

文章编号:1007-9629(2023)12-1247-08

陈化对建筑石膏力学性能及微观结构的影响

朱建平, 张素娟, 王祚麟, 管学茂, 张文艳*

(河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘要:通过设置不同陈化条件,研究陈化对建筑石膏力学性能及微观结构的影响机理.结果表明:随着陈化时间的增加,建筑石膏的标准稠度需水量先减少后增加,2 h 强度先增加后减少;相对湿度越大,最佳陈化时间越短;在建筑石膏的陈化过程中,无水石膏吸水生成半水石膏,表面的微裂纹因吸水生成二水石膏晶体的填充作用而逐渐自愈,孔隙率下降,从而提高了力学性能;过了最佳陈化阶段之后,二水石膏继续生长导致石膏性能逐渐下降.

关键词:建筑石膏;陈化;力学性能;微裂纹;自愈合

中图分类号:TU526

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.12.002

Effect of Aging on the Mechanical Properties and Microscopic Structure of Building Gypsum

ZHU Jianping, ZHANG Sujuan, WANG Zuolin, GUAN Xuemao, ZHANG Wenyan*

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: By setting different aging conditions, the effect mechanism of aging on the mechanical properties and microscopic structure of building gypsum was investigated. The results show that with the increase of aging time, the water requirement for the standard consistency of building gypsum decreases first and then increases, while the 2 h strength increases first and then decreases. The higher the relative humidity, the shorter the optimal aging time. During the aging process of building gypsum, anhydrous gypsum absorbs water to generate hemihydrate gypsum, and the microcracks on the surface gradually self-heal due to the filling effect of dihydrate gypsum crystals generated by water absorption, and the porosity decreases, thus improving the mechanical properties. After the optimal aging stage, dihydrate gypsum continues to grow with the result that gypsum properties gradually decline.

Key words: building gypsum; aging; mechanical property; microcrack; self-heal

脱硫石膏是湿法脱硫工艺的副产物,可与其他固体废弃物制成石膏基材料,实现资源化利用^[1-3].其主要利用途径是制成建筑石膏.建筑石膏是天然石膏或工业副产物石膏经加热脱水制得的以 β -半水石膏为主的气硬性胶凝材料^[4].与水泥和石灰相比,建筑石膏具有轻质耐火、调温调湿等特点^[5-7],逐渐成为建筑与装修中的重要材料之一.为防止残留过多的二水石膏导致强度下降,建筑石膏常采用“宁过勿欠”的煅烧工艺^[8].这导致建筑石膏中含有可溶性无

水石膏,造成了相组成不稳定、需水量大、强度低等问题^[9].为了解决上述问题,需要对煅烧后的建筑石膏进行陈化.根据 Nekrasova 等^[10-12]的研究,陈化后的建筑石膏需水量降低、凝结时间正常、强度增加,一旦过了陈化最佳期,其性能开始劣化,且相对湿度和陈化时间会影响建筑石膏的陈化效果.另外,有研究表明建筑石膏陈化过程不仅受到三相变化的影响^[13],还受到石膏颗粒晶格畸变的影响^[14].但关于陈化过程中的微观结构变化及其对建筑石膏性能影响

收稿日期:2022-12-29;修订日期:2023-01-21

基金项目:河南省重大公益专项项目(201300311000)

第一作者:朱建平(1978—),男,山东日照人,河南理工大学教授,博士生导师,博士.E-mail: jianpingzhu@hpu.edu.cn

通讯作者:张文艳(1985—),女,河南焦作人,河南理工大学副教授,硕士生导师,博士.E-mail: zhangwy@hpu.edu.cn

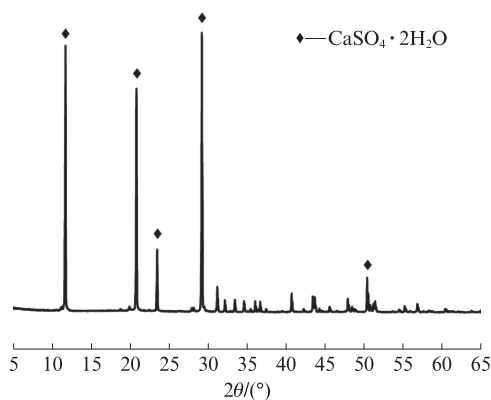
机理的研究较少,需要进一步探讨.

本文通过设置不同的陈化条件,采用万能压力试验机、X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)及氮气吸附等测试方法,研究了陈化对建筑石膏力学性能和微观结构的影响,揭示了其影响机理.

1 试验

1.1 原料

建筑石膏是产自山西某电厂的副产物脱硫(FGD)石膏,其主要成分是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,含量(质量分数,本文涉及的含量、筛余等均为质量分数)约为

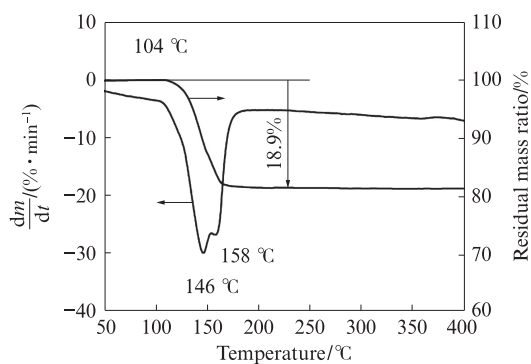


(a) XRD pattern

90.4%. 脱硫石膏的XRD图谱及热分析图见图1.

1.2 建筑石膏的制备及陈化

首先,将水洗后的脱硫石膏置于45℃的电热鼓风干燥箱内烘至恒重,随后粉磨、过180 μm筛(筛余小于10%);接着,将其随干燥箱升温至145℃,保温4 h^[15],制得β-半水石膏;然后,将煅烧后的石膏混匀后装入托盘中,并置于可程式恒温恒湿箱中陈化,固定温度为(20±2)℃,相对湿度RH分别设置为40%、60%、80%(误差不超过5%),待陈化至相应龄期*t*取出密封保存;最后,进行相应测试.相对湿度不同时,建筑石膏的陈化时间不一样,待强度下降时即停止陈化.



(b) Thermal analysis diagram

图1 脱硫石膏的XRD图谱及热分析图

Fig. 1 XRD pattern and thermal analysis diagram of FGD gypsum

1.3 测试方法

标准稠度根据GB/T 17669.4—1999《建筑石膏净浆物理性能的测定》进行测试.采用尺寸为40 mm × 40 mm × 160 mm的三联模具,按照标准稠度进行成型,在标准养护条件下养护至2 h,采用CMT-20电子式万能试验机进行力学性能测试.采用XRD对石膏粉末样品进行物相分析,靶材为Cu靶,管电压40 kV,管电流200 mA,扫描步长0.02°,测试角度5°~65°,测试速率10(°)/min.根据GB/T 36141—2018《建筑石膏相组成分析方法》中的烘箱法,由经验公式计算得到陈化前后建筑石膏的三相组成.采用TriStar II 3020型比表面积及孔径分布仪,利用氮吸附法测定不同陈化条件下脱硫石膏的内比表面积与孔隙特征.首先取0.2 g左右陈化建筑石膏粉,在45℃下干燥48 h后,对其进行测试.样品形貌采用Merlin Compact场发射SEM进行分析:先将脱硫石膏均匀分布在导电胶上,观察表面某一颗粒的形貌;接着将导电胶上的样品煅烧、冷却,立即观察导电胶表面同一颗粒的形貌变化;然后将导电胶上的样品进行陈化,待陈化至相应龄期取出;最后观察样品表面同一颗粒形貌,并用Bruker Quantax 200 XFlash能谱仪进行元素分析.此过程中样品均未进行喷金处理.

2 结果与分析

2.1 陈化对建筑石膏标准稠度需水量的影响

不同相对湿度下建筑石膏标准稠度需水量随陈化时间的变化见图2.由图2可见:随着陈化时间的延长,建筑石膏的标准稠度需水量均先减小后增大;相对湿度越大,其变化速率越快,达到最低需水量的时间越短;当RH=40%时,陈化17 d建筑石膏的标准稠度需

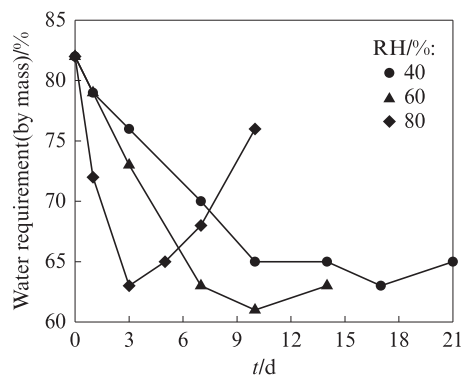


图2 不同相对湿度下建筑石膏标准稠度需水量随陈化时间的变化

Fig. 2 Variation of water requirement for normal consistency of building gypsum with aging time under different RH

水量为63%,达到最低值,比未陈化样品降低了23.2%;当 $RH=60\%$ 时,标准稠度需水量变化速率加快,陈化10 d建筑石膏的标准稠度需水量为61%,比未陈化样品降低了25.6%;当 $RH=80\%$ 时,陈化3 d建筑石膏的标准稠度需水量为63%。

2.2 陈化对建筑石膏强度的影响

不同相对湿度下建筑石膏2 h强度随陈化时间的变化见图3。由图3可见:随着陈化时间的延长,建筑石膏的2 h抗折强度和抗压强度均呈先增加后减少的趋势;相对湿度越大,强度变化速率越快,达到最大强度的陈化时间越短;当 $RH=40\%$ 时,陈化17 d建筑石膏的2 h抗折强度和抗压强度最大,比未陈化样品分别提高了37.0%、40.4%;当 $RH=60\%$ 时,2 h强度变化速率加快,陈化10 d建筑石膏的2 h抗折强度和抗压强度最大,相比未陈化样品分别增加了40.7%、44.2%;当 $RH=80\%$ 时,陈化3 d建筑石膏的2 h抗折强度和抗压强度最大,相比未陈化样品分别提高了33.3%、30.8%。由此可见,相对湿度和陈化时间均对建筑石膏的力学性能有明显影响。

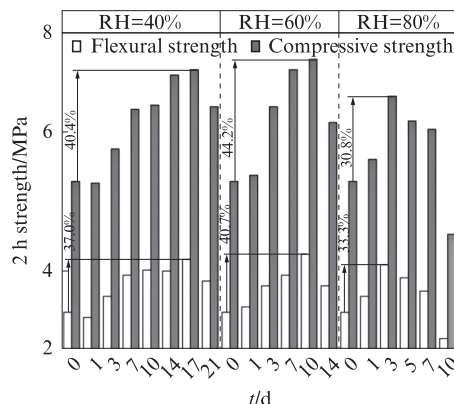


图3 不同相对湿度下建筑石膏2 h强度随陈化时间的变化
Fig. 3 Variation of 2 h strength of building gypsum with aging time under different RH

2.3 陈化对建筑石膏相组成的影响

不同相对湿度和陈化时间下建筑石膏的XRD图见图4。由图4可见:刚煅烧的建筑石膏以半水石膏(HH)的衍射峰为主,还含有少量的二水石膏(DH)和无水石膏(AIII);不同相对湿度下建筑石膏的整体峰型基本一致,以HH为主,DH为辅;随着陈化时间的延长,HH峰的强度先增加后减弱,DH峰的强度则在逐渐增强。

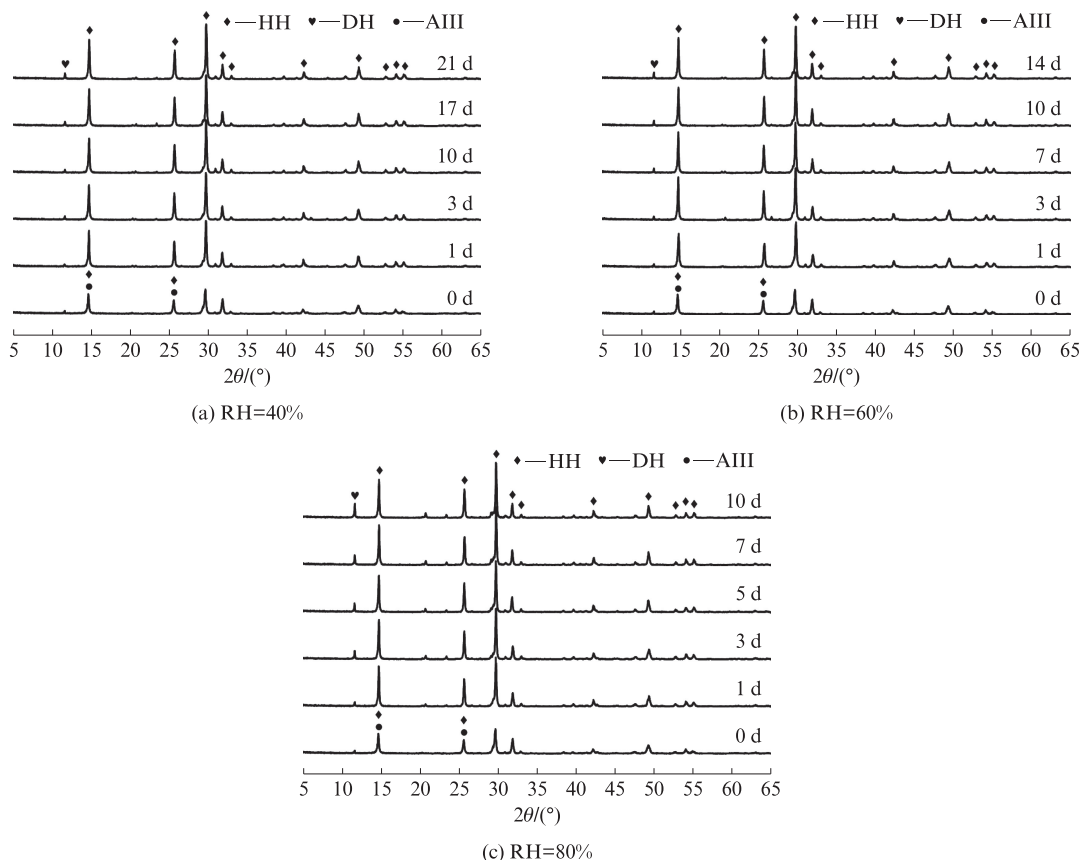


图4 不同相对湿度和陈化时间下建筑石膏的XRD图谱
Fig. 4 XRD patterns of building gypsum under different RH and aging time

对陈化前后的建筑石膏进行热分析得到其相组成,结果见图5(w_{DH} 、 w_{HH} 、 w_{AIII} 分别为建筑石膏中DH、

HH和AIII的含量)。由图5可见:不同相对湿度下陈化建筑石膏相组成的变化趋势相同;随着陈化时间的延

长,HH的含量先增加后减少,DH的含量缓慢增加,AIII的含量在1 d内降为0%,这是因为AIII晶格内含有一个0.3 nm左右的孔道^[16],遇水后可反应生成HH,导

致AIII的含量减少,HH的含量增加,同时HH又会和水反应生成部分DH,使得HH的含量减少,DH的含量增加^[17],且相对湿度越大,吸水导致的相组成变化速率越快。

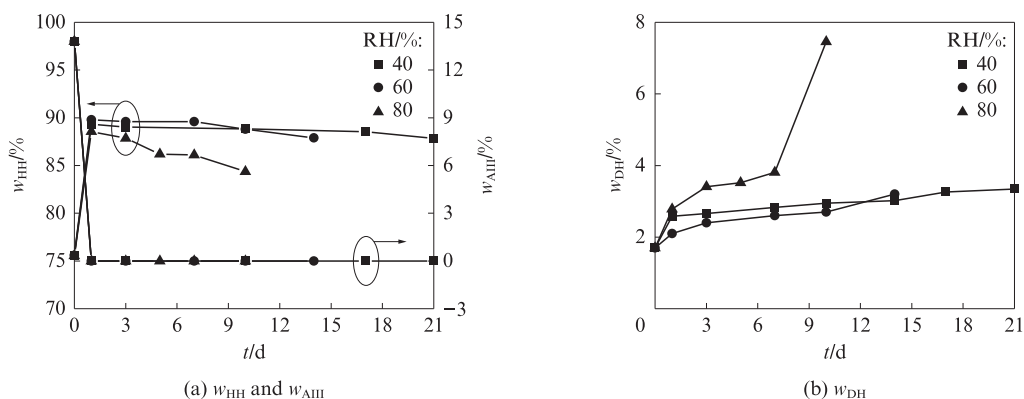


图5 不同相对湿度和陈化时间下建筑石膏的相组成
Fig. 5 Phase compositions of building gypsum aged under different RH and aging time

2.4 陈化对建筑石膏孔结构的影响

根据IUPAC^[18],把粉体材料中的孔按孔径 D 分为微孔($D < 2$ nm)、中孔($D = 2 \sim 50$ nm)、大孔($D > 50$ nm).不同相对湿度下建筑石膏累计孔体积随陈化时间的变化见图6.由图6可见,随着陈化时间的延长,建筑石膏孔体积逐渐下降,且相对湿度越大,变化趋势越明显.脱硫石膏的孔体积极小,煅烧后,脱水反应导致孔隙度大幅增加^[19],孔体积由 $0.0014 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增至 $0.0700 \text{ cm}^3/\text{g}$,说明石膏原料经煅烧后表面产生了大量微裂纹^[20].当 $\text{RH}=40\%$ 时,陈化17 d建筑石膏的孔体积降至 $0.0250 \text{ cm}^3/\text{g}$ 左右,主要减少的是大孔,中孔的减少则在陈化前期($t \leq 3$ d).当 $\text{RH}=60\%$ 时,孔体积的变化速率加快,陈化3 d建筑石膏的孔体积可以达到其 $\text{RH}=40\%$ 、 $t=10$ d时的孔体积,10 d之后建筑石膏的孔体积变化不大,陈化10 d时其孔体积在 $0.0100 \text{ cm}^3/\text{g}$ 左右.当 $\text{RH}=80\%$ 时,孔体积的变化趋势与前两种相对湿度下时相一致,其孔体积的变化速率进一步加快,陈化3 d建筑石膏的孔体积约为 $0.0100 \text{ cm}^3/\text{g}$,继续陈化建筑石膏的孔体积几乎不再变化。

不同相对湿度下建筑石膏比表面积随陈化时间的变化见图7.由图7可见,随着陈化时间的延长,建筑石膏的比表面积先减小后增加,且相对湿度越大,其变化趋势越明显.脱硫石膏结晶完整,比表面积较小,煅烧后其表面产生大量微裂纹,比表面积大幅增加,且随着陈化时间的延长,比表面积先减少后增加^[10].当 $\text{RH}=40\%$ 时,陈化17 d建筑石膏的比表面积为 $3.4251 \text{ m}^2/\text{g}$,达到最低值.当 $\text{RH}=60\%$ 时,建筑石膏比表面积的变化速率加快,陈化7 d建筑石膏的比表面积为 $2.9859 \text{ m}^2/\text{g}$,继续陈化建筑石膏比表

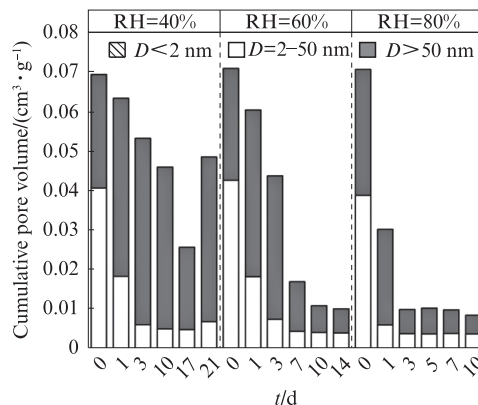


图6 不同相对湿度下建筑石膏累计孔体积随陈化时间的变化
Fig. 6 Variation of cumulative pore volume with aging time of building gypsum under different RH

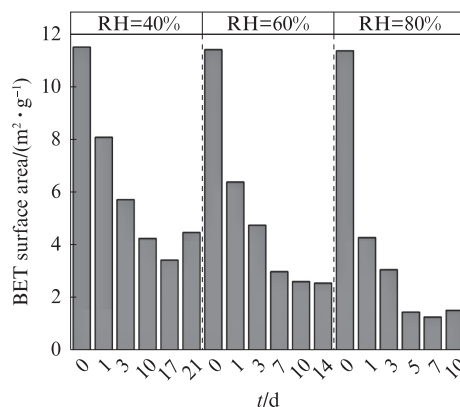


图7 不同相对湿度下建筑石膏比表面积随陈化时间的变化
Fig. 7 Variation of BET surface area of building gypsum with aging time under different RH

面积仍在减小.当 $\text{RH}=80\%$ 时,比表面积的变化速率进一步加快,陈化3 d建筑石膏的比表面积为 $3.0493 \text{ m}^2/\text{g}$,此后比表面积继续减少,陈化7 d时其比表面积达到最低值。

2.5 陈化对建筑石膏微观形貌的影响

不同相对湿度及陈化时间下建筑石膏的 SEM

图见图 8。由图 8 可见:脱硫石膏呈形状规则的菱形厚片状,表面光滑,致密程度高;煅烧后石膏的主要成

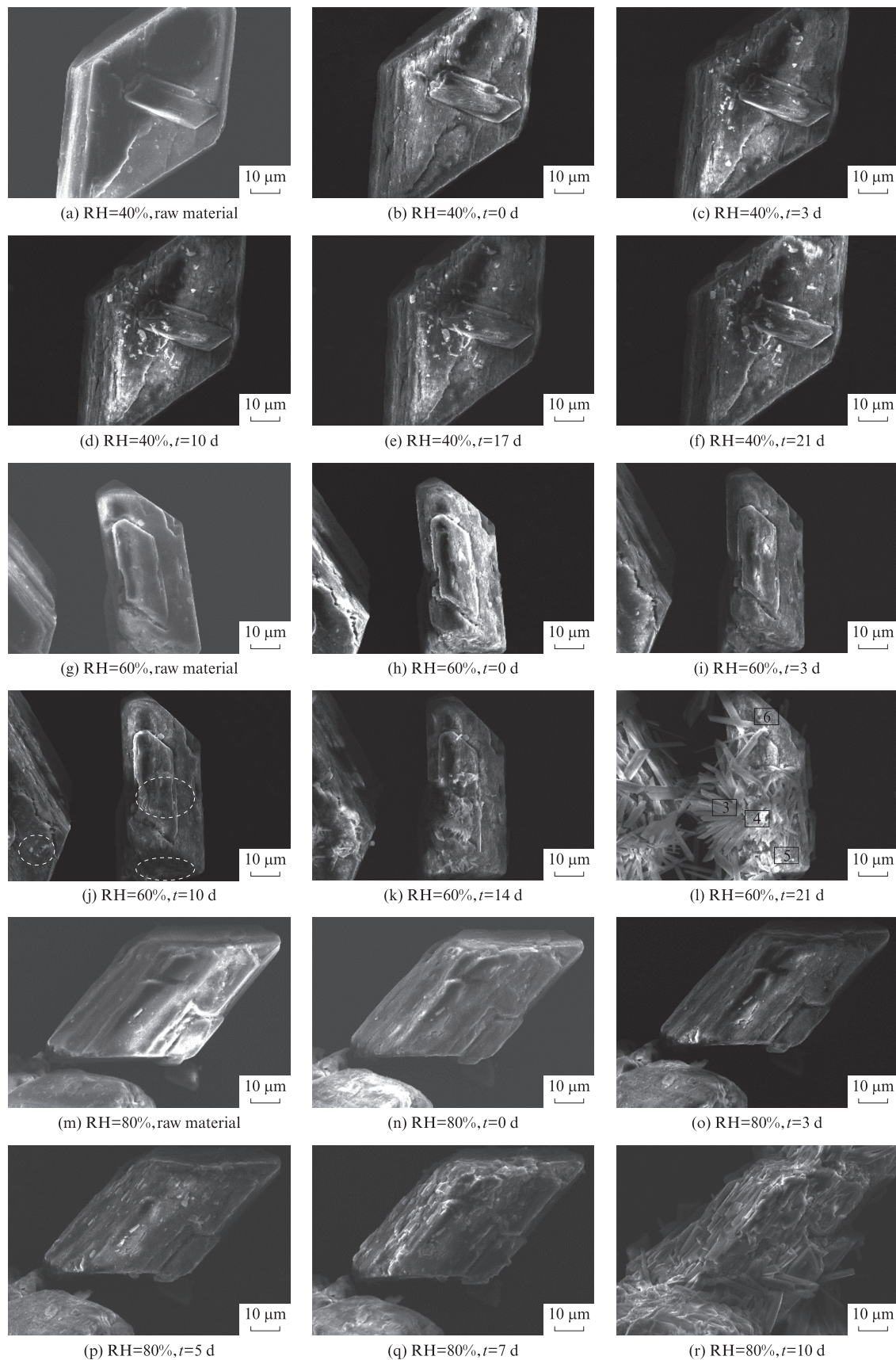


图 8 不同相对湿度及陈化时间下建筑石膏的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of building gypsum under different RH and aging time

分会因结晶水的去除而由DH转变为HH,且产生大量的孔隙和微裂纹^[21],结构疏松多孔,面凹凸不平;所有微裂纹的方向几乎相同^[22](见图8(b)、(h)、(n)).当RH=40%时,陈化3 d建筑石膏仅在表面出现一些白色晶体颗粒;继续陈化至21 d,其表面颗粒仍无明显变化.当RH=60%时,陈化至7 d时,建筑石膏表面无明显变化;继续陈化至10 d,可以明显观察到其表面出现大量细长的纤维状晶体,且主要从表面的微裂纹和底端处开始生长(见图8(j));陈化至14 d时,纤维状晶体不断长大并粗化;陈化至21 d时,晶

体生长为长柱状,结构变得致密,颗粒布满整个建筑石膏表面(见图8(i)),对其进行能谱分析(见图9),发现其表面新生长的颗粒是DH.新生成的颗粒覆盖了建筑石膏表面的微裂纹,实现了微裂纹的“自修复”,Garkavi等^[23-24]也得到相似的结果.当RH=80%时,微裂纹的愈合速率加快,陈化3 d建筑石膏的表面形貌无明显差异;陈化到5 d时,建筑石膏表面开始出现细长状晶体颗粒;继续陈化至7 d时,细长状晶体逐渐长大为长柱状晶体;陈化到10 d时,其表面裂纹完全愈合,晶体紧密排列,层层堆叠,结构致密.

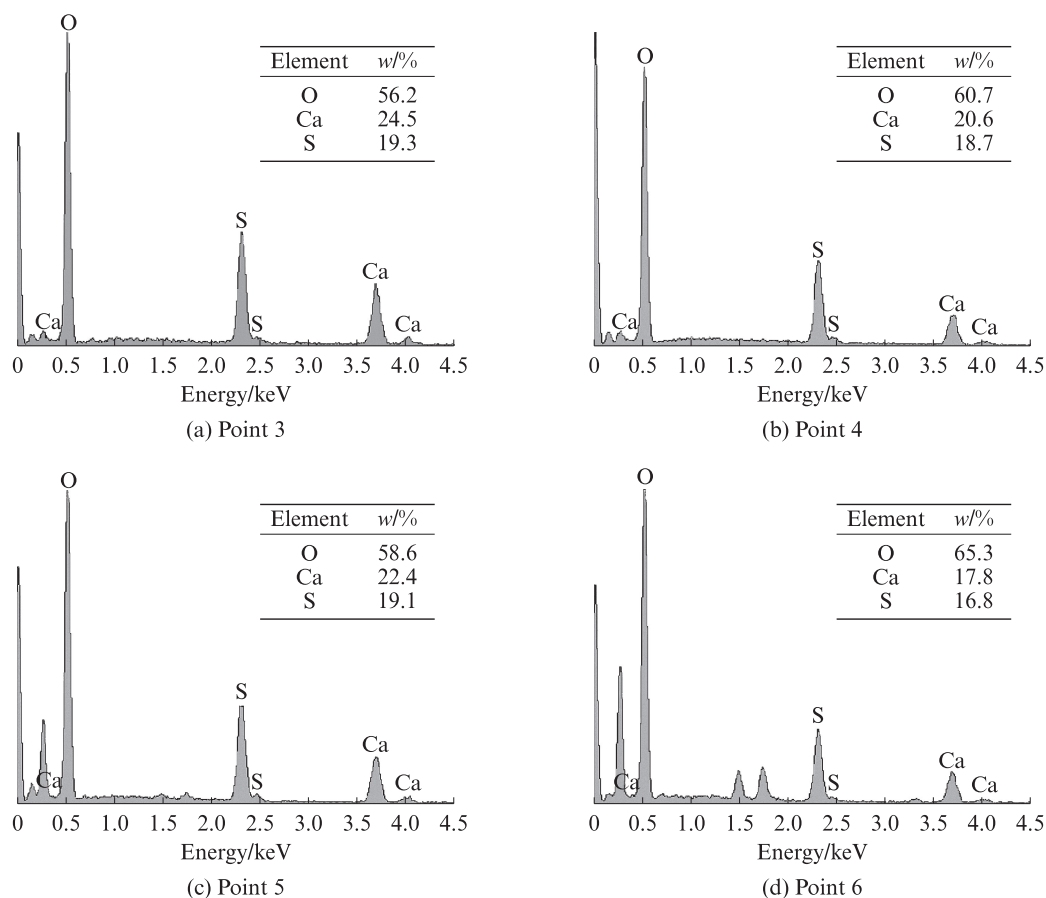


图9 RH=60%, $t=21$ d下建筑石膏的能谱

Fig. 9 EDS spectra of building gypsum under at RH=60%, $t=21$ d

建筑石膏陈化过程的示意图见图10.由图10可见,在陈化过程中,建筑石膏表面的微裂纹在不断的愈合,这是因为微裂纹和缺陷处表面活性高,在潮湿空气中容易吸水生成新的DH,使得缺陷和微裂纹愈合,晶体变得完整.建筑石膏中大量裂缝的存在,导致其内比表面积较大,需水量较大,强度较低.陈化后建筑石膏微裂纹不断愈合,孔体积减少,使其比表面积变小,需水量降低,强度增加.继续陈化,石膏表面仍与水分子反应,使表面继续结晶生成DH,比表面积增大,从而导致需水量提高^[25],强度降低,这与

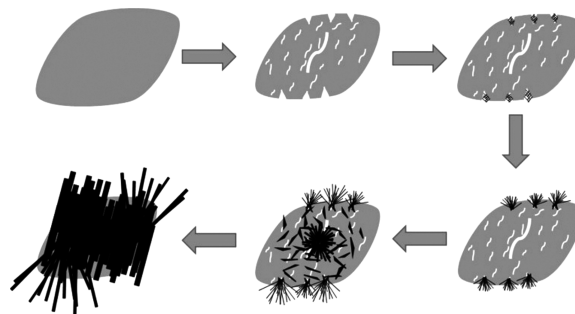


图10 建筑石膏陈化过程的示意图

Fig. 10 Schematic diagram of aging process of building gypsum

前文陈化时间对建筑石膏标准稠度及力学性能的影响一致。

3 结论

(1)随着陈化时间的延长,建筑石膏的标准稠度需水量先减少后增加,2 h强度先增加后减少;随着相对湿度的增加,脱硫建筑石膏所需的最佳陈化时间越短。

(2)在建筑石膏陈化期内,相组成会发生变化,即无水石膏吸水反应生成半水石膏,半水石膏吸水反应生成二水石膏。

(3)未经陈化的建筑石膏表面存在较多的裂纹和缺陷,孔体积较大;陈化后建筑石膏表面微裂纹处会生长出二水石膏晶体颗粒,使裂纹发生自愈合,孔体积和比表面积降低,从而降低建筑石膏标准稠度需水量,提高其强度。过了最佳陈化阶段后,建筑石膏表面继续结晶生成二水石膏,比表面积增大,从而导致标准稠度需水量增加,强度降低。

参考文献:

- [1] 曹立久, 靳焘, 邓素琴, 等. 密胺树脂强化“脱硫石膏-玻纤”的成型过程与机制[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(1):74-80.
CAO Lijiu, JIN Shou, DENG Suqin, et al. Molding process and mechanism of “desulfurized gypsum-glass fiber” reinforced with melamine resin[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(1): 74-80. (in Chinese)
- [2] 陈畅, 马奋天, 王宇斌. 定形二元石蜡对脱硫石膏基复合材料性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(7):708-714.
CHEN Chang, MA Fengtian, WANG Yubin. Effect of shape stabilized binary paraffin on properties of desulfurization gypsum-based composites[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(7):708-714. (in Chinese)
- [3] 何廷树, 亢泽千, 陈畅. 甲基硅酸钠对脱硫石膏砌块耐水性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(2):247-254.
HE Tingshu, KANG Zeqian, CHEN Chang. Influence of sodium methyl silicate on waterproof property of desulfurized gypsum block[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(2):247-254. (in Chinese)
- [4] LIU S, LIU W, JIAO F, et al. Production and resource utilization of flue gas desulfurized gypsum in China—A review [J]. Environmental Pollution, 2021, 288:117799.
- [5] 杨建森, 杨荣, 赵冰, 等. 复合助剂改性建筑石膏的性能及其水化研究[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(2):309-313.
YANG Jiansen, YANG Rong, ZHAO Bing, et al. Properties of calcined gypsum modified by composite admixture and its hydration [J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(2): 309-313. (in Chinese)
- [6] NGERNCHUKLIN P, YONGPRADERM N, BOONRUANG A, et al. Upgrading of waste gypsum for building materials[J]. Key Engineering Materials, 2018,766:211-216.
- [7] AMRANI M, TAHA Y, KCHIKACH A, et al. Phosphogypsum recycling: New horizons for a more sustainable road material application[J]. Journal of Building Engineering, 2020, 30:101267.
- [8] HAO J Y, CHENG G J, HU T, et al. Preparation of high-performance building gypsum by calcining FGD gypsum adding CaO as crystal modifier[J]. Construction and Building Materials, 2021, 306:124910.
- [9] BELAYACHI N, HOXHA D, SLAIMIA M. Impact of accelerated climatic aging on the behavior of gypsum plaster-straw material for building thermal insulation[J]. Construction and Building Materials, 2016,125:912-918.
- [10] NEKRASOVA S A, KHAMIDULINA D D. Artificial aging of gypsum binder in terms of thermodynamics[J]. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2018, 451(1):012027.
- [11] 岳文海, 向才旺. 石膏 β -变体的研究[J]. 武汉建材学院学报, 1982(3):283-296.
YUE Wenhai, XIANG Caiwang. The study on β -varied type of plaster[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1982(3): 283-296. (in Chinese)
- [12] 李逢仁. 熟石膏陈化机理的研究[J]. 武汉建材学院学报, 1982(3):297-312.
LI Fengren. The study on the mechanism of ageing of plaster of paris[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1982(3): 297-312. (in Chinese)
- [13] 司政凯, 陈晓飞, 苏向东, 等. 脱硫石膏处理工艺对建筑石膏性能的影响规律[J]. 新型建筑材料, 2015, 42(3):8-11.
SI Zhengkai, CHEN Xiaofei, SU Xiangdong, et al. The effect law of treatment process of FGD on properties of building gypsum powder[J]. New Building Materials, 2015, 42(3): 8-11. (in Chinese)
- [14] FISCHER H B, NOWAK S, HARTMANN M, et al. About the reactivity of calcium sulphate binders [J]. UPB Scientific Bulletin, Series B:Chemistry and Materials Science, 2012, 74(2):3-24.
- [15] THYMOTIE A, CHANG T P, NGUYEN H A. Improving properties of high-volume fly ash cement paste blended with β -hemihydrate from flue gas desulfurization gypsum [J]. Construction and Building Materials, 2020, 261:120494.
- [16] CHRISTENSEN A N, OLESEN M, CERENIUS Y, et al. Formation and transformation of five different phases in the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system:Crystal structure of the subhydrate $\beta\text{-CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and soluble anhydrite CaSO_4 [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(6):2124-2132.
- [17] NEKRASOVA S A, GARKAVI M S. Influence of aging conditions on the structural and mechanical properties of gypsum binder[J]. Construction Materials, 2007, 5:72-73.
- [18] ROUQUEROL J, AVNIR D, FAIRBRIDGE C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids[J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(8):1739-1758.
- [19] BRANTUT N, SCHUBNEL A, DAVID E C, et al. Dehydration-induced damage and deformation in gypsum and