文章编号：1674－2869(2026)02－0159－08

机械力-化学作用协同诱导无水石膏晶格畸变及性能研究

徐梦婷[1]，申海蔚[1]，刘芯琪[1]，蒋　灿[1]，钱　曦[2]，吴艳光*[1]
1. 武汉工程大学材料科学与工程学院，湖北 武汉 430205；
2. 湖北美圣雅恒新材料科技有限公司，湖北 黄冈 438204

摘　要：无水石膏(CSA)作为一种资源丰富的固体废弃物，在工程建筑、家居装修及石膏砌块等领域具有广阔的应用前景，但其早期抗压强度发展缓慢及耐水性较差限制了其实际应用。通过机械力球磨及掺入硫酸钠、硫酸铝与生石灰化合物协同激发的方式对CSA进行改性，成功制备CSA基复合胶凝材料。利用扫描电子显微镜和X射线衍射表征CSA基复合胶凝材料的微观形貌及物相组成。研究表明：改性后CSA基胶凝材料的晶体形貌由原先破碎的块状转变为规整的短柱状结构。同时，其1 d与28 d抗压强度最高分别可达10.51、21.09 MPa，28 d软化系数达到0.88。机械力球磨与化学作用协同可有效诱导CSA发生晶格畸变，进而促进其水化进程，显著增强抗压强度并改善其耐水性能。

关键词：无水石膏；机械力球磨；抗压强度；耐水性
中图分类号：TQ177.3　　**文献标志码**：A　　**DOI**：10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202511003

Mechano-chemically induced lattice distortion in calcium sulfate anhydrite for property enhancement

XU Mengting[1]，*SHEN Haiwei*[1]，*LIU Xinqi*[1]，*JIANG Can*[1]，*QIAN Xi*[2]，*WU Yanguang*[*1]
1. School of Materials Science and Engineering，Wuhan Institute of Technology，Wuhan 430205，China；
2. Hubei Meisheng Yaheng New Materials Technology，Huanggang 438204，China

Abstract：Calcium sulfate anhydrite（CSA），an abundant solid waste，holds great promise for applications in construction，interior decoration，and gypsum block manufacturing. However，its practical application is hindered by its slow development of early compressive strength and poor water resistance. In this study，CSA was modified via mechanical ball milling combined with chemical activation using sodium sulfate，aluminum sulfate，and quicklime，successfully producing a CSA-based composite cementitious material. The microstructure and phase composition of the resulting material were characterized by scanning electron microscopy（SEM）and X-ray diffraction（XRD）. Results showed that the modified CSA-based cementitious material exhibited a morphological transformation from irregular fragmented particles to well-defined short prismatic crystals. Consequently，its compressive strengths at 1 d and 28 d reached 10.51 MPa and 21.09 MPa，respectively，and its 28 d softening coefficient attained 0.88. The synergy of mechanical ball milling and chemical activation effectively induces lattice distortion in CSA，which accelerates its hydration process，thereby significantly enhancing its compressive strength and improving its water resistance.

Keywords：calcium sulfate anhydrite；mechanical ball milling；compressive strength；water resistance

收稿日期：2025-11-05
基金项目：武汉工程大学研究生教育创新基金（CX2024331）
作者简介：徐梦婷，硕士研究生。Email：1095834728@qq.com
***通信作者**：吴艳光，博士，副教授。Email：wygddxyz@163.com
引文格式：徐梦婷，申海蔚，刘芯琪，等. 机械力-化学作用协同诱导无水石膏晶格畸变及性能研究[J]. 武汉工程大学学报，2026，48(2)：159－166.

石膏作为一种历史悠久的胶凝材料[1]，被广泛应用于非承重墙体建筑材料、装饰装潢、石膏砌块[2]、化学、医疗和农业等多个领域[3-4]；石膏资源主要划分为两大类：天然石膏与工业副产石膏。其中，工业副产石膏主要包括脱硫石膏和磷石膏，脱硫石膏来源于燃煤电厂脱硫过程，因其纯度较高、杂质较少，展现出较大的应用潜力[5]；而磷石膏是磷化工企业磷酸和磷肥生产过程中产生的一种工业废弃物[6]。据统计，全球磷石膏库存约为60亿t[7]，引发了严重的环境污染和健康风险等问题[8]。

无水石膏（calcium sulfate anhydrite，CSA）因其活性低[9]、在水中溶解度低[10]、水化与硬化过程极为缓慢，严重制约了其资源化利用[11]。许多学者对CSA的改性已开展了相关研究。陈吉春等[12]指出，在硬石膏粉磨过程中复合引入助磨剂与硫酸盐激发剂，能够有效改善其溶解特性并提高早期力学强度。顿磊等[13]围绕激发剂种类与掺量对CSA活性影响的研究表明，在硫酸盐类激发剂中，硫酸钠的激发效果较优，其最佳质量分数为1%；同时指出，采用适当配比的复合激发剂亦可实现对CSA活性的高效激发。马保国等[14]发现采用复合激发方式能够同时提高CSA的水化速率和早期抗压强度，表明多种改性措施协同作用可更有效地激发其胶凝活性。董万强等[15]发现采用氧化钙等碱性物质不仅可以中和磷石膏的酸性，还可固化石膏中的可溶态污染物。

本研究采用机械力球磨法对CSA进行活化改性，并掺入复合激发剂进行激发，制备CSA基复合胶凝材料，期望提升其水化活性、力学性能和耐水性。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

主要试剂：无水硫酸钠（Na_2SO_4）与十八水合硫酸铝 $Al_2(SO_4)_3·18H_2O$）（分析纯，国药集团化学试剂有限公司）；CSA（湖北宜化集团），其成分如表1所示。

表1 CSA的化学成分

Table 1 Chemical composition of CSA %

$\omega(SO_3)$	$\omega(CaO)$	$\omega(MgO)$	$\omega(SiO_2)$	$\omega(Fe_2O_3)$	$\omega(TiO_2)$	$\omega(Al_2O_3)$
52.500	39.860	0.980	0.620	0.012	0.006	0.005

主要仪器：行星式球磨机（长沙天创科技有限公司）、机械搅拌器（南通迈威达工具有限公司）、扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）（日本电子，JEOL JSM-5510LV）、X射线衍射仪（X-ray diffractometer，XRD）（德国Bruker公司，D8 Focus）。

1.2 实验方法

1.2.1 CSA基复合胶凝材料的制备 按设计要求准确称取CSA粉末及不同盐激发剂，将其加入球磨机内进行球磨处理，之后取出置于机械搅拌器内，同时加入去离子水，充分搅拌成均匀浆体后将其倒入30 mm×30 mm×30 mm的模具中。于室温下密封养护6 h后脱模，继续室温养护至规定龄期，制得CSA基复合胶凝材料样品，具体制备工艺见图1。

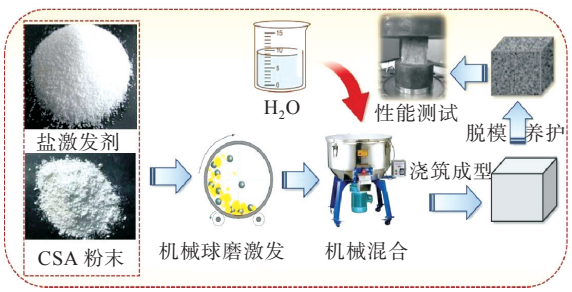


图1 CSA基复合胶凝材料的制备工艺

Fig. 1 Preparation process of CSA-based composite cementitious material

1.2.2 宏观性能测试方法

（1）力学性能测试：根据《建筑石膏 力学性能的测定》（GB/T 17669.3—1999）进行。按工艺要求制得试样后，采用万能材料试验机测定抗压强度。

（2）凝固时间测试：参考《建筑石膏》（GB/T 9776—2022）进行。柱状模具成型试件，用维卡仪的试针下沉至模具底部的距离作为判断依据确定初凝时间。翻转试件，用维卡仪的环形附件测试试件表面是否能留下痕迹作为判断依据确定终凝时间。

（3）水化率测定：取精确称量的CSA粉末，采用水膏比（去离子水与CSA粉末质量比）为1∶1的加水拌合，水化至一定时间后用无水乙醇终止水化，45~50 ℃真空干燥至恒重，然后准确称量烘干后的质量，根据式（1）计算水化率。

$$h = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \tag{1}$$

式（1）中：h为水化率；m_0为试样在烘干前的初始质量；m_1为试样烘干后的质量。

（4）软化系数的测定：软化系数是评价材料耐水能力的性能指标，其数值越大，表明材料的耐水性能越好。测试过程为：将试块放入水中浸泡24 h，测定其干燥状态下的抗压强度$R_{干}$，再测定其吸水饱和后的抗压强度$R_{饱}$。试块吸水后的抗压强度与干燥状态下的抗压强度的比值称为软化系数，计算公式见式（2）：

$$K=\frac{R_{饱}}{R_{干}} \tag{2}$$

式（2）中：K为试块软化系数；$R_{饱}$为试块吸水饱和状态下的抗压强度，MPa；$R_{干}$为试块干燥状态下的抗压强度，MPa。

2　结果与讨论

2.1　球料比对CSA基胶凝材料性能的影响

球料比即研磨球的总质量与被研磨物料的质量比，对最终产品的微观结构、物理化学性质以及整体性能都有着直接的影响[16]。探究在水灰比固定为0.4的条件下，不同球料比对CSA基胶凝材料抗压强度及初/终凝时间的影响规律，试验结果如图2所示。

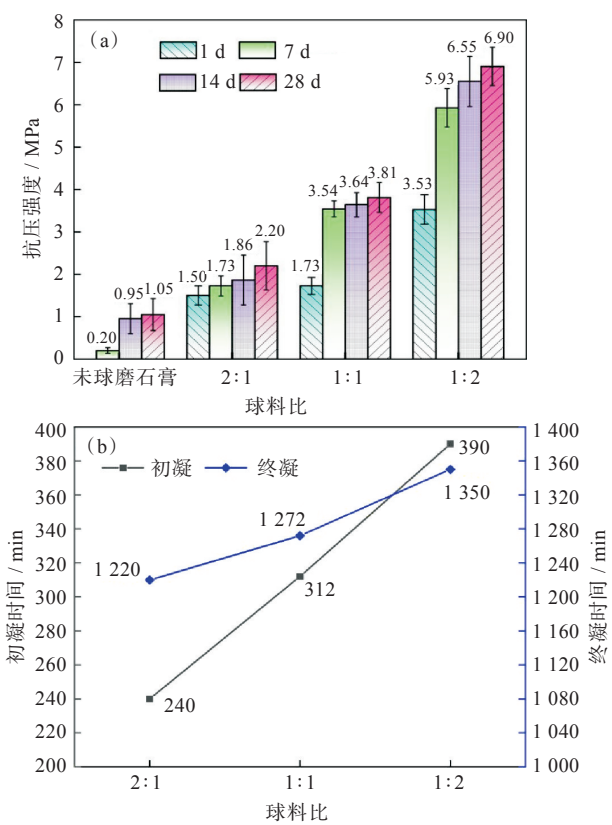


图2　不同球料比时CSA基胶凝材料的抗压强度（a）与初/终凝时间（b）

Fig. 2　Compressive strength (a) and initial/final setting times (b) of CSA-based cementitious materials with different ball-to- different powder ratios

根据图2（a）可知，未球磨时，CSA基材料在养护1 d后仍未观察到明显的固化迹象，且固化后28 d抗压强度只有1.05 MPa，表现出显著的水化延迟。而球磨后，试样抗压强度显著提升。其中，在球料比为1∶2时，试样的抗压强度最高，14 d和28 d最高抗压强度分别可达6.55 MPa和6.90 MPa，显著高于其他球料比试样。其原因可能是当球料比例不合适时，研磨球与物料之间的相对运动减少，即在有限的研磨空间内，可能会导致研磨效率下降，对CSA晶体的诱导畸变作用减弱，物理激发效果降低。此外，图2（b）显示，球料比由2∶1降至1∶2时，初凝时间由240 min延长至390 min，终凝时间则由1 220 min增至1 350 min。即CSA浆体的固化时间随球料比的降低不断增加，这种凝结延迟的主要原因是球料比为1∶2时，CSA晶体粒径较小，比表面积大，表面自由能高，颗粒更容易团聚，与水接触润湿的速度更慢，二水石膏（$CaSO_4·2H_2O$）的成核与结晶进程延缓，进而增加了初凝和终凝时间。因此，本研究选取1∶2为最优球料比。

2.2　球磨时间对CSA基胶凝材料性能的影响

探究在水灰比为0.4、球料比为1∶2的条件下，球磨时间对CSA抗压强度及水化率的影响规律，试验结果如图3所示，球磨后的粉末图如图4所示。

由图3（a）可知，当球磨时间分别为30、45和60 min时，试样28 d的抗压强度分别可达5.67、6.90和4.10 MPa，球磨30 min和60 min的试样的抗压强度均显著低于球磨45 min的试样。该现象归因于随着球磨时间的增加，研磨球体对CSA的机械撞击次数增加，导致其晶体粒径更小，从而增加了其比表面积，加速了水化反应动力学过程，促进了$CaSO_4·2H_2O$的成核与晶体生长，最终实现力学性能的持续提升。但球磨时间过长，CSA晶粒过细，比表面积大幅度增加，颗粒间的团聚现象更明显[图4（c）]，对其后期与水的固化反应产生不利影响，进而不利于其力学性能的进一步提高。综合考量球磨时间对CSA体系的多重调控作用，包括对水化进程的促进以及对力学性能演化的影响，选取球磨45 min的样品进行水化率专项分析，结果如图3（b）所示，球磨45 min的试样表现出显著的水化活性。因而后期研究均选取研磨时间为45 min。

2.3　球磨与外加激发剂对CSA基胶凝材料性能的影响

2.3.1　*球磨＋无水硫酸钠*　为探究球磨无水石膏粉体协同添加不同质量分数的Na_2SO_4对CSA性

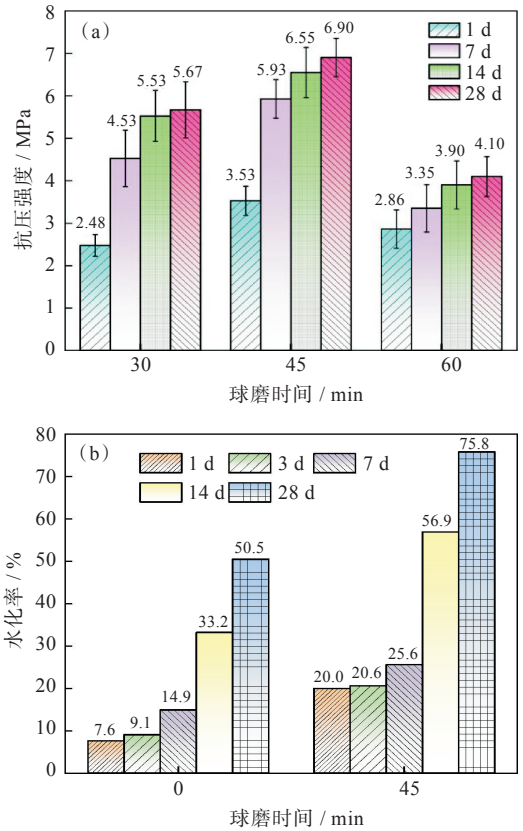


图3 CSA的抗压强度(a)和水化率(b)

Fig. 3 Compressive strength (a) and degree of hydration(b) of CSA

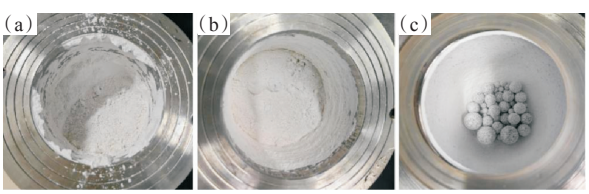


图4 不同球磨时间的CSA的外观:(a) 30 min,(b) 45 min,(c) 60 min

Fig. 4 Appearance of CSA after different ball milling durations:(a) 30 min,(b) 45 min,(c) 60 min

能的调控机制,系统考察了Na_2SO_4的质量分数变化对其力学性能与耐水性能的影响规律。图5分别给出了在水灰比为0.4、球料比为1∶2、球磨时间为45 min条件下,不同Na_2SO_4的质量分数下CSA基胶凝材料的抗压强度及7 d软化系数演变特征。

图5显示,Na_2SO_4的质量分数为0.5%时,材料的7 d和28 d抗压强度达到峰值,分别为14.65 MPa和16.34 MPa;继续增加Na_2SO_4掺量,强度则略有下降。而球磨45 min的CSA的28 d抗压强度仅6.90 MPa。由此可见,添加Na_2SO_4协同球磨作用对CSA产生了显著的激发效果,与未添加Na_2SO_4相比,各试样的抗压强度均有不同程度的提高。同时,Na_2SO_4质量分数为0.5%时,材料的抗压强度最优,其软化系数也同步达到最大值0.78。

经分析可知:(1)$CaSO_4·2H_2O$在常温常压下处于热力学稳定态,Na_2SO_4的引入通过调节局部化学环境的离子浓度,打破原CSA溶液的离子平衡,进一步推动反应向生成二水合物的方向进行。(2)当Na_2SO_4质量分数过高时,在水中解离出的Na^+和SO_4^{2-}会显著提高体系的离子浓度,使更多的水分子被强烈地吸附并束缚在Na^+和SO_4^{2-}的水合层中,导致溶液中“自由水”的比例下降,而$CaSO_4·2H_2O$的生成需依托大量自由水分子参与晶体结构的构建,自由水的减少,增大了$CaSO_4·2H_2O$结晶的动力学阻力,使其离子难以迁移和排列成规整的晶体[17]。

2.3.2 *球磨+硫酸铝* 为探究球磨无水石膏粉体协同不同质量分数$Al_2(SO_4)_3$对CSA基胶凝材料性能的调控作用,系统考察了$Al_2(SO_4)_3$掺量变化对其力学性能与耐水性能的影响规律。图6给出了在水灰比为0.4、球料比为1∶2、球磨时间为

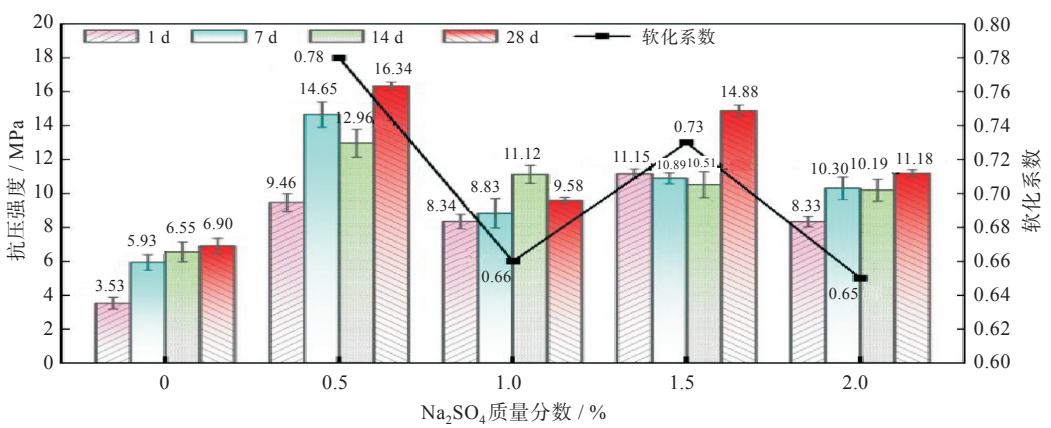


图5 添加不同质量分数的Na_2SO_4的CSA基胶凝材料的抗压强度和7 d软化系数

Fig. 5 Compressive strength and 7-day softening coefficient of CSA-based composite cementitious material incorporating Na_2SO_4 at different mass fractions

45 min条件下，掺加不同质量分数$Al_2(SO_4)_3$的CSA基胶凝材料的抗压强度及软化系数演变特征。

图6(a)表明，与未添加激发剂的样品相比，掺入$Al_2(SO_4)_3$后CSA的14 d抗压强度由6.55 MPa增长到8.12 MPa，由此可见，$Al_2(SO_4)_3$的加入对CSA具有显著激发效果，这归因于$Al_2(SO_4)_3$溶解后释放的Al^{3+}和SO_4^{2-}离子可显著提高体系的离子强度，通过同离子效应抑制CSA的溶解，同时促进$CaSO_4·2H_2O$的析出；Al^{3+}中和石膏颗粒表面电荷，降低能垒，促进水分子吸附；Al^{3+}与SO_4^{2-}形成的络合物作为桥梁，加速石膏晶体成核与生长。结合图6(b)可知，除掺加$Al_2(SO_4)_3$质量分数为1%的样品外，1 d龄期样品的软化系数远高于0.85，这表明其可能因拌合水量不足而未完全水化固化；后续浸水过程则可能促进了未反应石膏颗粒的继续水化，从而表现为抗压强度增强。低掺量条件下，$Al_2(SO_4)_3$所提供的离子浓度不足以充分激发水化反应，导致水化产物较少、结构松散，因而抗压强度较低；而在掺量过高时，反应速率过快易引起体系凝结加速，结晶应力增大，进而诱发微裂纹或结构不均匀，造成抗压强度下降。因此，仅在掺加$Al_2(SO_4)_3$质量分数为2%时，$Al_2(SO_4)_3$可有效促进水化反应，形成均匀致密的微观结构，从而增强硬化体的力学性能，实现抗压强度的显著提升[18]。

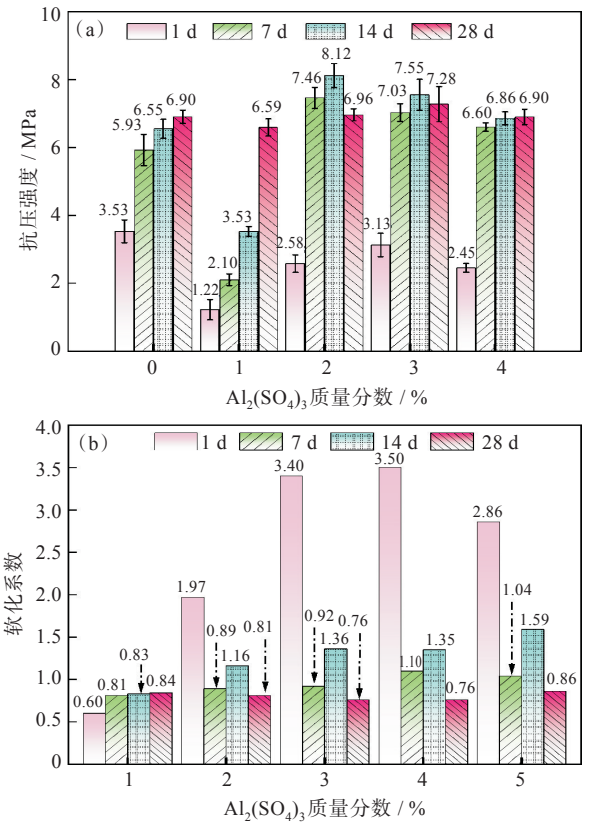


图6　添加不同质量分数的$Al_2(SO_4)_3$后的CSA基胶凝材料的抗压强度(a)和软化系数(b)

Fig. 6　Compressive strength (a) and softening coefficient (b) of CSA-based composite cementitious material with $Al_2(SO_4)_3$ addition at different mass fractions

2.3.4　球磨+复合激发　研究球磨及协同添加Na_2SO_4与$Al_2(SO_4)_3$而进行复合激发对CSA基胶凝材料性能的影响，实验中选取在水灰比为0.4、球料比为1∶2、球磨时间为45 min条件下的两种复合激发剂配方：0.5%Na_2SO_4与2%$Al_2(SO_4)_3$的复配体系，以及在0.5%Na_2SO_4与2%$Al_2(SO_4)_3$的复配体系中额外引入1%CaO。球磨加复合激发剂后的CSA样品的抗压强度和28 d的软化系数如图7所示。

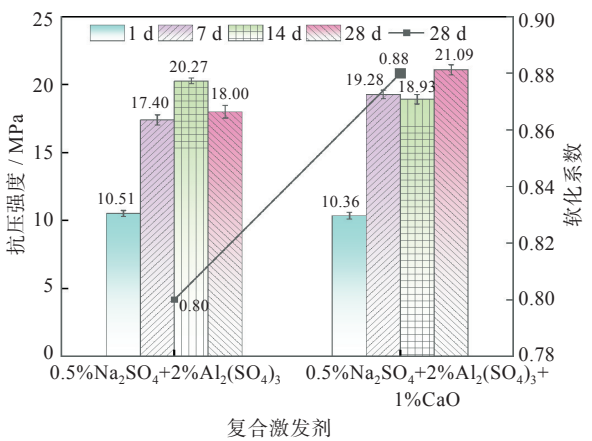


图7　复合激发CSA基胶凝材料的抗压强度和28 d软化系数

Fig. 7　Compressive strength and 28-day softening coefficient of compositely activated CSA-based composite cementitious materials

图7显示，相较于0.5%Na_2SO_4和2%$Al_2(SO_4)_3$的单一激发，两种复合激发剂均能显著提升CSA的抗压强度。其中，以0.5%Na_2SO_4+2%$Al_2(SO_4)_3$+1%CaO为激发剂的配方的增强效果尤为显著，其28 d抗压强度最高可达21.09 MPa，软化系数最高可达0.88。

从作用机理角度分析，以0.5%Na_2SO_4+2%$Al_2(SO_4)_3$为激发剂的配方构成了一种硫酸盐复合激发体系。Na_2SO_4和$Al_2(SO_4)_3$通过共同离子效应提高液相SO_4^{2-}浓度，促进CSA溶解并加速水化进程；而$Al_2(SO_4)_3$中Al^{3+}的水解导致体系局部酸化，进一步加剧CSA颗粒表面的侵蚀与溶解。然而，该酸性环境可能抑制$CaSO_4·2H_2O$形成理想的长柱状或致密交织晶体结构，从而在一定程度上限制硬化体强度发展。以0.5%Na_2SO_4+2%$Al_2(SO_4)_3$+1%CaO为激发剂的配方通过引入碱性组分实现了体系优化。CaO水化生成的$Ca(OH)_2$为体系建立

了稳定的碱性环境，不仅中和了 $Al_2(SO_4)_3$ 水解产生的酸性，更为 $CaSO_4·2H_2O$ 结晶创造了热力学有利条件。在碱性介质中，$CaSO_4·2H_2O$ 更易形成结晶完整、长径比适宜、交织紧密的网状结构，显著提升材料机械强度。

2.4 XRD分析

为研究CSA基复合胶凝材料的化学组成，取未球磨CSA、球磨CSA以及分别添加 $0.5\%Na_2SO_4$、$2\%Al_2(SO_4)_3$ 和 $0.5\%Na_2SO_4+2\%Al_2(SO_4)_3+1\%CaO$ 的样品进行了XRD测试，结果如图8所示。

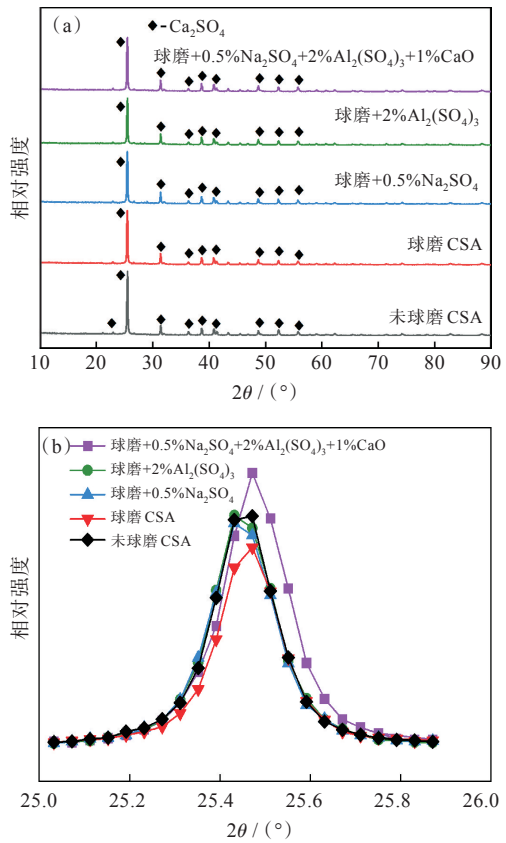


图8 不同激发剂改性下CSA样品的XRD图：(a)各试样XRD图，(b)各XRD图最高衍射峰

Fig. 8 XRD patterns of CSA samples with different activators: (a) XRD patterns of various samples, (b) maximum diffraction peaks of the corresponding patterns

如图8(a)所示，纯CSA与掺入不同激发剂的改性粉体在衍射峰形上存在一定差异，但各样品在2θ处于20°~60°的特征峰主要物相均为 $CaSO_4$，相较于纯CSA，掺加激发剂的样品在2θ为22.83°处属于 $CaSO_4$ 的特征衍射峰消失，表明激发剂的引入有效促进了CSA的水化反应进程。如图8(b)所示，与未球磨CSA相比，添加 $0.5\%Na_2SO_4+2\%Al_2(SO_4)_3+1\%CaO$ 和 $2\%Al_2(SO_4)_3$ 的样品的衍射峰向较低角度方向移动，而添加0.5% Na_2SO_4 与球磨CSA样品的衍射峰则向较高角度方向移动，由此可知改性后的CSA发生了明显的晶格畸变，具体分析如下：球磨CSA样品经高能球磨后，晶粒显著细化，比表面积增大，表面能升高。随着球磨进程的持续，晶体为降低系统能量发生弛豫与结构重构，原子重排趋于致密化，最终导致整体晶格收缩。添加 $0.5\%Na_2SO_4$ 的样品中，仅添加 Na_2SO_4 时，Na^+ 可能通过取代 Ca^{2+} 或填充空位形成有限固溶体。该有序固溶结构对晶格振动与位移产生“钉扎”效应，抑制了晶格膨胀，在球磨协同作用下引发晶格收缩。添加2% $Al_2(SO_4)_3$ 的样品中，尽管半径较小的 Al^{3+}（54 pm）理论上取代 Ca^{2+}（100 pm）导致晶格收缩，但为了平衡 Al^{3+} 取代 Ca^{2+} 所产生的多余电荷，晶格中形成 Ca^{2+} 空位，大量空位的形成破坏了晶格的紧密堆积，从而表现为宏观的晶格膨胀。此外，球磨过程中 $Al_2(SO_4)_3$ 可能形成非晶相包裹在 $CaSO_4$ 颗粒表面，诱导产生的不均匀拉应力也会导致衍射峰向低角度移动。添加 $0.5\%Na_2SO_4+2\%Al_2(SO_4)_3+1\%CaO$ 的样品在机械球磨作用下，半径较大的 Na^+（102 pm）可能嵌入 $CaSO_4$ 晶格的通道或空位中。同时，Na_2SO_4 和 $Al_2(SO_4)_3$ 与基体发生固态反应，在晶格内引入位错、应力场等复合缺陷，共同导致晶格产生显著膨胀。

为研究CSA基复合胶凝材料的晶格畸变机理，取球磨CSA以及分别添加 $0.5\%Na_2SO_4$、$2\%Al_2(SO_4)_3$ 和 $0.5\%Na_2SO_4+2\%Al_2(SO_4)_3+1\%CaO$ 的固化后的样品进行了XRD测试分析，结果如图9所示。

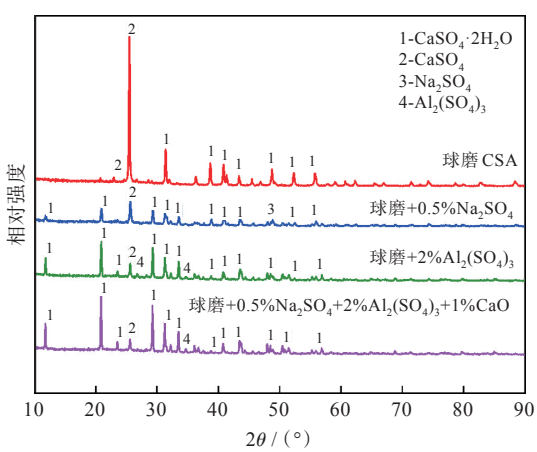


图9 CSA基复合胶凝材料固化后的XRD图

Fig. 9 XRD patterns of the CSA-based composite cementitious material after solidification

球磨CSA样品的主要衍射峰仍归属于 $CaSO_4$ 晶体，仅出现少量 $CaSO_4·2H_2O$ 的特征衍射峰。这

表明尽管机械球磨处理在一定程度上提升了CSA的反应活性，但其水化程度仍处于较低水平，大部分原料未参与水化反应。球磨过程引入的机械力主要导致晶粒细化和晶格应变，由于未发生显著的化学反应，所观察到的晶格畸变可归因于物理研磨作用。在添加0.5%Na_2SO_4样品中，最强衍射峰仍对应$CaSO_4$晶体，仅部分位置出现向$CaSO_4\cdot 2H_2O$转化和Na_2SO_4的特征峰[19]。说明Na_2SO_4作为激发剂，在一定程度上促进了CSA的水化反应，生成更多$CaSO_4\cdot 2H_2O$相，但其激发效果仍较为有限，反应进行并不彻底。添加2%$Al_2(SO_4)_3$与0.5%Na_2SO_4+2%$Al_2(SO_4)_3$+1%CaO样品的XRD图谱中，最高强度特征峰均为$CaSO_4\cdot 2H_2O$，仅在2θ为25°附近保留1处明显的$CaSO_4$残留特征峰，其余位置均已转化为$CaSO_4\cdot 2H_2O$，且两样品均在2θ处于35°处保留1处强度较弱的$Al_2(SO_4)_3$特征峰[20]。这表明$Al_2(SO_4)_3$的引入显著促进并深化了水化反应进程，使大部分CSA转化为$CaSO_4\cdot 2H_2O$，进而形成以$CaSO_4\cdot 2H_2O$为骨架的固化结构。另外在添加0.5%Na_2SO_4+2%$Al_2(SO_4)_3$+1%CaO样品中，Na_2SO_4与$Al_2(SO_4)_3$表现出明显的协同激发效应：Na_2SO_4提高了体系中的离子活度与溶解度，为$Al_2(SO_4)_3$发挥激发作用创造了有利条件，从而促使CSA近乎完全水化，生成大量结晶度良好的$CaSO_4\cdot 2H_2O$晶体。

2.5　SEM分析

对未球磨CSA、球磨CSA以及添加0.5%Na_2SO_4、2%$Al_2(SO_4)_3$、0.5%Na_2SO_4+2%$Al_2(SO_4)_3$+1%CaO固化后的CSA基复合胶凝材料的微观形貌进行了SEM观察，结果如图10所示。

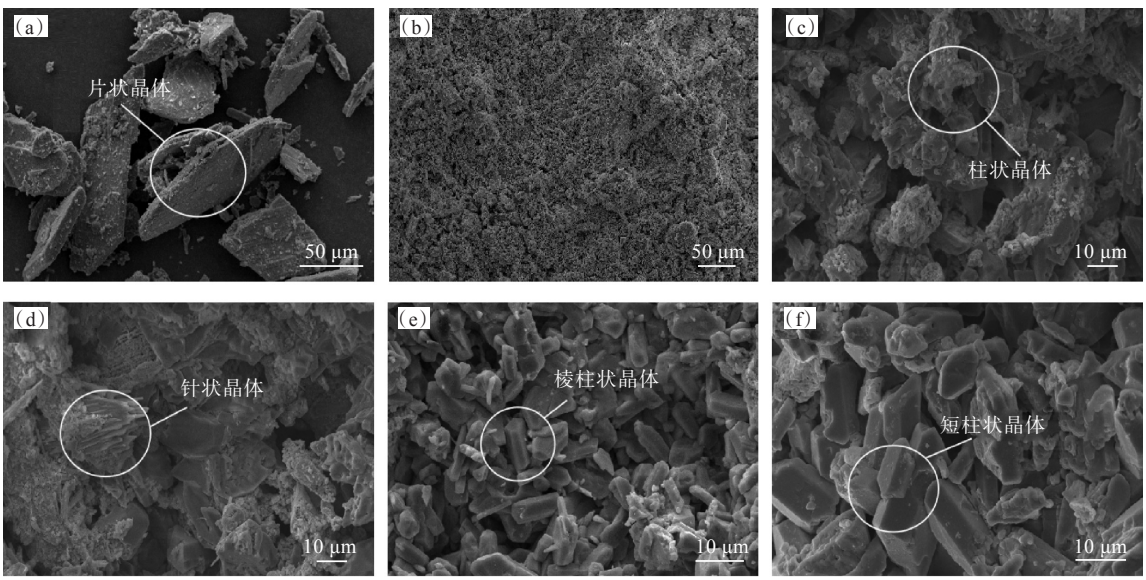


图10　不同改性条件下固化的CSA基复合胶凝材料的SEM图：(a)未球磨，(b)球磨，(c，d)球磨时添加Na_2SO_4，(e)球磨时添加$Al_2(SO_4)_3$，(f)球磨时添加$Al_2(SO_4)_3$和Na_2SO_4复合激发

Fig. 10　SEM images of cured CSA-based composite cementitious materia under different modification conditions: (a) non-ball-milled, (b) ball-milled, (c, d) ball-milled with Na_2SO_4 addition, (e) ball-milled with $Al_2(SO_4)_3$ addition, (f) ball-milled with composite activation by $Al_2(SO_4)_3$ and Na_2SO_4

从图10(a)可以观察到，纯CSA水化生成的$CaSO_4\cdot 2H_2O$以破碎的块状、片状颗粒为主，表面粗糙、多棱角，伴随碎屑附着，其原因是其活性低，$CaSO_4\cdot 2H_2O$的结晶效果不好，未能形成完整晶体。图10(b)显示，球磨破碎后水化生成的$CaSO_4\cdot 2H_2O$颗粒更细、表面缺陷更多，为后续水化反应提供更多活性位点。图10(c，d)显示，添加Na_2SO_4球磨后，水化生成的$CaSO_4\cdot 2H_2O$晶体量增加，并且大多为细小针状晶体，晶体间相互交织、堆积更紧密，填充原本的大孔隙，使硬化体微观结构更致密，形成类似网络骨架的结构，进而能提升硬化体强度。图10(e)中，添加$Al_2(SO_4)_3$后水化生成的$CaSO_4\cdot 2H_2O$晶体转变为短柱状且具有完整显著的晶体结构，由此可见激发后形成$CaSO_4\cdot 2H_2O$的晶体成长效果好，形貌规整、密实，可使硬化体孔隙率降低，结构更致密。短柱状晶体增加接触面积，晶体间搭接更充分，形成类似镶嵌结构，提升硬化体的力学性能。图10(f)显示，经复合激发剂处理后，$CaSO_4\cdot 2H_2O$晶体主要以短柱状形貌为主，其结构规整、排列致密。这种形貌特征得益于Na_2SO_4与$Al_2(SO_4)_3$的协同作用：Na_2SO_4有效加速了$CaSO_4\cdot 2H_2O$的成核过程，而$Al_2(SO_4)_3$则抑制了

晶体的横向生长。最终,晶体尺寸均一且分布均匀。这些短柱状晶体通过充分的接触与搭接,在微观尺度上形成稳定的互锁骨架结构,从而协同提升材料的宏观力学性能。

3 结 论

(1)球磨作用会破碎硫酸钙晶体、引入晶格缺陷,从而有效激发CSA的水化活性,加速其水化反应进程,从而使其抗压强度得到增强。

(2)在球磨过程中单独添加$Al_2(SO_4)_3$或Na_2SO_4作为激发剂时,制备的CSA基试样的抗压强度最大值分别为8.12 MPa和16.34 MPa;若在球磨阶段采用Na_2SO_4与$Al_2(SO_4)_3$复配实施复合激发时,试样抗压强度进一步显著提升,达到20.27 MPa;在此复配激发体系中再引入CaO构建协同激发体系,试样抗压强度可进一步攀升至21.09 MPa。该结果充分证实,球磨协同多组分复合激发技术能显著强化CSA的力学性能。

(3)经球磨及不同激发剂改性后的CSA粉体的特征衍射峰出现明显位移,表明机械球磨与化学协同激发可较好诱发其产生晶格畸变,提升其水化活性。而固化后样品的XRD与SEM表征则直观反映了水化进程的加速与微观结构的优化,$CaSO_4·2H_2O$特征峰强度与晶体数量显著增加,且晶体形貌规整、搭接充分,共同增强了其力学强度。

参考文献

[1] 张汉泉,顾恒光,郭泽,等.磷石膏提纯与利用研究现状及展望[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(6):102-107,125.

[2] 邓召,杨昌炎,余洋,等.高强石膏的制备工艺研究[J].武汉工程大学学报,2017,39(5):415-419,426.

[3] 杨昌炎,潘玉,何康,等.天然石膏的改性[J].武汉工程大学学报,2014,36(10):1-6.

[4] 郭晶,吕梅.建筑装饰装修工程中石膏材料的应用[J].居舍,2025(24):80-82,141.

[5] 李志军.浅析燃煤电厂脱硫石膏应用及发展前景[J].广州化工,2025,53(17):26-28.

[6] 胡巍,张娟.磷石膏化学成分分析及周边土壤磷含量的测定[J].武汉工程大学学报,2025,47(3):245-249.

[7] 龚辉,冷为贵,赵国军,等.磷石膏煅烧制备超白Ⅱ型无水石膏工艺研究[J].化工矿物与加工,2025,54(5):48-55.

[8] 刘昌荣.无水磷石膏基胶凝材料及其抹灰砂浆制备工艺研究[D].绵阳:西南科技大学,2024.

[9] 张向华.防水硬石膏制品的研究[D].武汉:武汉理工大学,2007.

[10] NIU X Q, CHEN J C. Morphology, crystal structure and hydration of calcined and modified anhydrite [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2014, 21(10): 1028-1032.

[11] 高祥鑫.天然硬石膏水化活性及耐久性研究[D].武汉:武汉理工大学,2009.

[12] 陈吉春,王浩,毕晓平,等.硬石膏的粉磨改性研究[J].国外建材科技,1997,18(2):44-46,53.

[13] 顿磊,李静,蔡云香,等.激发剂种类及掺量对Ⅱ型无水石膏活性的影响[J].河南科学,2024,42(5):646-652.

[14] 马保国,李显良,苏英,等.3种对硬石膏的改性试验研究[J].武汉理工大学学报,2015,37(8):27-30.

[15] 董万强,邓祥意,张秋桐,等.氧化钙对磷石膏中可溶磷和可溶氟固化性能的影响[J].武汉工程大学学报,2023,45(6):620-627.

[16] ZHAO X Z, SHAW L. Modeling and analysis of high-energy ball milling through attritors [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(9):4324-4333.

[17] ZHU J P, WANG Z L, GUAN X M, et al. Study on activation of fluorogypsum by sodium sulfate and sodium nitrite [J]. Science of the Total Environment, 2024, 925: 171794.

[18] WANG S C, HAO J Y, ZHU Z G, et al. Effect of composite ratio of composite crystal modifiers on the properties of calcined gypsum [J]. Construction and Building Materials, 2024, 450: 138609.

[19] 李明辉.脱硫废液中硫酸钠和硫氰酸钠分离技术研究[D].上海:上海第二工业大学,2024.

[20] 董必钦,张枭,刘源涛,等.硫酸铝对高掺量流化床粉煤灰基泡沫混凝土性能的影响[J].材料导报,2024,38(20):178-185.

本文编辑:苗 变