

文章编号:1000-582X(2006)12--0065-03

骨胶对建筑石膏水化和硬化体微结构的影响*

彭家惠,谢厚礼,陈明凤,张建新,瞿金东

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030)

摘要:研究了大分子类缓凝剂骨胶对建筑石膏凝结时间、强度、液相离子浓度与过饱和度,以及二水石膏晶体形貌和硬化体孔结构的影响,分析了石膏强度损失的内在原因。结果表明:骨胶对建筑石膏有显著的缓凝作用,它对建筑石膏强度的负面影响大大低于小分子类缓凝剂;骨胶对二水石膏晶体形貌和硬化体孔隙率影响较小,但使二水石膏晶体尺度增大,孔径分布粗化,这正是石膏强度降低的内在原因。

关键词:石膏;缓凝剂;晶体形貌;孔结构

中图分类号:TU526;TQ177.3

文献标识码:A

石膏建材具有生产能耗低、对人体亲和无害、可回收循环利用等特点,是国际上推崇发展的绿色建材。建筑石膏凝结硬化很快,往往不能满足成型与施工的需要,须掺用缓凝剂。

常用的石膏缓凝剂主要有3类:有机酸及其可溶盐、碱性磷酸盐以及蛋白质类大分子化合物。近年来国内外对缓凝剂作用效果^[1]、影响因素^[2]以及缓凝机理^[3-5]进行了较为广泛的研究。缓凝剂对石膏强度的负面影响很大,但不同类型缓凝剂存在较大差异,大分子缓凝剂对强度负面作用较小^[6]。以往对石膏缓凝剂的研究主要针对小分子缓凝剂,对大分子缓凝剂研究较少。文献[7]曾报道蛋白质SC类大分子缓凝剂具有掺量低、效率高、对强度影响小的特点。笔者选择了大分子缓凝剂骨胶,研究其对建筑石膏凝结、硬化、液相离子浓度与过饱和度和硬化体微结构的影响,分析了缓凝剂对石膏性能影响的内在原因。

1 原材料与实验方法

1.1 原材料

建筑石膏为重庆市璧山石膏公司生产。其SO₃、结晶水含量分别为41.9%、16.5%,标准稠度水膏比0.63,比表面积4122 cm²/g。骨胶为市售工业品,柠檬酸、多聚磷酸钠为分析纯试剂。

1.2 实验方法

建筑石膏性能测试:建筑石膏凝结时间、标准稠度、强度测定参照GB9776-88《建筑石膏》进行。

石膏晶体形貌:取石膏硬化体中间原始断面,采用中科院科仪厂KYKY&AMRAY 1000B扫描电镜观测其

晶体形貌。

石膏硬化体孔结构:压汞法测定孔结构,仪器为AutoPore IV9500 V1.04(Micromeritics Instrument Corporation)。

2 实验结果与讨论

2.1 骨胶对凝结时间和强度的影响

骨胶对建筑石膏凝结时间的影响见图1,骨胶及作为对比的柠檬酸对石膏强度的影响见图2。

骨胶对建筑石膏具有显著的缓凝效果。掺量在0.1%以内,骨胶对建筑石膏凝结时间影响不大,掺量超过0.1%,建筑石膏凝结时间随其掺量增加而显著延长,掺量为0.3%时,其初、终凝时间分别为75 min和89 min。骨胶对建筑石膏强度负面影响较小。掺量为0.3%的抗折、抗压强度损失率分别为18%和9%,柠檬酸使建筑石膏强度剧烈降低,掺量为0.1%时,其抗折、抗压强度损失率分别达36%和19%。缓凝剂对建

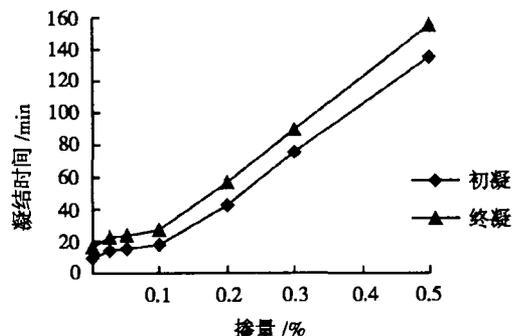


图1 骨胶对建筑石膏凝结时间的影响

* 收稿日期:2006-08-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50078055)

作者简介:彭家惠(1962-),男,重庆人,重庆大学教授,博士,主要从事建筑材料和建筑节能方面研究。

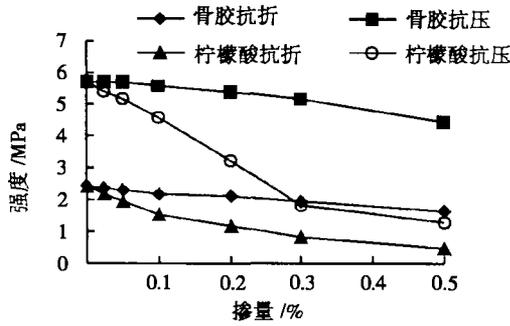


图2 骨胶、柠檬酸对建筑石膏强度的影响

筑石膏抗折强度的负面影响远大于抗压强度。

2.2 骨胶对液相离子浓度和过饱和度的影响

液相离子浓度与过饱和度对二水石膏晶核形成和晶体生长有深刻影响. 研究液相离子浓度与过饱和度变化有助于深入了解缓凝剂对建筑石膏水化进程和性能的影响. 在石膏中掺入 0.3% 骨胶, 采用 10:1 水膏比水化至一定时间, 过滤, 提取滤液, 测定其溶液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度. 定义 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度积与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶度积常数 ($K_{2p} = 2.5 \times 10^{-5}$) 的比值的平方根为二水石膏过饱和度, 结果见图 3 - 图 5.

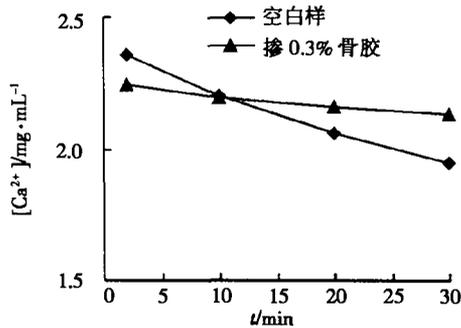


图3 骨胶对石膏液相 Ca^{2+} 的影响

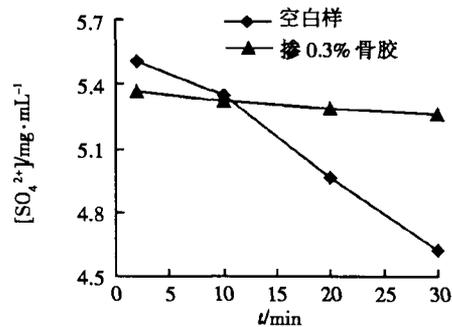


图4 骨胶对石膏液相 SO_4^{2-} 浓度的影响

半水石膏的溶解度 (8.2 g/L , 20°C) 大大高于二水石膏 (2.08 g/L , 20°C), 因而半水石膏与水接触后很快就形成了高度过饱和的溶液. 二水石膏析晶对 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 的消耗, 使溶液过饱和度急剧降低. 骨胶使石膏液相离子浓度和过饱和度仅略低于建筑石膏, 但使液相离子浓度和过饱和度降低速率明显减慢, 表明骨胶对建筑石膏溶解过程影响较小, 主要延缓二水石膏析晶和晶体生长过程.

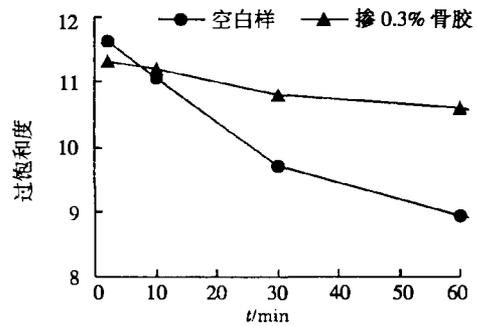
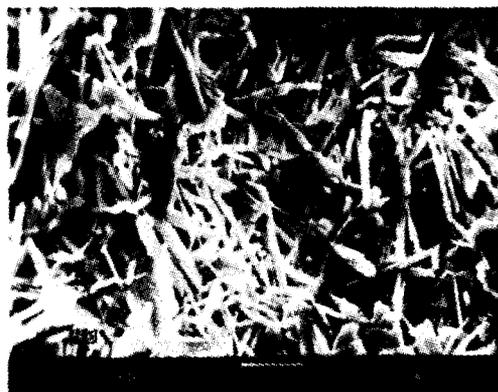


图5 石膏过饱和度随水化时间的变化

2.3 缓凝剂对二水石膏晶体形貌的影响

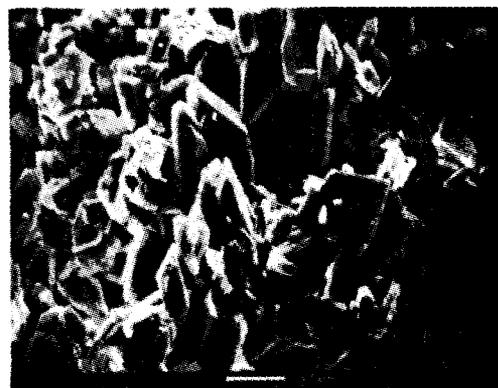
石膏空白样以及分别掺骨胶、柠檬酸、多聚磷酸钠 3 种缓凝剂的石膏硬化体的扫描电镜照片见图 6.



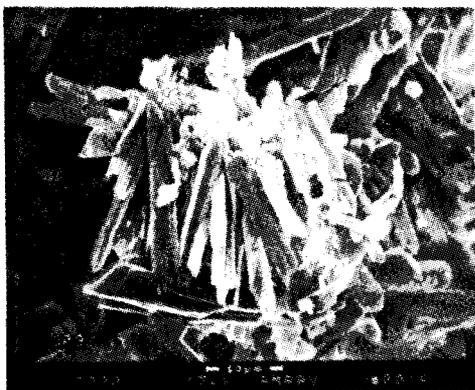
(a) 空白样



(b) 0.1% 柠檬酸



(c) 0.3% 多聚磷酸钠



(d)0.5% 骨胶

图 6 缓凝剂对二水石膏晶体形貌的影响(×1 500)

图 6(a) 显示了典型的石膏晶体形貌,主要为长径比较大的针状晶体交叉搭接. 而掺加缓凝剂后,石膏晶

体尺寸变大,几乎找不到明显的完整针状晶体,二水石膏晶体间的搭接点明显减少,结晶网络变得更加松散. 一般认为^[8],针状二水石膏晶体和相关的能产生有效交叉搭接的晶体对高强石膏,尤其是高抗折强度的石膏非常重要. 这充分解释了掺缓凝剂后,石膏强度下降,尤其是抗折强度大幅度下降的原因.

柠檬酸、多聚磷酸钠改变了二水石膏晶体生长习性,使其形貌由针状转变为短柱状和板状. 骨胶使二水石膏晶体尺度增大,但对二水石膏晶体形貌影响较小,表明骨胶对晶面的吸附没有选择性,不影响二水石膏的结晶习性.

2.4 骨胶对孔结构的影响

采用压汞测孔技术对石膏硬化体孔结构进行了分析,结果见表 1、表 2 和图 7.

表 1 骨胶对石膏硬化体孔结构的影响

缓凝剂	比孔体积/mL · g ⁻¹	中值孔径/nm		平均孔径/nm	最可几孔径/nm
		V	S		
空白样	0.556 5	1 197	937	1 034	1 174
骨胶	0.547 3	4 887	1 869	3 273	4 339

表 2 骨胶对石膏硬化体孔径分布的影响

缓凝剂	孔径范围/μm									
	<0.1	0.1~0.5	0.5~1	1~2	2~4	4~6	6~8	8~10	>10	
空白样	0.34	7.57	26.0	49.3	0.79	0.40	0.36	0.27	14.97	
骨胶			11.05		24.75	25.74	7.19	0.28	30.99	

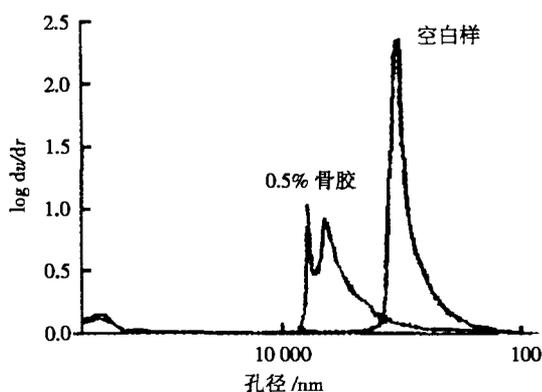


图 7 掺骨胶的石膏硬化体孔径分布微分曲线

骨胶对石膏硬化体孔隙率影响较小,但使硬化体中值孔径、平均孔径和最可几孔径显著增加,即使硬化体孔径粗化. 建筑石膏硬化体孔径分布较集中,主要分布在 1 174 nm 附近,骨胶使硬化体孔径分布分散. 图 7 可见,孔径分布出现双峰,且峰值明显降低. 孔径粗化是二水石膏晶体粗化、晶体之间空间变大、结晶网络变得松散的直接后果,这是骨胶降低石膏强度的内在原因.

3 结 论

骨胶对建筑石膏有显著的缓凝作用,对强度的负

面影响较小;它使石膏液相早期离子浓度和过饱和度降低速率减慢;骨胶对二水石膏晶体形貌影响较小,但使二水石膏晶体尺度增大,硬化体结构松弛,大孔增加,孔径分布粗化;晶体尺度增大和孔径分布粗化是骨胶引起石膏强度降低的内在原因.

参考文献:

- [1] KOSLOWSKI T H, LUDWIG U. The Effect of Admixtures in the Production and Application of Building Plasters[J]. ZKG International, 1999, (5): 274 - 285.
- [2] MALLON T H. Retarding Action of Gypsum Plaster Retard-ers of Various Chemical Composition in Relation to the pH Value of the Plaster [J]. Zement-Kalk-Gips, 1988, (6): 200 - 201.
- [3] MANJIT SINGH, MRIDUL GARG. Retarding Action of Vari-ous Chemicals, on Setting and Hardening Characteristics of Gypsum Plaster at Different pH [J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(6): 947 - 950.
- [4] 余红发. 缓凝剂对建筑石膏物理力学性能的影响[J]. 新型建筑材料, 1999, (4): 13 - 15.
- [5] 陈建中. 缓凝剂对建筑石膏性能的影响[J]. 新型建筑材-料, 1993, (1): 20 - 22.

- 计算[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 381 - 384.
- [10] 丁学勇, 王文忠. 二元系熔体中组元活度的计算式[J]. 金属学报, 1994, 30(10): 444 - 447.
- [11] AVEDESIAN MICHAEL M, BAKER H. ASM Specialty Handbook-Magnesium and Magnesium Alloys [M]. Ohio: The Material Information Society, 1999.
- [12] HULTGREN R, DESAI P D, HAWKINS D T, et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys[M]. Ohio: ASM, Metal Park, 1973.
- [13] TANAKA T, GOKCEN N A, MORITA Z, et al. Relationship between enthalpy of mixing and excess entropy in liquid binary alloys[J]. Z. Metallkunde, 1990, 81(1): 49 - 54.
- [12] HULTGREN R, DESAI P D, HAWKINS D T, et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys[M]. Ohio: ASM, Metal Park, 1973.

Calculation of the Thermodynamic Properties of Mg-Zn Alloy

ZHOU Hong-yi, LIU Tian-mo, WANG Jin-xing

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Getting activity of component is an important aspect of researching the thermodynamic characters of alloy. Under each model of predicting the thermodynamics characters of alloy, Miedema model has been developing as comparatively a good and accurate model in recent years. In this work, the formation enthalpy of Mg-Zn alloy has been calculated, according to the Miedema model. Further, the activity curve of Zn in Mg-Zn alloy at 1 000 K is calculated. The calculating result is that, as the formation enthalpy of Mg-Zn alloy is small, and in the procedure of calculating activity, excess entropy attributes a lot to the result, after considering excess entropy, calculating results and experimental values match each other very well.

Key words: Mg-Zn alloy; activity; thermodynamics

(编辑 陈移峰)

(上接第 67 页)

- [6] 彭家惠, 彭志辉, 瞿金东, 等. 缓凝剂对建筑石膏结构与强度的负面影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(9): 1 177 - 1 181.
- [7] 叶蓓红, 王瑞麟. 抹灰石膏用复合缓凝剂[J]. 新型建筑材料, 1999, (6): 20 - 22.
- [8] ODLER I, RÖBLER M. Relationships Between Pore Structure and Strength of Set Gypsum Pastes, Part II: Influence of Chemical Admixtures [J]. Zement-Kalk-Gips, 1989, (10): 266 - 268.

Influence of Macromolecule-type Retarders on the Hydration and Microstructure of Hardened Paste

PENG Jia-hui, XIE Hou-li, CHEN Ming-feng, ZHANG Jian-xin, QU Jin-dong

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Influence of one macromolecule-type retarder bone glue on the setting time, strength, ion concentration in liquid phase and supersaturation degree, crystal morphology of dehydrate and microstructure of hardened paste of building gypsum is investigated. Furthermore, internal cause of strength loss of building gypsum with addition of retarder is analyzed. The results indicate that bone glue could retard the hydration of building gypsum markedly, but its negative influence on the strength of building gypsum is far lower than that of low molecule-type retarders. Bone glue has a minor effect on crystal morphology of dehydrate and porosity of hardened paste, but it causes the large crystal size and coarsening of pore size distribution of hardened gypsum paste, which is the very intrinsic reason of strength loss of building gypsum.

Key words: gypsum; retarder; crystal morphology; pore structure

(编辑 李胜春)