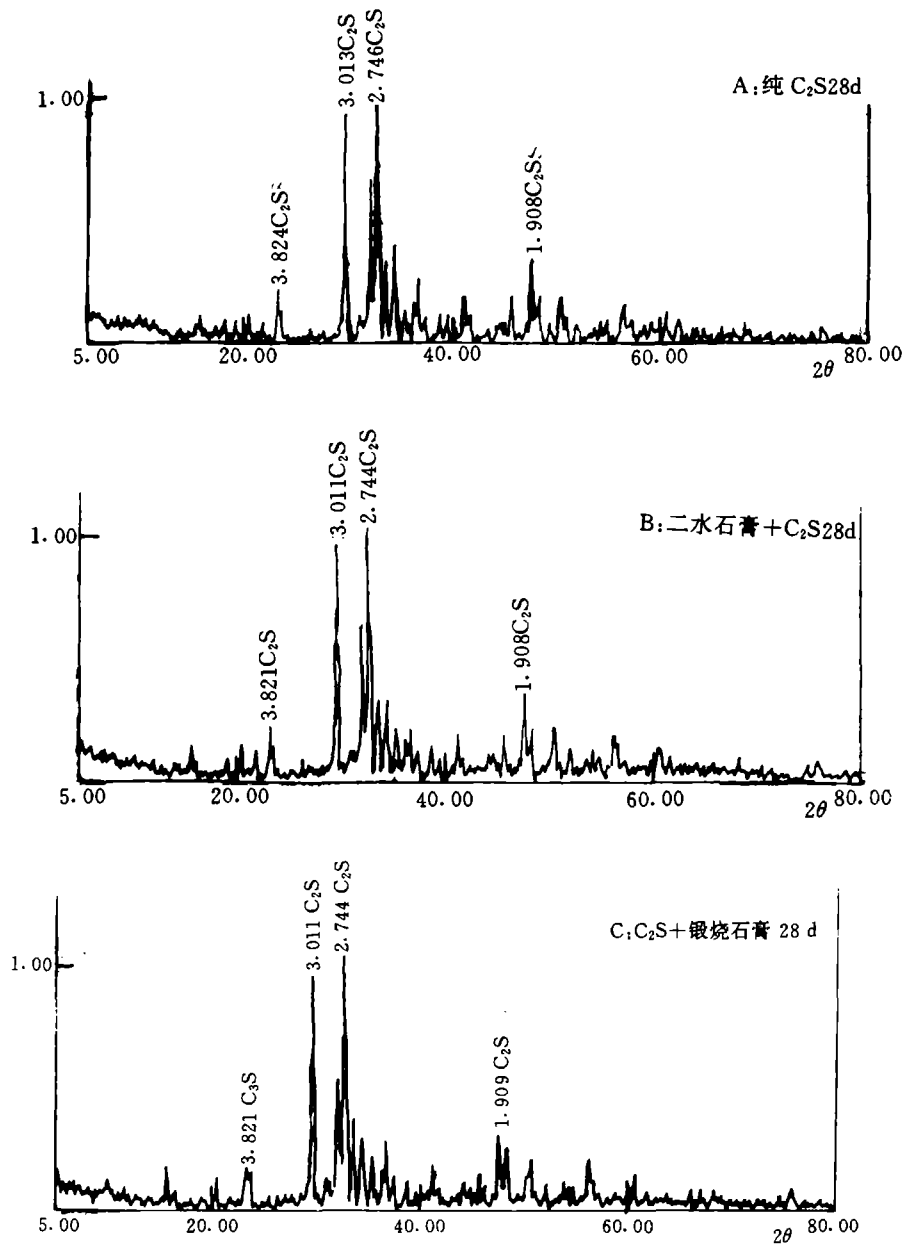


图 8 几种 C₂S 水化试样的 X-射线衍射图

小,在 XRD 的定量测定的误差范围内,所以无法进行定量分析。

表 4 石膏种类对 C₂S 水化的 C-S-H 凝胶中 [SiO₄]四面体的聚合度(%)的影响

石膏种类	SO ₃ 掺量 (wt %)	水灰比	温度 (℃)	14 d				28 d	
				单体	双聚	单体	双聚	单体	双聚
未掺石膏	0		29	27.1	73.3	23.3	9.2	2.3	3.3
二水石膏	1	0.5	21	30.7	77.1	1.9	9.2	0.8	1.6
煅烧石膏	1		28	34.2	82.0	2.2	8.2	1.7	7.7

在图中未见 Ca(OH)₂ 的特征峰,这说明由于 C₂S 的水化程度低或 Ca(OH)₂ 仍以非晶体的形式存在。

通过对结合水生成量、Ca(OH)₂ 生成量、[SiO₄]四面体聚合度、浆体的强度及 XRD 的测定与分析可知:二水石膏与煅烧石膏均能促进 C₃S 与 C₂S 的水化,但两种石膏的促进作用无明显差异。因而,两种石膏对硅酸盐水泥水化和硬化影响的不同点,应从它们对水泥中铝酸盐矿物水化的影响和对浆体结构形成的影响方面去分析。

铝酸盐矿物,在有足够 SO₄²⁻ 存在的情况下,生成钙矾石;而在无足够 SO₄²⁻ 存在时,则会生成片状水化产物 C₄AH₁₃。这种产物遇到足够的 SO₄²⁻ 时,仍会生成钙矾石^[11]。煅烧石膏和二水石膏遇水后,它们的溶解速度是不同的^[4,12]。因而,水泥中分别加入这两种石膏,铝酸盐矿物在水化

早期(几个 h 内)所生成的水化产物应该不同,前者会生成一定量的 C_4AH_{13} 和水化硫铝酸钙,而后者则全部生成钙矾石。由于 C_4AH_{13} 比钙矾石的形成速度快,且产物形状为片状,易形成结构骨架。因而加煅烧石膏的水泥比加二水石膏的凝结快,早期强度高。

另一方面,在有足够量二水石膏的水泥浆体中,钙矾石是构成水泥早期强度的主要水化产物。但应该清楚地认识到:人们加入二水石膏的初衷是为了延缓水泥的凝结速度,而不是提高早期强度。这种延缓作用是通过在水泥颗粒表面形成“包裹层”,阻止 C_3A 水化形成 C_4AH_{13} 来实现的。可以推论的是,它同样延缓了 C_3S 等矿物的水化。因而,加二水石膏的水泥同加煅烧石膏相比,早期水泥产物少,强度低。

在实际生产中,人们用二水石膏而不是煅烧石膏作为缓凝剂,主要是担心煅烧石膏的缓凝作用不强。但从水泥的凝结时间和强度两方面来考虑,只要加入煅烧石膏后,水泥的凝结时间符合国家标准要求,水泥水化产物中有一定量的 C_4AH_{12} 存在,是有利于水泥产生较高的早期强度的。当然,上述分析有待于试验进一步证实。

3 结论

无论是二水石膏,还是煅烧石膏,均能促进 C_3S 和 C_2S 的水化,但它们的促进效果无明显差异。因而在分析煅烧石膏增强硅酸盐水泥强度的机理时,应从它们对铝酸盐矿物水化的影响和浆体结构形成过程的影响方面去研究。

参 考 文 献

- 郭守铭. 掺煅烧石膏提高水泥强度. 水泥, 1995(1): 14~17
- 高培伟. 用烧石膏提高复合水泥强度的理论研究. 水泥工程, 1997(4): 35~37
- 蒋永惠. 高温煅烧石膏对粉煤灰水泥强度的影响. 水泥技术, 1997(5): 18~20
- 侯贵华. 不同温度下煅烧的石膏对水泥强度影响的试验研究. 水泥工程, 1997(6): 7~8
- 杨惠先. 高温煅烧石膏对水泥水化过程的影响. 武汉工业大学学报, 1989(3): 281~288
- 杨淑珍. 煅烧硬石膏对硅酸盐水泥水化过程的影响. 硅酸盐学报, 1997, 25(2): 245~249
- 陈晓岚, 王占文, 杨南如. 硅酸盐玻璃中 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体聚合分布的研究. 硅酸盐学报, 1987, 15(1): 84
- 王幼云. 第二届水泥学术会议论文选集. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988. 454
- A. Bentur. Effect of gypsum on the hydration and strength of C_3S paste. J. Am. cer. soc. 1996, 59(5~6): 210~213
- Hirotake Ushiyama, Yoshiyuki Shigetomi, Yasushi Inoue. Effect of gypsum on the hydration of alite and belit. The 10th. Int. Congr. Chem. Cem
- 沈威. 水泥工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991. 178~180
- 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): 179~181
- I older. Hydration of C_3A in portland cement in the presence of different forms of calcium sulfate. The 7th. Int. Congr. Chem. Cem(3). Paris. 1980. 510~512

Effects of Burnt-Gypsum on the Hydration of C_3S and C_2S

Hou Guihua

(Department of Building Material Engineering of Yancheng
Institute of Technology, Yancheng 224003, PRC)

Abstract By experimental methods of XRD, TMS-GLC, determination of chemically combined water, $Ca(OH)_2$ content, $[SiO_4]$ polymerization degree, SO_3 bound content and paste strength, the hydrating process of C_3S - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - H_2O , C_3S - $CaSO_4$ - H_2O , C_2S - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - H_2O , C_2S - $CaSO_4$ - H_2O four systems is researched. The research shows that gypsum and burnt gypsum can always accelerate the hydrating process of C_3S and C_2S , and their active action on the hydration of calcium silicates is similar. The results also indicate that investigating on strengthened action of burnt gypsum on Portland Cement should be concentrated on the effect of burnt gypsum on the hydrating process of aluminates and a paste structure forming process.

Keywords Tricalcium silicate; Dicalcium Silicate; burnt gypsum; gypsum