

两种半水石膏形态特征的电子显微镜研究及其形成机理的探讨

牟国栋 马喆生 施倪承

(中国地质大学(北京)晶体结构与晶体化学研究室, 北京 100083)



【摘要】 用天然二水石膏单晶进行了脱水制备半水石膏的试验, 分别制备了 α 半水石膏和 β 半水石膏。对其形貌特征进行了扫描电子显微镜观察, 发现它们的形貌特征有很大的差异。结合其 X 射线衍射图谱, 分析了它们的形成机理。指出造成 β 半水石膏经可溶性硬石膏向不溶性硬石膏转变温度比 α 半水石膏高的原因是由于其结晶程度比前者差, 而结晶程度与其形成机理有关。

【关键词】 半水石膏; 形貌; 脱水机理; 结晶程度

中图法分类号: P578.7⁺2; P575.2; P575.6/文献标识码 A

0 引言

石膏是一种应用历史悠久的矿物材料, 在现代其用途更加广泛。用其煅烧制成的熟石膏广泛应用于生产建筑装饰材料制品, 占石膏用量的 90% 以上。熟石膏中的主要物相是半水石膏, 其结构特征与其工艺性能有着密切的关系, 但对它们的了解至今还不能说搞得很清楚^[1]。

1 问题的提出

可用 3 种方法由石膏制得半水石膏: 石膏在干燥环境下加热脱水, 石膏在饱和蒸汽压下加热脱水和石膏在盐溶液中加热脱水^[2]。前一种方法生成 β 半水石膏, 而后两者则形成 α 半水石膏, 工业上广泛采用前两种方法由石膏制造熟石膏, 而后一种方法

多系实验室采用。两种半水石膏在工业应用上性质差异很大, 许多学者对其水化凝结性能及相转变过程进行了大量的研究^[3~9], 但多是从胶凝材料学的角度出发, 而对造成其水化性质差异的本质研究相对较少, 有的结论也有值得商榷地方。然而从材料学的成分-工艺-结构-性能的观点出发, 造成这一性能差异的本质原因应在结构方面, 包括微观结构和宏观结构。

两种半水石膏的 X 射线衍射图谱基本上是不同的^[10], 只是 α 半水石膏的特征衍射峰要比 β 半水石膏的特征峰强得多。但两种半水石膏的差热曲线却差异较大^[1](图 1)。 α 半水石膏的差热曲线为在 200°C 左右有一个较大的吸热谷, 其系半水石膏脱水形成可溶性硬石膏; 在 230°C 左右有一个放热峰此系可溶性硬石膏向不溶性硬石膏转变, 在 1 200°C ~ 1 450°C 出现一个放热峰, 一般认为此系不溶性硬石膏向高温硬石膏转变或者系 CaSO₄ 分解所致, 具体

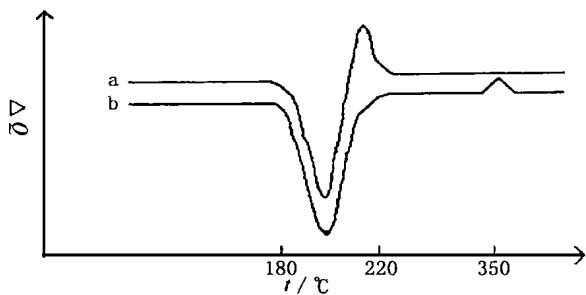


图1 半水石膏的差热曲线

a. α 半水石膏; b. β 半水石膏

Fig. 1 DTA curves of bassinites

a. for α bassinite; b. for β bassinite

属于哪一种,与加热气氛有关。在某些条件下,也可能两者皆有之; β 半水石膏的差热曲线除了 200°C , $1\ 200^{\circ}\text{C}\sim 1\ 450^{\circ}\text{C}$ 的热效应与 α 半水石膏相同外,其由可溶性硬石膏向不溶性硬石膏转变的放热峰之温度提高到 370°C 。对于这一现象有许多学者进行了试验研究:Powell D A 等人在1958年^[9]就曾经指出结晶粗大的 α 半水石膏在加热过程中向不溶性硬石膏转化的速度要比 β 半水石膏快得多,Mitsuki和Kita(1959)也报道如果研磨 α 半水石膏,就会降低其向不溶性硬石膏论的速度^[11],Bensted J(1972)也指出:当长时间研磨 α 半水石膏,其就会转变成 β 半水石膏^[1]。他们并以此推断两种半水石膏的区别仅在于它们的结晶形态或者说粒度大小的不同。粒度分析也确实表明 α 半水石膏的粒度较 β 半水石膏粗,文献^[5]报道用小角X射线衍射法测定过这两种半水石膏的粒度,结果为 α 半水石膏的平均粒度为 $940\ \text{nm}$,而 β 半水石膏的平均粒度为 $388\ \text{nm}$,前者还属微米范围,但后者已近纳米级别。那么为什么粒度小反而转化速率慢呢?或者说为什么粒度小其转化的温度反而高呢?对于这一现象迄今的文献中均未作解释。如果这一现象仅仅是由粒度的差异所造成的,它是和化学反应原理及差热分析原理相悖的^[2,3]。因为一般来说增加反应物的分散度能提高反应速度。差热分析的原理也告诉我们:物料细度的增加可以降低相应的热效应的温度,而不会提高热效应的温度^[14]。那么造成这一现象的原因应在结晶程度上,而不仅仅在粒度方面。为此笔者设计了一组试验,以考查它们二者在结晶形态方面的异同,并对其结晶程度进行了探讨。

2 试验设计

对于石膏加热脱水所发生的物相变化大多数研究者均使用的是粉末状的石膏,这不利于观察其转

变过程中所发生的物相变化及相应的形貌特征进而研究它们的结构变化及特征。因为粉末状的特料是机械破碎的产物,其外形特征与破碎方式有关,已不代表物相转变及晶体生长过程中所形成的晶体外形,也难以观察在加热脱水相变过程中的形貌变化及进行形貌对比,那么它们也就不可能全面地提供有关晶体转变过程中其结构变化的有关信息。为此笔者设计了如下试验:用天然石膏单晶作为试验样品,采用工业上常用的饱和蒸汽压下加热和干燥加热的方法分别制取 α 半水石膏和 β 半水石膏,进而考查它们在转变过程中的形态变化,以揭示造成它们特理化学性质上差异的因素。

2.1 样品特征及试验方法

石膏选自石膏矿山晶洞中生长的石膏晶簇,为无色透明晶形完整的石膏晶体。X射线衍射分析显示典型的石膏图谱,无可检测出的其他物相。晶体呈沿 $[001]$ 方向延伸的柱状,长度1厘米到数厘米不等,直径约为 $5\ \text{mm}\sim 8\ \text{mm}$, $\{010\}$ 完全解理发育。对其 (100) 和 (010) 晶面微观形貌特征分别进行了扫描电子显微镜观察(照片1)。照片1a系 (100) 晶面的SEM像,照片1b系 (010) 晶面的SEM像,从照片1可见其晶面连续完整光滑无缺陷,从 (100) 晶面上可见到密集平直连续的解理缝。对上述单晶样品分别进行制备 α 半水石膏和 β 半水石膏的试验。试验条件根据文献^[1]确定。 α 半水石膏在小型蒸压釜中进行,试验条件为压力 $0.13\ \text{MPa}$,加热温度 125°C ,蒸压时间4h; β 半水石膏在箱式硅碳棒炉中进行,试验条件为大气环境,加热温度 135°C ,恒温时间4h。用上述两种方法加热处理的样品除略为收缩外其宏观外形特征基本没有变化,但颜色光泽特征发生了很大的变化。对其分别作了XRD分析,其谱线特征和典型的 α 半水石膏和 β 半水石膏相同,没有可检测出的石膏以及其他脱水相的谱线,说明石膏已完全转变成了半水石膏。

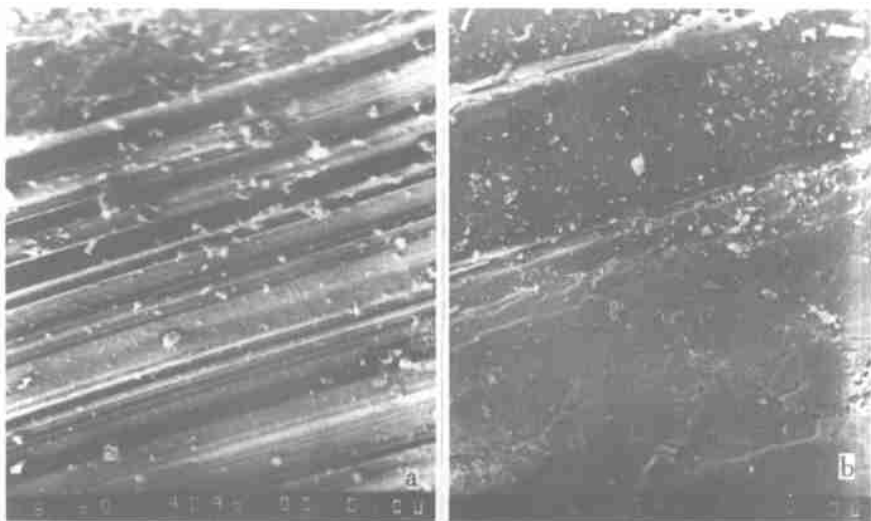
2.2 蒸压法制取的 α 半水石膏的SEM图象特征

经蒸压处理后样品的宏观特征为浅灰白色,弱丝绸光泽,较脆,具有一定的弹性。其SEM图像见照片2。从此可见,原来完整粗大的石膏单晶体已变成沿原晶体 $[001]$ 方向延伸的束状多晶体。晶体成针柱状和纤维状,自形程度较高(照片2a)。有的自形晶内部保存有浑圆状的小孔洞,自形晶体之间可见到多孔的海绵状结构特征(照片2b)。在高倍镜下作进一步的观察(照片2c),发现在针柱状的半水石膏单体内部可见到规则排列的雁行状裂纹和愈合生长后所留下的缝合生长纹,同时可见到针柱状半水石

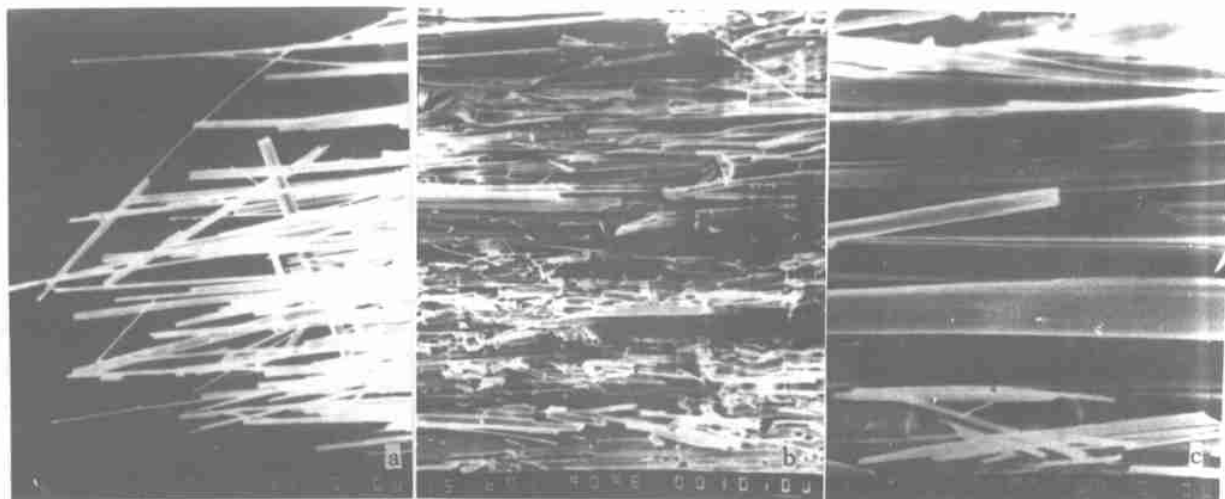
膏端部完整的棱锥体。

2.3 干燥加热法制取的 β 半水石膏的SEM特征

干燥加热法处理后试样的宏观特征为灰白色,其色调比蒸压法处理的样品略深,非常酥松,用手轻轻一搓即成粉末,光泽黯淡。其SEM图象见照片3。照片3a系原矿物(100)晶面变化后的图象,从照片3可见,原来平整光滑的晶面已变得非常粗糙,原来密集平直连续的(010)解理缝已变得难以见及,留下来的沿原解理缝方向断续分布的不规则凸起和凹槽,在沿解理缝方向可见到由于脱水收



照片1 石膏的扫描电子显微镜图象
a·(100)晶面; b·(010)晶面
Photo 1 SEM images for gypsum
a·for (100) facet; b·for (010) facet



照片2 α 半水石膏的扫描电子显微镜图象
Photo 2 SEM images for α hassinite

缩所形成的裂纹以及大致平行原解理缝方向的波状微层。在这些断续分布的不规则凸起和凹槽中,可见到一些近于圆形的孔洞;照片3b系原矿物(010)面变化后的图像,从中可见原平整光滑完整的晶面变成了不规则的撕裂片状,片的大小约为5 μm 左右,其间布满了裂隙。这些撕裂片极不平整,其中分布有轴向大致相同的密集的小褶皱。在观察此位置的图象时,放电现象非常非常严重(从照片上的放电条纹可见一斑)也进一步说明经干热处理的样品非常疏松。

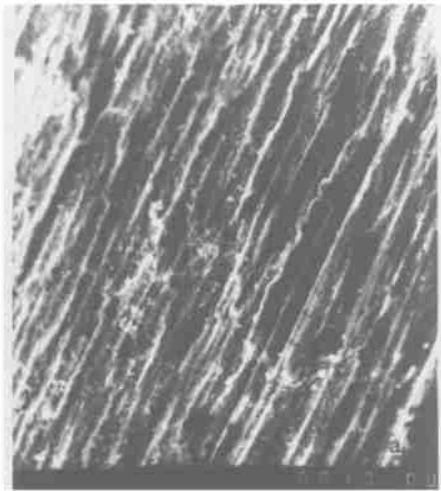
3 结果分析

以上这些特征说明,在蒸压条件下石膏脱水形

成半水石膏的过程为首先脱水并发生一定程度的收缩,从而在晶体内部形成由于不均匀收缩所形成的裂纹。然后再发生局部溶解和再结晶作用。针柱状晶体中所保留的雁行状排列的裂隙和浑圆状的孔洞就是这一变化最直接的证据。前者系直接收缩所致,后者为原生收缩裂隙在后期晶体生长过程中的残留;溶解-沉淀结晶作用最直接的证据就是溶解残余结构和自形程度相对较高的针柱状和纤维状晶体形态,以及规则的几何多面体外形,而从保留于晶体的孔洞及收缩裂纹和生长缝合线分析,可能是先期直接脱水形成的细小半水石膏晶核,在后期变化过程中,由于其有较大的比表面积,表面自由能很高,所以发生部分溶解,离子态的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 经过迁移后,再以溶解残留的细小半水石膏晶核为基础,进一

步生长长大;在饱和蒸汽压的条件下,试样中含有较多的水分,可以形成局部的液相,从而为离子的迁移创造了良好的条件,所以无论从晶体外形上还是其

内部的原子排列上都能形成结晶比较完善的晶体,因此用蒸压法由石膏生产的半水石膏是一种结晶比较完善的半水石膏。



照片3 β 半水石膏的扫描电镜图象
a. 原矿物的(100)面; b. 原矿物的(010)面

Photo 3 SEM images for β hemihydrate
a. surface parallel to (100) of the gypsum; b. surface parallel to (010) of the gypsum

和蒸压法不同,在干燥加热法由石膏制备半水石膏的过程中是没有液相形成的,其转变过程是通过二水石膏中水分的直接逸出和收缩变形来实现的,在原矿物(010)面上所形成的沿解理缝方向分布的凸起和凹槽及平行解理缝分布的裂纹系平行(010)各层脱水过程中所造成的不均匀收缩所致,其中分布的圆形小孔洞系水分逸出时的通道。石膏的晶体结构和半水石膏的晶体结构是不一样的。由于水分的逸出,其晶体结构要发生变化。由于这种变化是在基本固态下发生的,所以其结构的变化不可能通过重结晶来实现,而只能通过原来晶体结构组成原子的局部位移来实现的,由于是在基本固态下的结构调整,这种调整的范围是有限的,所以用此种方法所形成的半水石膏晶体要比蒸压法形成的半水石膏小,也绝对不可能形成自形晶;而且在调整过程中,不同原子的大小不同,性质各异,其位移活化能也是不同的,所以这种调整实现的程度也不同;其次,在结构调整过程中,不同位置原子或原子团在实现向新结构转化的调整过程中,其调整的方式和位移量一般来说也是不同的,这样就造成了在一定实验条件下结构调整的不完整性,所以说干燥加热方法所制备的半水石膏结晶粒度要比蒸压法制备的小,并含有较多的结构缺陷。结构化学已证明物相中含结构缺陷愈多其愈不稳定,化学活性愈高。这就是造成 β 半水石膏和 α 半水石膏相比较水化速度快、水化热高需水量大等性能差异的本质原因。在这方

面,结构缺陷的原因要比粒度的原因更重要。

如前所述,目前人们对两种半水石膏的物相鉴定多根据XRD和DTA,用结构缺陷理论很容易对它们的差异作出完满的解释:两种半水石膏衍射曲线的相似性说明它们的基本结构是相同的,衍射峰强弱及峰形的差异说明 α 半水石膏的结晶程度比 β 半水石膏高。热分析方法实际上是测定物质变化过程中的能量变化,物质结晶程度的不同,其内能不同,在热分析过程中所产生的热效应的大小及温度不同,由于 β 半水石膏的晶体内部有较多的结构缺陷,所以它在加热过程中经过可溶性石膏向不溶性石膏转化时所需要的热供给就大,从而造成其转化温度高。至于前人试验得出的结论认为长时间研磨可使 α 半水石膏转变为 β 半水石膏的结论也是正确的,但他们对它的解释则是错误的:他们认为两种半水石膏的差异是粒度,由于研磨使 α 半水石膏的粒度变细,从而变成了 β 半水石膏。其实从两种半水石膏的粒度数据可以看出,它们已在 $1\ \mu\text{m}$ 以下,这个粒度已远远超出了一般机械粉碎所能达到的极限(目前比较公认的、试验业已证明的机械粉碎所能达到的极限为 $3\ \mu\text{m}$,最细不会超过 $1\ \mu\text{m}$),所以长时间的研磨并不会像研究者所指出的那样由于粒度变细了从而形成 β 半水石膏,而是由于长时间的研磨造成了 α 半水石膏晶体结构在一定程度上遭到了破坏,形成了一种有缺陷的晶体结构。这一事实已得到X射线粉末衍射的证实:在制备粉末衍射样时,如果

过度地研磨,由于晶体结构的不同程度破坏,会造成衍射峰的宽化、强度的降低甚至到某些衍射峰消失。尤其对一些层状矿物和含水的矿物表现得特别明显。其实以前的研究者在鉴定这一变化时所使用的仪器设备就是衍射仪和电子显微镜。至于说到研磨后形貌的变化那也是显而易见的,由于研磨过程中物料遭研磨介质的挤压碰撞以及物料颗粒之间的相互摩擦,自形的 α 半水石膏颗粒最终会变成他形的颗粒以及其他圆滑轮廓的颗粒,而这正是人们对两种半水石膏在形貌上所形成的共识。以上认识仅为初步成果,进一步研究正在进行之中。

4 结论

4.1 两种半水石膏的电子显微镜形貌特征明显不

同, α 半水石膏为自形的针柱状和纤维状, β 半水石膏则为他形的片状或等轴状。

4.2 两种半水石膏形貌特征的差异与石膏的脱水形成半水石膏的物理化学过程有关:在饱和蒸汽压下脱水,溶解重结晶形成半水石膏;在干燥条件下脱水,石膏部分水的直接逸出和结构的调整形成半水石膏。

4.3 由于形成机理不同,两种半水石膏的结晶程度差异很大。

4.4 造成 β 半水石膏经可溶性硬石膏向不溶性硬石膏转化温度比 α 半水石膏高盖两者结晶程度的差异,而非其晶粒度的不同所致。

4.5 以上对两种半水石膏结晶程度上的差异之分析是初步的,进一步的晶体结构研究正在进行中。

参考文献

- 1 法国石膏工业协会·石膏物理-化学生产-应用[M]·杨得山译·北京:中国建筑工业出版社,1987.87~152.
- 2 Powell D A·Transformation of the α and β Forms of Calcium Sulphate Hemihydrate to Insoluble Anhydrite [J]·*Nature*, 1958, 182:792.
- 3 石膏脱水相及其水化的研究[J]·*硅酸盐学报*, 1983, 11(4):414~421.
- 4 陈雯浩,许积智,薛滔菁·石膏脱水相的凝结硬化性能[J]·*硅酸盐学报*, 1986, 14(1):118~122.
- 5 袁润章·*胶凝材料学*[M]·武汉:工业大学出版社,1996.1~32.
- 6 Powll D A·Calcium sulphate hemihydrate prepared in sodium chloride solution[J]·*Australian Journal of Chemistry*, 1962, 15:868~874.
- 7 McConnell D C, Astill D M, Hall P L·The pressure dependence of the dehydration of gypsum to bassanite[J]·*Mineralogical Magazine*, 1987, 51:453~457.
- 8 Abrie W, Reisdorf K, Pannetier J·Dehydration reaction of gypsum:A neutron study and X-ray diffraction study[J]·*Journal of Solid State Chemistry*, 1990, 85:23~30.
- 9 Powell D A·Transformation of the α and β forms of calcium sulphate hemihydrate to insoluble anhydrite[J]·*Nature*, 1958, 182~792.
- 10 Weiser H B, Milligan W O·The mechanism of the dehydration of calcium sulphate hemihydrate. II·Observations with large crystals[J]·*Journal of American Chemical Society*, 1973, 59.
- 11 Mitsuki C, Kita M·Transition of calcium sulphate hemihydrate to insoluble anhydrite[J]·*Nature*, 1959, 184:1481.
- 12 牟国栋,王晓刚,贺丽等·纳米科学技术的发展和纳米材料的特性[J]·*西安矿业学院学报*, 1998, 18(4):332~335, 336.
- 13 Amy A Gribb, Jillian F Banfield·Particle size effect on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2 [J]·*American Mineralogist*, 1999, 82(7~8):717~728.
- 14 黄伯龄·*矿物差热分析鉴定手册*[M]·北京:科学出版社,1987.1~17, 188~189, 422~441.

MORPHOLOGICAL INVESTIGATIONS OF THE BASSINITES BY ELECTRONIC MICROSCOPE AND THEIR FORMATION MECHANISM ANALYSIS

MOU Guo-dong MA Zhe-sheng SHI Ni-cheng
(Research Section of Crystal Structure and Crystal Chemistry, China)
University of Geosciences, Beijing 100083

Abstract Dehydration experiments were carried out to prepare bassinite from well-crystallized natural gypsum. With the different techniques, α bassinite and β bassinite were prepared from gypsum respectively. Electronic microscopic observation clearly shows that the two bassinites are very different from each other in morphology. As a result of the study, combined with XRD patterns, their formation mechanisms are analyzed. It is concluded that it is the difference of β bassinite from α bassinite in crystallinity that causes a higher transformation temperature of β bassinite to insoluble anhydrite through soluble anhydrite than that of α bassinite.

Key words bassinite; morphology; dehydration mechanism; crystallinity

ISSN 1001-6872(2000)03-0009-13; CODEN:KUYAE2

Synopsis of the first author Mou Guodong, male, 40 years old. A Doctor of Mineralogy and Materials Science with China University of Geosciences. Now he is engaged in nano-mineralogy, processing and Utilization for Nonmetallic materials.