

# 合成钙矾石的分解与重构

戴民,李贝贝

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

**摘要** 目的 研究钙矾石的分解与重构,得到钙矾石分解与重构的规律. 方法 以  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  为主要原材料,通过液相合成方法制备钙矾石,在  $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100\text{ }^\circ\text{C}$  和蒸压3种方式下使钙矾石发生分解,并在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  和  $40\text{ }^\circ\text{C}$  的淡水环境中实现钙矾石的重构,通过 XRD 和 SEM 对分解与重构产物进行分析. 结果 不同原材料配比反应 4 h 的液相合成样品中,钙矾石和石膏晶体都清晰可见;不同温度条件下,钙矾石都能发生明显分解,其中  $70\text{ }^\circ\text{C}$  和  $100\text{ }^\circ\text{C}$  分解条件下分解产物的主晶相为二水石膏,蒸压分解条件下分解产物主晶相为硬石膏,在 X 射线图谱中未发现明显的 AFm 的衍射峰. 结论 3 种方式下分解的样品在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  和  $40\text{ }^\circ\text{C}$  的淡水环境中都能较快地发生钙矾石的重构,提高温度可以加速重构的进程.

**关键词** 合成钙矾石;钙矾石分解;钙矾石重构;重构进程

中图分类号 TU528

文献标志码 A

## Decomposition and Reconstruction of Synthetic Ettringite

DAI Min, LI Beibei

(School of Material Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

**Abstract:** In order to obtain the decomposition and reconstruction of ettringite, its law of decomposition and reconstruction was studied.  $\text{CaO}$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  as the main raw materials, ettringite was prepared by liquid phase synthesis using. Ettringite was decomposed at  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $100\text{ }^\circ\text{C}$  and autoclave, and its reconstruction was realized at  $20\text{ }^\circ\text{C}$  and  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . The products of decomposition and reconstruction were analyzed by XRD and SEM. Results show that ettringite and gypsum crystals can be obviously found in the liquid-phase synthetic samples prepared for 4 h with different proportion of raw materials. And ettringite can decompose obviously at different temperatures. At  $70\text{ }^\circ\text{C}$  and  $100\text{ }^\circ\text{C}$  the main crystal phase of decomposition product is gypsum dihydrate, and anhydrite under autoclave decomposition condition. There is no obvious diffraction peak of AFm in X-ray spectrum. In  $20\text{ }^\circ\text{C}$  and  $40\text{ }^\circ\text{C}$  fresh water environment, the reconstruction of decomposing samples under the three conditions can occur quickly, and the reconstruction process can be accelerated by increasing the temperature.

**Key words:** synthetic ettringite; ettringite decomposition; ettringite reconstruction; Reconstruction process

钙矾石 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ),又名三硫酸盐型水化硫铝酸钙,是水泥主要的水化产物之一,它存在于各种硅酸盐水泥混凝土中,对其硬化、凝结、耐久性等性能都至关重要<sup>[1-2]</sup>. 钙矾石的形成使混凝土具备了早强等特性,很多以氧化铝和硫酸盐为主的早强型混凝土都具备此特性<sup>[3]</sup>. 但是,当混凝土继续硬化以后,继续形成钙矾石,在含有氯离子和硫酸根离子环境的水中,也会因为钙矾石的形成而引起膨胀、开裂以致混凝土丧失强度<sup>[4-5]</sup>. 钙矾石的晶体结构中,含有大量不同能级的水分,这些水分分别与不同的水汽分压相平衡,从而影响水泥混凝土的耐久性<sup>[6]</sup>. 因此,钙矾石的研究一直受到国内外水泥和混凝土研究者的重视. 延迟钙矾石形成 (Delayed Ettringite Formation, DEF)指的是早期混凝土经受高温处理后,已经形成的钙矾石部分或全部分解,日后在内部逐渐形成钙矾石的过程<sup>[7-10]</sup>. 延迟钙矾石生成现象在蒸养混凝土中多有发生,对混凝土耐久性产生了极大危害,延迟钙矾石形成是一种特殊形式的二次钙矾石形成,研究对象主要是经高温养护的水泥制品<sup>[11]</sup>. 在德国发现经过高温处理的预制构件在露天环境中使用几年后便发生破坏,D. Heinz 等<sup>[12]</sup>指出延迟性钙矾石形成过程中产生的膨胀是导致预制构件破坏的原因. 普遍认为,混凝土中的延迟膨胀是在蒸汽养护结束后正常的温湿养护阶段产生的,主要是由于亚稳的低硫型硫铝酸盐向钙矾石转变造成的<sup>[13]</sup>. T. Michael 等<sup>[14]</sup>发现,DEF 会在几个月或几年后才导致混凝土的损坏,也有研究学者对于合成钙矾石分解后再重构的现象做了研究,其中王善拔<sup>[4]</sup>发现钙矾石在经历 80 ℃脱水 1 h 后对样品进行滴水处理,样品能在 30 min 中内完成重构,100 ℃脱水进行 1 d 后进行滴水处理,重构的过程较为缓慢. 另外,在 DEF 的研究中很难对钙矾石 (AFt)进行定量分析,难以取得 DEF 的动力学数据. 笔者采用液相合成

法制备 AFt 样品,采用 XRD 和 SEM 对样品在不同条件下分解及重构的产物进行分析,并采用 Rietveld 精修方法<sup>[15-20]</sup>进行钙矾石的定量分析,探讨钙矾石分解及重构的特性.

1  实  验

1.1  样品制备

1.1.1  原材料

合成钙矾石的主要原材料为分析纯的硫酸铝 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )、分析纯的氧化钙 (CaO)、化学纯的无水硫酸钙 ( $\text{CaSO}_4$ ) 和分析纯的氯化钠 (NaCl).

1.1.2  合成钙矾石样品的制备

按表 1 中给出的物质的量比称取、制备 A、B、C 3 种样品的原材料,分别加入盛有 250 mL 蒸馏水的烧杯中,搅拌反应 4 h 后进行真空抽滤,并用蒸馏水反复冲洗滤渣,将滤渣放入无水乙醇中浸泡 3 h,然后将样品滤出,放入 40 ℃电热鼓风干燥箱中烘干备用.

表 1  合成钙矾石的原材料组成

Table 1  Composition of raw materials for synthetic ettringite

样品编号	原材料物质的量比
A	$n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CaO}) = 1 : 6$
B	$n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CaO}) : n(\text{CaSO}_4) = 1 : 6 : 3$
C	$n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CaO}) : n(\text{NaCl}) = 1 : 6 : 0.45$

1.1.3  钙矾石分解样品的制备

将表 1 中合成的钙矾石样品在不同的温度条件下进行分解,分解后样品放入无水乙醇中浸泡 12 h,然后放入 40 ℃烘箱中烘干 5 h 备用. 合成钙矾石样品 A、B、C,在 70 ℃条件下蒸养 7 h 后形成的分解样品分别记为  $A_{70}$ 、 $B_{70}$ 、 $C_{70}$ ;在 100 ℃条件下蒸养 7 h 后形成的分解样品分别记为  $A_{100}$ 、 $B_{100}$ 、 $C_{100}$ ;在 1.0 MPa、183 ℃条件下蒸压处理 7 h 后形成的分解样品分别记为  $A_{\text{压}}$ 、 $B_{\text{压}}$ 、 $C_{\text{压}}$ .

1.1.4 钙矾石的重构

将钙矾石分解样品放入烧杯中,加水没过样品,将烧杯放入恒温水浴锅中,分别在 20℃、40℃ 下进行恒温养护,养护龄期为 1 d、3 d、7 d,养护结束后样品放入 40℃ 鼓风干燥箱烘干备用.

1.2 样品表征

采用日本岛津 7000 型号的 X 射线衍射仪,衍射条件设置为 Cu 靶,测试角 5~60°,步长为 0.04°对合成样品、分解样品、二次重构后的样品进行 X 射线衍射分析,并通过 Rietveld 精修对所得 X-ray 衍射图谱进行精修以计算钙矾石的质量分数.

2 实验结果与分析

2.1 钙矾石合成与表征

对合成样品进行 X 射线衍射分析(见图 1).从图 1 中可以看出,3 种样品中都能明显地观察到钙矾石衍射峰,同时还有明显的石膏和氢氧化钙的衍射峰,可能是由于反应时间较短,这些物质未完全反应,残留在样品中.用 Rietveld 精修方法进行定量分析得出样品 A 中钙矾石质量分数较大,达到 61.225%,B、C 两个样品质量分数分别为 27.071%、31.806%.图 2 为 A、B、C 3 种样品的微观形貌图,从图 2 能够观察到明显的钙矾石晶体和石膏晶体.

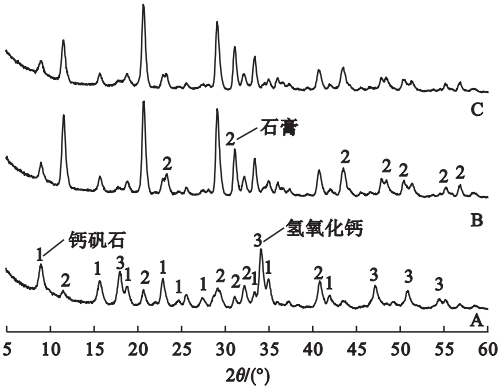


图 1 合成钙矾石的 XRD 图谱图

Fig. 1 XRD spectra of synthetic ettringite

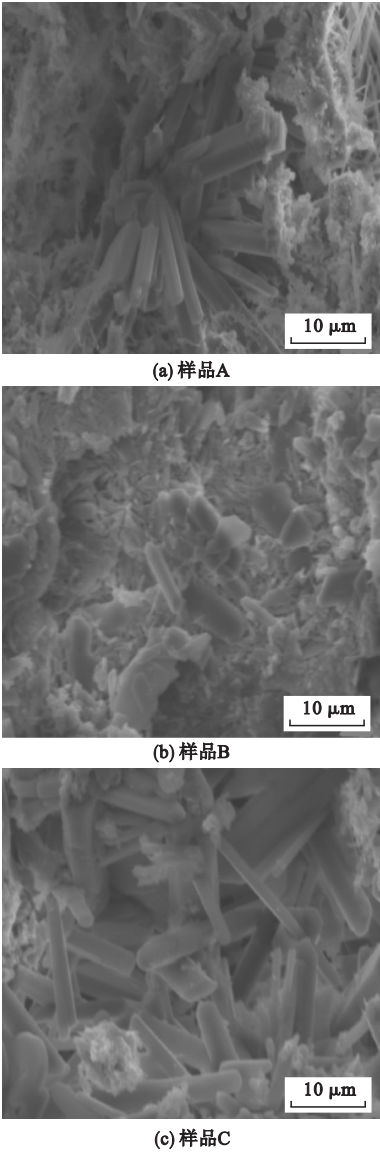


图 2 合成钙矾石样品的微观形貌

Fig. 2 Microstructure morphology of synthetic ettringite samples

2.2 钙矾石的分解

2.2.1 合成钙矾石在 70℃ 下的分解

对 70℃ 蒸汽养护后的钙矾石样品进行 X 射线衍射分析(见图 3).对合成钙矾石进行 70℃ 蒸汽养护后,A<sub>70</sub>、B<sub>70</sub>、C<sub>70</sub> 3 种样品的 XRD 曲线中都没有明显的钙矾石的衍射峰,说明钙矾石在 70℃ 发生了分解.从 X 射线衍射分析图谱上看,分解产物的主晶相为二水石膏.图 4 为 70℃ 蒸养钙矾石样品的微观形貌.从图 4 中可以看出,B<sub>70</sub> 中不仅存在二水石膏还可能存在片状的水化铝酸钙.

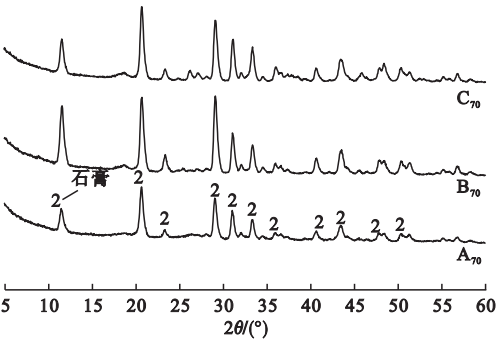
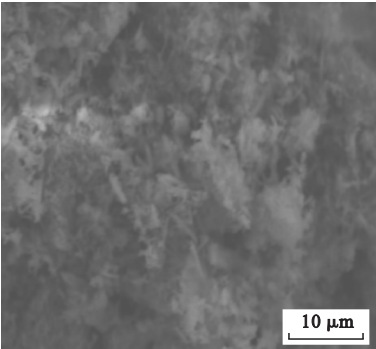
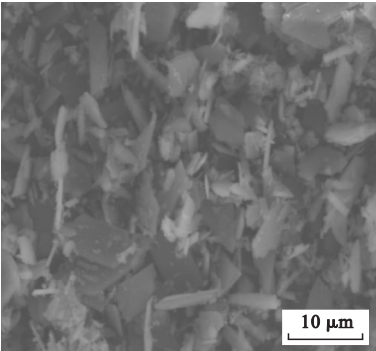


图3  合成钙矾石在70℃蒸养后XRD图谱

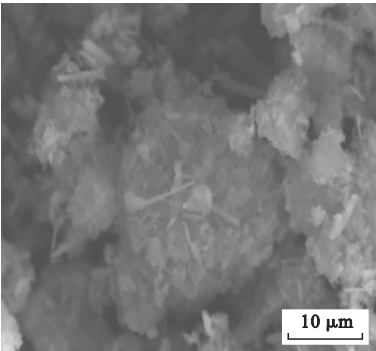
Fig.3  XRD spectra of synthetic ettringite after steam curing at 70℃



(a) 样品A<sub>100</sub>



(b) 样品B<sub>100</sub>



(c) 样品C<sub>100</sub>

图4  70℃蒸养钙矾石样品的微观形貌

Fig.4  Microstructure morphology of ettringite samples steamed at 70℃

2.2.2  合成钙矾石在100℃下分解

100℃蒸汽养护分解后的钙矾石样品进行X射线衍射分析如见图5所示。从图5中可看出,合成钙矾石在经过100℃的蒸汽养护后,A<sub>100</sub>、B<sub>100</sub>、C<sub>100</sub>3种样品中都没有观察到明显的钙矾石的衍射峰,能够充分说明钙矾石发生了解析,并且可以看出分解产物的主晶相为二水石膏。图6为100℃蒸养钙矾石样品的微观形貌,从图6很难发现钙矾石晶体的存在,但在样品B<sub>100</sub>、C<sub>100</sub>中可发现片状水化铝酸钙。

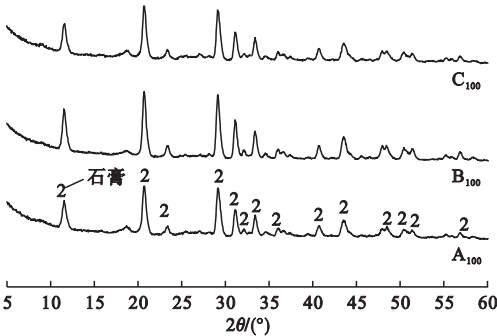
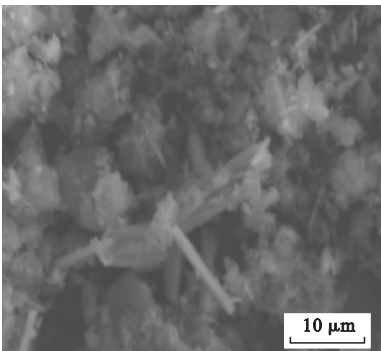
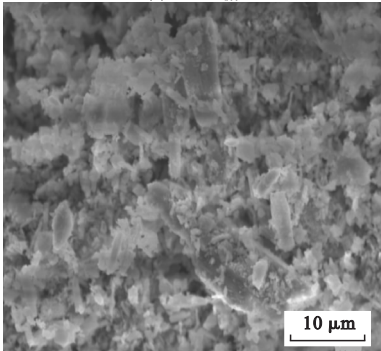


图5  合成钙矾石在100℃蒸养后的XRD图谱

Fig.5  XRD spectra of synthetic ettringite after steam curing at 100℃

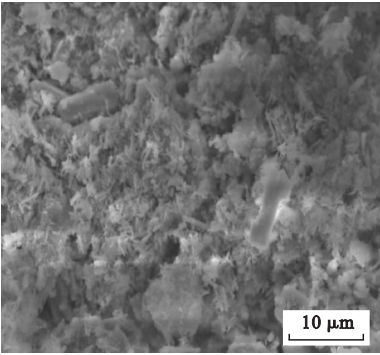


(a) 样品A<sub>100</sub>

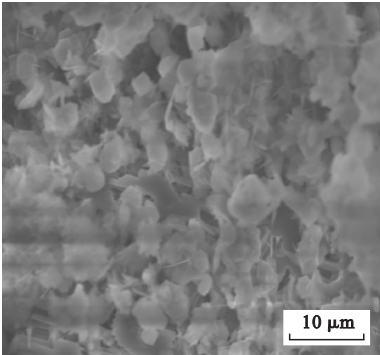


(b) 样品B<sub>100</sub>

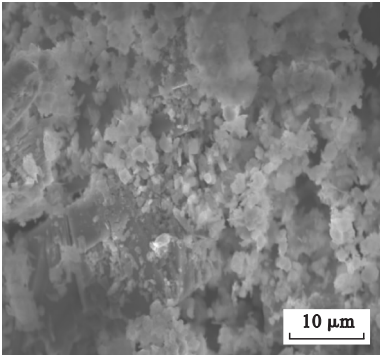




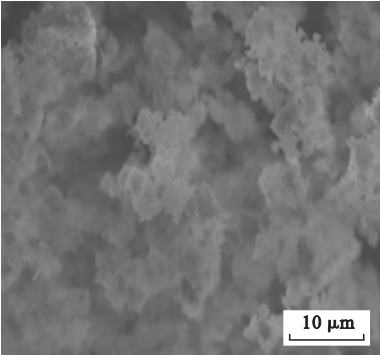
(c) 样品C<sub>100</sub>



(a) 样品A<sub>Ⅱ</sub>



(b) 样品B<sub>Ⅱ</sub>



(c) 样品C<sub>Ⅱ</sub>

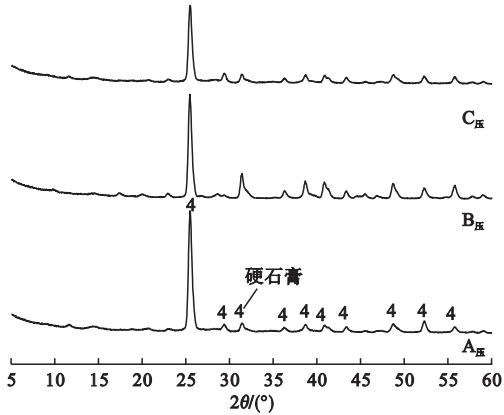


图 7 合成钙矾石样品在蒸压养护后 XRD 图谱  
Fig. 7 XRD spectra of synthetic ettringite after autoclave curing

图 8 蒸压钙矾石样品的微观形貌

Fig. 8 Microscopic morphology of the sample  
2.3 钙矾石的重构

2.3.1 20 ℃淡水环境下的重构

钙矾石重构的过程中 AFm 直接与体系中的石膏反应生成钙矾石,也存在水化铝酸钙与石膏反应生成钙矾石的情况,钙离子、铝酸根离子与硫酸根离子反应生成钙矾石.把不同条件下分解的钙矾石样品放置在 20 ℃的淡水环境下进行重构,利用 Rietveld 精修分析出重构后的各样品质量分数,与未分解前质量分数比较,计算出重构质量分数(见图 9).

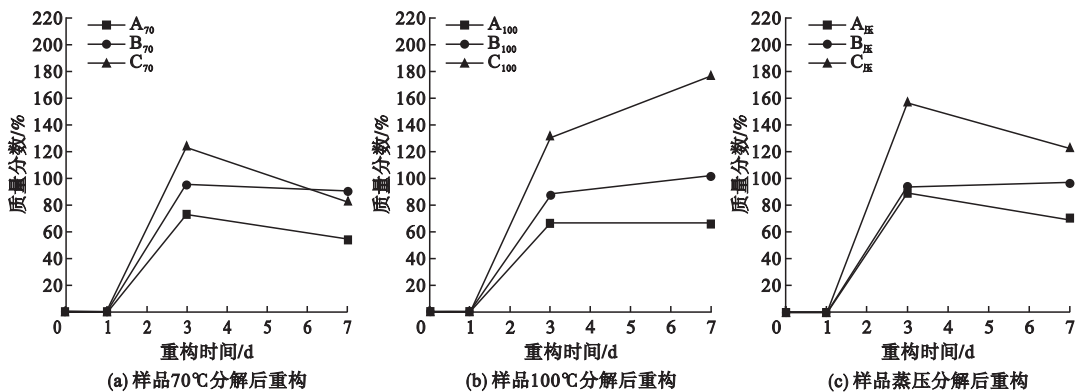


图9 分解后 20℃ 重构质量分数

Fig. 9 Mass fraction of reconstruction after decomposition in different ways

从图9中可以看出,经过较长时间的重构,相对原始样品重构分数均超过100%,是因为初始合成时间较短,反应不完全所致.无论在任何条件下分解,样品重构1 d时,钙矾石分数均与刚分解完后没有变化;3 d时钙矾石的大量生成;7 d时A和B样品钙矾石重构趋于稳定,C样品中钙矾石质量分数明显波动,可以认为Cl<sup>-</sup>离子对钙矾石结晶过程

有明显的影响.

2.3.2 40℃淡水环境下的重构

把不同条件下分解的钙矾石样品放置在40℃的淡水环境下进行重构,利用Rietveld精修分析出重构后的各样品质量分数,与未分解前质量分数进行比较,计算出重构质量分数(见图10).

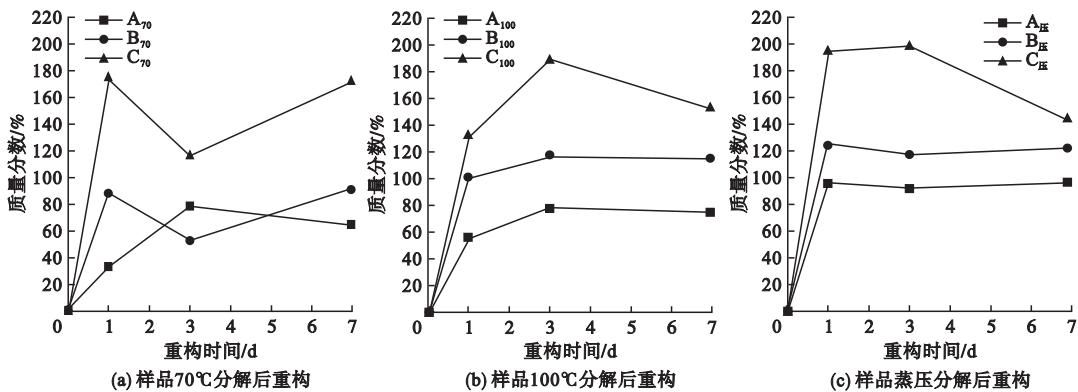


图10 分解后 40℃ 重构质量分数

Fig. 10 Mass fraction of reconstruction after decomposition in different ways

从图10中可以看出,钙矾石不论在哪种条件下分解,在重构1 d时就出现了较多的钙矾石,与在20℃下比较来看,温度的升高还是加快了重构的进程.与20℃环境下重构相似,A和B样品7 d时重构基本稳定,C样品中钙矾石质量分数出现波动.

3 结 论

(1) 不同离子环境下进行4 h的液相合成

样品中都能够发现明显的钙矾石和石膏晶体.

(2) 经过3种不同的分解方式,钙矾石都能发生明显分解,其中70℃和100℃分解条件下分解产物主晶相为石膏,蒸压分解条件下分解产物主晶相为硬石膏.在X射线衍射曲线中未发现明显的AFm的衍射峰.

(3) 3种不同分解方式下的样品在20℃和40℃的水中都能很快的发生钙矾石的重构,提高样品的重构的温度可以加速重构的进程.

## 参考文献

- [1] 王立峰. 钛铝酸钙的性能及其应用基础研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.  
(WANG Lifeng. Study on the properties and application of calcium titanaluminate [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016.)
- [2] 勾密峰, 管学茂, 张海波. 钙矾石结合氯离子能力的研究[J]. 材料导报, 2013, 27(5): 136-139.  
(GOU Mifeng, GUAN Xuemao, ZHANG Haibo. Study on the ability of ettringite to bind chloride ion [J]. Materials review, 2013, 27(5): 136-139.)
- [3] 钱觉时, 余金城, 孙化强. 钙矾石的形成与作用[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1569-1581.  
(QIAN Jueshi, YU Jincheng, SUN Huaqiang. Formation and function of ettringite [J]. Journal of the chinese ceramic society, 2017, 45(11): 1569-1581.)
- [4] 王善拔. 钙矾石热稳定性的研究[J]. 膨胀剂与膨胀混凝土, 2007, 37(1): 9-12.  
(WANG Shanba. Study on thermal stability of ettringite [J]. Expansive agents & expansive concrete, 2007, 37(1): 9-12.)
- [5] 管志超, 徐锋, 王曙光, 等. 硫酸盐对氯离子在地下结构混凝土中传输过程的影响[J]. 混凝土, 2014(11): 34-39.  
(GUAN Zhichao, XU Feng, WANG Shuguang, et al. Effect of sulfate on the transport of chloride ion in underground structure concrete [J]. Concrete, 2014(11): 34-39.)
- [6] 郑娟荣. 水化硫铝酸钙的固水特性及其应用[J]. 广东建材, 2000(4): 11-12.  
(ZHENG Juanrong. Water fixation characteristics of hydrated calcium sulphoaluminate and its application [J]. Guangdong building materials, 2000(4): 11-12.)
- [7] KENNERLEY R A. Ettringite formation in damgallery [J]. Journal of the American concrete institute, 1965(1): 559-574.
- [8] 余帆, 黄煜饔, 曹金露. 延迟钙矾石的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(7): 1682-1688.  
(YU Fan, HUANG Yubin, CAO Jinlu. Research progress of delayed ettringite [J]. Bulletin of the chinese ceramic, 2014, 33(7): 1682-1688.)
- [9] HEINZ H. Model experiments to clarify damages of heat-treated mortars and concrete elements [J]. Part II Heat treatment of mortars delayed ettringite formation (in German). 1982, 108: 178-183.
- [10] 周伟玲. 钙矾石和延迟性钙矾石的形成与膨胀[J]. 水利水电施工, 2001, 32(4): 13-14.  
(ZHOU Weiling. Formation and expansion of ettringite and delayed ettringite [J]. Water conservancy and hydropower construction, 2001, 32(4): 13-14.)
- [11] 席耀忠. 二次钙矾石形成和膨胀混凝土的耐久性[J]. 混凝土与水泥制品, 2003, 36(2): 5-9.  
(XI Yaozhong. Formation of secondary ettringite and durability of expansive concrete [J]. China concrete and cement products, 2003, 36(2): 5-9.)
- [12] HEINZ D, LUDWIG U. Mechanisms of secondary ettringite formation in mortars and concretes subjected to heat treatment [J]. Concrete, durability, dig. ACI SP -, 1999, 100: 2059-2065.
- [13] 周剑波. 延迟钙矾石生成影响因素研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.  
(ZHOU Jianbo. Study on influencing factors of delayed ettringite formation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.)
- [14] MICHAEL T, KEVIN F, THANO D, et al. Diagnosing delayed ettringite formation in concrete structures [J]. Cement and concrete research 2008, 38: 841-847.
- [15] 郑振环, 李强. X射线多晶衍射数据 Rietveld 精修及 GSAS 软件入门[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2016.  
(ZHENG Zhenhuan, LI Qiang. Rietveld refinement of X-ray polycrystal diffraction data and introduction to gsas software [M]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 2016.)
- [16] 聂颖. 氧化铝基共晶陶瓷的定向凝固生长及其力学性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.  
(NIE Ying. Study on directional Solidification growth and mechanical properties of alumina-based eutectic ceramics [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.)
- [17] 韩海波, 陈虹锦, 钱雪峰.  $\text{TiO}_2$  粉末多晶 X 射线衍射 Rietveld 全谱拟合定量相分析[J]. 实验室研究与探索, 2011, 16(12): 34-37.  
(HAN Haibo, CHEN Hongjin, QIAN Xuefeng. Quantitative analysis of  $\text{TiO}_2$  powder polycrystalline X-ray diffraction rietveld full spectral fitting [J]. Laboratory research and exploration, 2011, 16(12): 34-37.)
- [18] 张晶晶, 齐砚勇, 邓磊. Rietveld 全谱拟合法计算石灰石中碳酸钙和结晶硅含量[J]. 中国测试, 2014, 30(3): 53-56.  
(ZHANG Jingjing, QI Yanyong, DENG Lei. Calculation of calcium carbonate and crystalline silicon in limestone by rietveld full spectrum fitting method [J]. China test, 2014, 30(3): 53-56.)
- [19] 洪汉烈, 陈建军, 杨淑珍. 水泥熟料定量分析的全谱拟合法[J]. 分析测试学报, 2001, 15(2): 5-8.  
(HONG Hanlie, CHEN Jianjun, YANG Shuzhen. Full spectrum fitting method for quantitative analysis of cement clinker [J]. Journal of analysis and testing, 2001, 15(2): 5-8.)
- [20] GUIRADO F, GALL S, CHINCH6N S. Quantitative rietveld analysis of aluminous cement clinker phases [J]. Cement and concrete research, 2000, 32(7): 1023-1029.  
(责任编辑: 徐玉梅 英文审校: 唐玉兰)