

# 硅酸盐水化产物的热分析曲线及其特征

18  
68-72

周永进 李有光  
(重庆建筑大学材料科学与工程系 400045)

TU170.1  
TU172.71

**摘要** 通过对硅酸盐水化产物的差热曲线和热重曲线及其特征的分析,对硅酸盐水化产物作了些研究,这有助于在研究硅酸盐制品水化产物时,能较准确地鉴定其物相组成。

**关键词** 硅酸盐水化产物;差热;热重 硅酸盐水泥。

**中图分类号** TU172.71

在硅酸盐制品中,很多矿物是在水化反应中生成的,所以习惯上又把它们称为水化产物或水化生成物。在研究硅酸混凝土硬化机理时,需要鉴定其矿物组成和查明水在矿物中的存在形式,可以通过对硅酸盐水泥的水化产物的热分析,得到各种曲线和数据,再根据热分析原理对不同实验条件下所得到的曲线和数据进行判读,就能比较准确地鉴定其组成和水存在形式,这是因为热分析对于含水矿物的鉴定具有某些独特的优点。特别是当某些水化产物的结晶较差,除X射线等分析方法之外,往往需要配合使用热分析结果为鉴定依据。

必须指出,热分析是一种动态技术,很多因素会影响最终的实验曲线。由于实验条件不同,相同水化产物的热分析曲线亦可能有些不同,此外,各研究者对少量热分析曲线的解释也有差异,下面部分的硅酸盐水化产物热分析曲线及其特征分析供参考。

## 1 硅酸盐水泥的水化产物

用烧制的硅酸盐水泥单矿物:硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙及铁铝酸四钙,将其磨细,水化、养护28天,烘至恒重(100~110℃)后进行了热分析。中性样为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,加热速度10~15℃/min,其结果如下:

### 1.1 水化硅酸三钙

水化硅酸三钙的差热曲线如图1,它有三个吸热效应,第一个效应在540~580℃的范围内,这是硅酸三钙水化时生成Ca(OH)<sub>2</sub>的分解。第二个微弱停顿尚未得到解释。第三个吸热效应在855~950℃为碳酸钙的分解,它是由于试样中含有少量游离CaO,又在一般条件下养护,使试样碳化,产生较大的碳酸盐吸热干扰。

失重分析表明(见表1),加热到1000℃总的失重为13.2%,其中在250~300℃及500~550℃失重最剧烈,前者失重2.31%,后者失重3.04%,其余水份是相当均匀地逸出。

250~300℃的失重,在差热曲线上并未发现热效应,它被认为是水化硅酸二钙凝胶体所吸附的机械结合水逸出。根据B. B. 库尔冬诺娃的解释<sup>[3]</sup>,这

表1 水化硅酸三钙的失重损失

温度/℃	重量损失/%	温度/℃	重量损失/%
150	0.56	600	11.23
200	2.5	650	12.56
250	3.25	700	12.68
300	5.54	750	12.8
350	6.18	800	12.82
400	—	850	12.86
450	7.84	900	13.12
500	8.04	950	13.2
550	11.07	1000	13.2

收稿日期:1999-01-04

周六升,男,1958年生,工程师

种水份在 110℃ 时是不能完全排出的。因为在加热初期，由于氢氧化钙结晶的析出，以及水化硅酸钙凝胶体为这些晶体所贯穿的关系，使得这种水份的排出遭到了阻滞。500 ~ 550℃ 的失重为 Ca(OH)<sub>2</sub> 脱水和水化硅酸二钙脱水的共同作用。

### 1.2 水化硅酸二钙

水化硅酸二钙的差热曲线如图 2。在 685 ~ 765℃ 系少量 β - 2CaO · SiO<sub>2</sub> 转变成 γ - 2CaO · SiO<sub>2</sub> 所引起。因为在合成贝里特时，β 型是不完全稳定的，当重复加热，能引起 β 型向 γ 型转化，产生吸热效应。在 824 ~ 930℃ 的第二个吸热效应与少量碳酸钙的分解相当，这是因为试样中含有 0.2% 的游离 CaO，水化后又被碳化的结果。但是 B. A. 金德<sup>[2]</sup> 的实验表明，水化硅酸二钙加热至 900℃，并无任何反应，其差热曲线基本上是一条水平线。它证明了这样一个假定，即当贝里特水化时不发生正硅酸分子的破坏，显然，水化硅酸钙中的水具有类似于沸石类水化物的性质。

失重分析（见表 2）证明了，水化硅酸二钙的脱水是均匀的，没有突变，故水份的逸出并不破坏晶体或改变其结构。因此，这种水份的分布在结构空隙

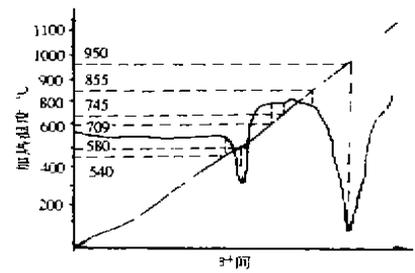


图 1 水化硅酸二钙的差热曲线

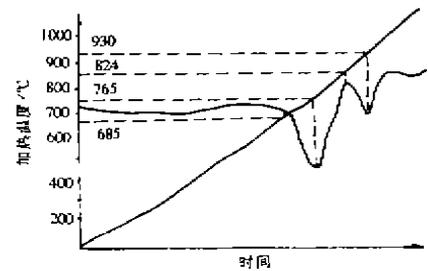


图 2 水化硅酸二钙的差热曲线

表 2 水化硅酸二钙的失重损失

温度/℃	重量损失%	温度/℃	重量损失%
150	0.65	600	2.28
200	0.9	650	2.42
250	1.03	700	2.61
300	1.05	750	—
350	1.2	800	2.92
400	1.29	850	3.08
450	1.54	900	3.26
500	1.69	950	3.4
550	2.08	1000	3.54

表 3 水化铝酸三钙的失重损失

温度/℃	重量损失%	温度/℃	重量损失%
150	0.18	550	14.23
200	0.38	600	14.45
220	0.87	650	14.81
250	1.8	700	15.3
300	9.52	750	15.54
330	11.84	800	15.59
350	11.99	850	15.75
400	12.50	900	15.92
450	13.07	950	16.09
500	13.81	1000	16.15

之中或存在于晶层之间，即具有类似于沸石类水化物的性质。

### 1.3 水化铝酸三钙

差热分析有三个吸热效应（见图 3）。第一个效应在 265 ~ 340℃，它是硬化时生成的水化铝酸钙的化学结合水逸出所引起的。第二个吸热效应在 540 ~ 580℃，它是水化铝酸盐分解所引起的，该反应方程式为： $3(3CaO \cdot Al_2O_3) \rightarrow 5CaO \cdot 3Al_2O_3 + 4CaO$ 。第三个吸热效应在 838 ~ 945℃ 之间，它与 CaCO<sub>3</sub> 的分解相当，也是试样碳化所引起的。

失重分析（见表 3）表明，水化铝酸三钙加热时，大部分水份是在 220 ~ 330℃ 范围失去。此时逸出的水量占总结合水量的 68%，由于它在较窄的温度范围内失水，故为结晶水。而剩余的水份则是在 330 ~ 1000℃ 较宽的范围内逐渐逸出（占总量的 26.2%），这种在加热过程中逐渐失去的水份称为沸石水。

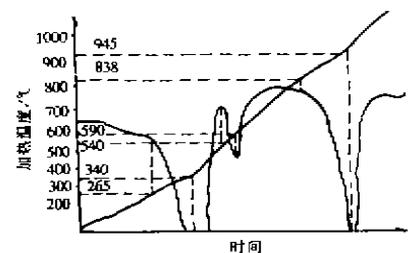


图 3 水化铝酸三钙的差热曲线

### 1.4 水化铁铝酸四钙

差热分析曲线见图 4。因铁铝酸四钙的水化产物是由铝酸三钙水化物及铁酸钙水化物所组成，所以第一个吸热效应 265 ~ 348℃ 相当于水化铝酸结晶水的逸出。545 ~ 570℃ 相当于铝酸三钙分解成三铝酸五钙和氧化钙。817 ~ 925℃ 为试件吸收空气中 CO<sub>2</sub> 生成的碳酸盐分解。而水化铁酸钙的脱水是逐渐进行的。

失重分析(见表 4)表明，水化铁铝酸四钙中的大部分水是在 250 ~ 350℃ 的范围内逸出，约占总结合水量的 52.8%。由于脱水温度范围较窄，而且集中，表明它是水化铝酸三钙结晶水的逸出。其余的水份在较宽的范围失去，显然这种水具有沸石性。

### 1.5 水化铝酸钙

1) C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>: 差热分析曲线(见图 5-I)中有 228℃、515℃、814℃ 三个吸热谷。130 ~ 250℃ 为 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> 分解为 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 4CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O。500℃ 左右出现 Ca(OH)<sub>2</sub> 明显的吸热谷，而 4CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 约在 620℃ 开始分解，800℃ 左右形成明显的吸热效应，到 1000℃ 左右，脱水完成而形成 CaO 和 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

2) C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>: 329℃ 吸热谷为水化铝酸钙脱水(见图 5-II)。第二个吸热谷为铝酸三钙 C<sub>3</sub>A<sub>3</sub> 和游离石灰 CaO。

3) C<sub>2</sub>AH<sub>6</sub>: 有 159℃、317℃ 两个吸热谷(见图 5-III)

### 1.6 水化硫铝酸钙

1) 三硫酸盐型水化硫铝酸钙:

化学式为 C<sub>3</sub>A·3CaSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O，又称钙矾石，一般在 120 ~ 180℃ 脱水，产生明显的吸热效应。

2) 单硫酸盐型水化硫铝酸钙:

化学式为 C<sub>3</sub>A·3CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O，一般脱水温度在 180 ~ 220℃ 左右。

总之，水泥的水化产物，是由水泥矿物的种类、数量及水化条件所决定。显然，数量多、热效应显著的水化物容易在热分析曲线上出现；而数量少、热效应弱的水化物较难在曲线上显现。此外，尚应注意水化时间对热谱的影响，例如：普通水泥硬化初期在 100 ~ 200℃ 的热效应，可能是石膏、钙矾石和水化铝酸钙的脱水，而硬化后期的热效应则可能是水化硅酸钙凝胶体的脱水。

## 2 蒸压硅酸盐的水化产物

蒸压硅酸盐随着原材料、配方及蒸压制度的不同，其水化产物的种类和数量也不同。在压制成型的蒸压灰砂砖中，其水化产物主要是 C<sub>2</sub>H(A)。在掺入磨细砂的蒸压硅酸盐制品中，水化产物主要是 CSH(I) 可能还生成少量托勃莫来石(C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)或硬硅钙石(C<sub>6</sub>S<sub>3</sub>H)。在生产蒸压多孔硅酸盐制品时，由于使用磨细原料及蒸压时间的延长和蒸压温度的提高，水化产物主要是托勃莫来石，也可能出现碱度很低的白钙沸石(C<sub>6</sub>S<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)。

### 2.1 CSH(I)

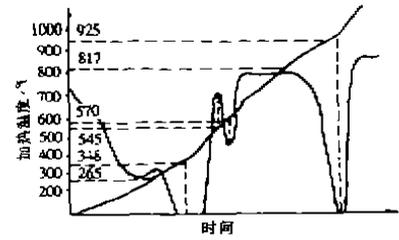


图 4 水化铁铝酸四钙的差热曲线

表 4 水化铁铝酸四钙的失重损失

温度/℃	重量损失%	温度/℃	重量损失%
150	0.667	600	13.33
200	1.3	650	13.6
250	2.47	700	14.1
300	5.015	750	14.24
350	10.25	800	14.58
400	11.42	850	14.61
450	11.75	900	14.67
500	12.84	950	14.71
550	13.15	1000	14.71

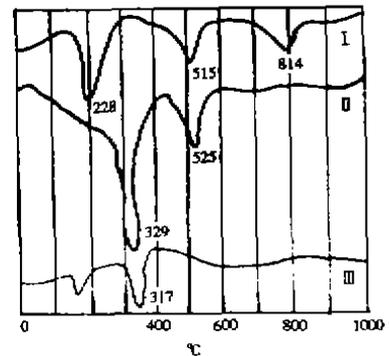


图 5 各种水化铝酸钙的差热曲线

它与膨胀粘土的层状矿物相类似,能可逆地析出晶格层间所含的一定量水份,与此同时伴随着层间距离的改变。已确定,CSH(I)的脱水分三个阶段进行(见图6),即其过程为,在一克分子的 $\text{SiO}_2$ 中含有2.5、1和0.5克分子的水,其层间距离也相应变化在 $14 \pm 0.4$ 、 $10 \pm 0.4$ 和 $9.3 \pm 0.3$ 埃。CSH(B)的含水量与水化硅酸盐的碱度无关,而完全取决于脱水条件。泰勒<sup>[5]</sup>在研究CSH(I)脱水曲线时指出,当加热到 $100^\circ\text{C}$ 时,含水量降低到每一克分子 $\text{SiO}_2$ 含一克分子水。在室温真空条件下也发现具有同样的效应。当再次水化时,证明了水的这种损失是可逆的,而且这部分水是处在结构层之间。当加热到 $300^\circ\text{C}$ 时,含水量就降低到每一克分子 $\text{SiO}_2$ 含0.5克分子的水。X射线谱也证实了各层间的进一步压缩,这时再次水化已不可能了。在 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 时完全脱出剩余的水份。

X射线图示出在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 的试样为无定形物质,因为它只有3.05埃的单纯漫射条带。加温到 $800^\circ\text{C}$ 时,脱水的CSH(I)晶格变成 $\beta$ -硅灰石晶格,从而放出大量的热,形成放热峰,并引起试体的急剧收缩。

## 2.2 硬硅钙石

它是一种含水量很低的纤维状单碱水化硅酸盐。当温度加到 $710^\circ\text{C}$ 时,硬硅钙石并无热效应产生,高于此温度,X射线谱上能发现其结构有一些改变。 $775 \sim 800^\circ\text{C}$ 失去结构水,出现一个不大的吸热效应,同时生成 $\beta$ -硅灰石。

## 2.3 白钙沸石 $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_2$

当加热时,白钙沸石的脱水过程分为两个阶段进行。第一个阶段主要在 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 间大量脱水,但能延续在 $450^\circ\text{C}$ 析出结晶水( $9 \pm 0.2\%$ )。第二个阶段在 $500 \sim 850^\circ\text{C}$ 时进行,析出 $3 \pm 0.3\%$ 的水,如图6所示的差热曲线,其结构水的脱水主要在 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 之间,脱水完成,结构破坏,随即又结晶,生成 $\alpha$ -CS,并伴随有明显的放热效应。

## 2.4 $\text{C}_2\text{SH(A)}$

差热曲线在 $430 \sim 480^\circ\text{C}$ 具有略呈双X型的吸热效应。布特<sup>[4]</sup>所获得的失重曲线与双X吸热效应相对应,前X失重4.4%,后X失重4.8%。X射线的研究表明,伴随 $900^\circ\text{C}$ 的吸热效应是生成 $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ 后又转变成 $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ 的不可逆反应。这种反常现象,尚未得到解释。

## 2.5 水硅钙石和 $\text{C}_2\text{SH(B)}$

天然的 $\text{C}_2\text{SH}$ 称为水硅钙石,人工合成的称为 $\text{C}_2\text{SH(B)}$ 。它们加热到 $520^\circ\text{C}$ 并未产生热效应。泰勒认为温度高于 $550^\circ\text{C}$ 时会迅速地变为 $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ 。克劳塞克的热谱上有 $540 \sim 560^\circ\text{C}$ 或 $610^\circ\text{C}$ 的吸热效应,在失重曲线上,对应此温度能见到失重9.3%的脱水作用。

## 2.6 $\text{C}_2\text{SH(C)}$

$\text{C}_2\text{SH(C)}$ 在 $740^\circ\text{C}$ 开始脱水,具有明显的吸热效应,并形成 $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ 。在此温度失重3.1%。

## 2.7 $\text{C}_3\text{SH}_2$

它是 $\text{C}_3\text{S}$ 在 $180 \sim 500^\circ\text{C}$ 水热反应时所生成的水化产物。 $\text{C}_3\text{SH}_2$ 的脱水在 $530^\circ\text{C}$ 和 $740^\circ\text{C}$ 这两阶段进行,而第一阶段就失去全部水份的 $2/3$ 。当加热到 $900^\circ\text{C}$ 时,它分解为 $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ 和 $\text{CaO}$ 。

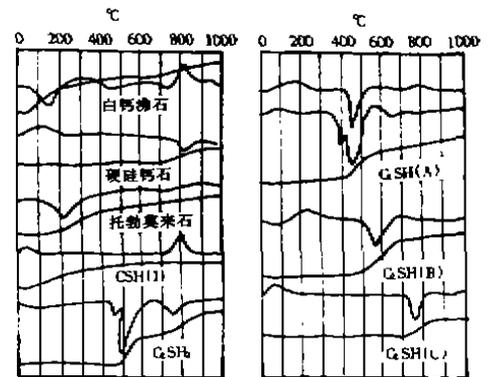


图6 水化硅酸钙的差热及失重曲线

## 参 考 文 献

1. Ф.В. 丘赫洛夫著 胶体矿物学原理,北京:科学出版社,1965
2. 吴兆正,廖纪生 硅酸盐学报,1962,1(2)
3. К.Ц. НЕКРАСОВА. ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ЖАРОУПОРНЫХ ВЕЩЕСТВ. 1962
4. Ю.М. 布特,Л.Н.,拉什科维奇著,重庆建筑工程学院译,高温下胶凝物质的硬化
5. H. F. W Taylor, The chemistry of cements, 1964, 1(4)

- 6 陈镜泓. 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985
- 7 桂林冶金地质研究所编. 岩矿鉴定与物质成分研究参考手册, 1974

## Thermal Analysis and Characteristics of Silicate Hydrates

*Zhou Yongjin Li Youguang*

(Dept. of Materials Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University, 400045)

**Abstract** This paper demonstrates the thermal analysis results and the characteristics of some silicate hydrates. It is intended to help the identification of phase compositions in the studies of silicate hydration. It shows that thermal analysis can be used as a useful tool in identification of hydrate phases.

**Key Words** silicate hydrates; differential thermal analysis; thermogravimetry

---

(上接第 37 页)

## Study on Suitability of the Glaze for Expanded Pearlite Compound Glazed Tile

*Zhang Ziqiang Lu Jian Zhou Yicong Wang Zhiying*

(Department of Materials Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University, 400045)

**Abstract** Through thermal expansion coefficient determination and EPMA, this paper studied the suitability of the glaze for expanded pearlite compound glazed tile. The cause of crack formation of the glaze in the material was found. Corresponding measures to improve the quality of the product were put forward.

**Key Words** expanded pearlite; glazed tile; suitability of the glaze