第 49 卷第 5 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 5
2021 年 5 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　May，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200681

柠檬酸与聚羧酸减水剂在高贝利特硫铝酸盐水泥中的复合效应

唐芮枫，王子明，兰明章，崔素萍

(北京工业大学材料科学与工程学院，北京 100124)

摘　要：研究了柠檬酸复合聚羧酸减水剂(PCE)对高贝利特硫铝酸盐(HB-CSA)水泥浆体的净浆流动度、凝结时间和胶砂强度的影响，发现柠檬酸复配 PCE 显著延长了 HB-CSA 水泥的凝结时间，降低了水泥的初始流动度和早期强度，对水泥后期强度无不良影响。通过水泥水化微量热仪、X 射线衍射分析仪和扫描电子显微镜对两者复配延缓 HB-CSA 水泥早期水化的机理进行分析，并利用有机碳吸附仪分析柠檬酸和 PCE 在 HB-CSA 水泥水化早期的吸附行为。结果表明：柠檬酸与 PCE 复合使用显著延缓了该种水泥的水化放热速率，抑制了水泥早期水化产物钙矾石(AFt)的生成，改变了 HB-CSA 水泥早期主要水化产物 AFt 的形貌，使其由棒状、管状变为细针状。两者在 HB-CSA 水泥中会产生竞争吸附，因此柠檬酸会降低 PCE 在 HB-CSA 水泥中分散效果，使水泥流动度有所降低。

关键词：柠檬酸；聚羧酸减水剂；高贝利特硫铝酸盐水泥；钙矾石；缓凝；净浆
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0893–08
网络出版时间：2021–04–12



Hybird Effect of Citric Acid and Polycarboxylate Superplasticizer on High Belite Calcium Sulphoaluminate Cement

TANG Ruifeng, *WANG Ziming*, *LAN Mingzhang*, *CUI Suping*
(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The hybrid effect of citric acid with polycarboxylate water-reducing agent (PCE) on the fluidity, setting time and mortar strength of high belite sulphoaluminate (HB-CSA) cement paste was investigated. The results show that citric acid with PCE prolongs the setting time of HB-CSA cement, but reduces the initial fluidity and early strength of the cement, and has no adverse effect on the later strength of the cement. The mechanism of citric acid with PCE to delay the early hydration of HB-CSA cement was analyzed by cement hydration microcalorimeter, X-ray diffractor and scanning electron microscope, and the adsorption behavior of citric acid with PCE in the early stage of hydration of HB-CSA cement was analyzed *via* organic carbon adsorption. It is indicated that the combined use of citric acid and PCE could delay the hydration heat release rate of the cement, inhibit the formation of ettringite, the early hydration product of cement, and change ettringite as a main hydration product of HB-CSA cement in the early stage. The morphology changes from rod-like or tubular to fine needle-like. The use of citric acid with PCE will produce a competitive adsorption in cement, thus reducing the effect of PCE dispersion in HB-CSA cement and cement fluidity.

Keywords: citric acid; polycarboxylate superplasticizer; high belite calcium sulphoaluminate cement; ettringite; retardation; paste

高贝利特硫铝酸盐水泥(HB-CSA)是一种由大量工业废渣(40%~95%)在(1 300±50) ℃煅烧而成的新型硫铝酸钙水泥，其熟料煅烧温度较普通硅酸盐水泥低 150~200 ℃，较普通硫铝酸盐水泥低 50~100 ℃，具有生产成本少，煅烧温度低和 CO_2 排放低的优点[1–5]。且该种水泥具有优异的机械性能，体积稳定性和耐用性，如凝结硬化速度快，早期和后期强度发展均衡，低水化热，低收缩率(约为硅酸盐水泥的 1/10)和良好的耐化学侵蚀性[6–8]。因此，HB-CSA 水泥被认为是一种具有优良性能的绿色低碳胶凝材料。

HB-CSA 水泥虽具有众多优良性能，但其较快

收稿日期：2020–09–08。　修订日期：2020–10–09。
基金项目：北京市自然科学基金-市教委联合资助项目(KZ202010005013)；“十三五”国家重点研发计划(2016YFB0303504)。
第一作者：唐芮枫(1992—)，男，博士研究生。
通信作者：王子明(1963—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–09–08.　**Revised date:** 2020–10–09.
First author: TANG Ruifeng (1992–), male, Doctoral candidate.
E-mail: tangruifeng@emails.bjut.edu.cn
Correspondent author: WANG Ziming (1963–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wangziming@bjut.edu.cn

的凝结时间一直是阻碍其广泛应用的一大瓶颈。该种水泥主要矿物为无水硫铝酸钙($C_4A_3\overline{S}$)与石膏($CaSO_4$)，两者能快速反应生成钙矾石(AFt)[9]，这是使 HB-CSA 具有快凝和早强特性的主要原因，因此在实际应用中硫铝酸盐型水泥常与能对 AFt 形核与长大有抑制效果的缓凝剂一起使用。常用的硫铝酸盐水泥缓凝剂包括硼砂[10]、葡萄糖酸钠[11]和柠檬酸[11−12]。三者相比较发现，柠檬酸和葡萄糖酸钠具有更好的缓凝效果。其中，有研究成果表明，柠檬酸不仅对硫铝酸盐型水泥有较好的缓凝效果，对硅酸盐水泥[13]、铝酸盐水泥[14]和氯氧镁水泥[15]均有较好的缓凝效果。这表明柠檬酸作为缓凝剂对不同类型水泥具有良好的适应性。Cody 等[16]研究发现柠檬酸是 Ca^{2+}和 Al^{3+}水溶液的强力螯合剂，可以有效抑制含有这些离子相的反应产物的成核和长大，因此使其成为不同类型水泥常用缓凝剂。王琴等[17]通过实验证明了柠檬酸是由于其 Al^{3+}和 Ca^{2+}强络合作用而有效延长了 HB-CSA 水泥的凝结时间。但在实际应用中，缓凝剂多与减水剂共同使用，现有研究成果主要侧重于分析缓凝剂或减水剂单掺对 HB-CSA 水泥性能的影响，对两种外加剂复配研究较少。

本研究主要针对柠檬酸与减水剂复配在 HB-CSA 水泥的作用效果进行深入研究。聚羧酸减水剂(PCE)作为第 3 代减水剂，具有掺量低、性能优、减水率高、适应性好、绿色无污染等优点[18]，在工程中得到广泛应用。且有研究表明[19]，PCE 可以在不影响 HB-CSA 水泥其他优良性能的前提下，有效提高水泥净浆流动度和胶砂强度。通过测试 HB-CSA 水泥浆体流动度，凝结时间和强度研究柠檬酸与 PCE 复配对该种水泥宏观性能的影响；利用水化热、有机碳吸附(TOC)、X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等测试手段分析两者在水泥中的作用机理。

1 实验

1.1 原材料

HB-CSA 水泥熟料由唐山北极熊建材有限公司提供，熟料密度为 2.95 g/cm^3，采用 500×500 型水泥试验磨将水泥熟料粉磨至比表面积为 480 m^2/kg 左右，水泥熟料的化学组成和矿物组成见表 1 和表 2。聚羧酸减水剂：液体，固体含量为 40%，中建材中岩科技有限公司生产，实验试块记为 PCE。柠檬酸：白色粉末，天津福晨化学试剂厂生产，分析纯，实验试块记为 CA。

表 1 高贝利特硫铝酸盐水泥熟料化学组成

Table 1 Chemical compositions of HB-CSA cement clinker

w/%

CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	TiO_2
51.54	13.8	15.34	1.52	2.08	14.21	0.71

w is mass fraction.

表 2 高贝利特硫铝酸盐水泥熟料矿物组成

Table 2 Mineralogical compositions of HB-CSA cement clinker

w/%

$C_4A_3\overline{S}$	C_2S	$CaSO_4$	C_4AF	CaO	CT
27.67	40.06	15.35	6.77	2.01	1.32

1.2 方法

参考 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》测定水泥净浆凝结时间。

水泥净浆流动度测试参考 GB8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行，采用微型塌落度仪(上口ϕ36 mm，下口ϕ64 mm，高 60 mm 的截头圆筒)测定静态下浆体的扩散直径。

参考 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》，采用 1:3 的水泥胶砂比和 0.50 的水灰比，利用 4 cm×4 cm×16 cm 的三联模成型试样，在标准养护箱中成型 4 h 后拆模，拆模后继续标养至规定龄期测试水泥胶砂抗压和抗折强度。

水泥水化热的测定采用 Thermometric TAM Air 八通道热导式等温量热仪(水灰比=0.28，20 ℃)。试验按照柠檬酸和 PCE 的不同掺量，量取一定量的溶液，再加入相应质量的拌合水，保证柠檬酸、PCE 和水溶液总质量为 0.84 g，与 3 g 水泥均匀混合后，再置于安瓿瓶中，将安瓿瓶置于量热仪中开始测量。

采用美国 QXQM-4L 型总有机碳测定仪(TOC)测试柠檬酸与 PCE 在 HB-CSA 水泥水化初期的碳吸附量。将 50 g 水泥与 20 mL 水混合，掺入不同掺量柠檬酸和 PCE，加水拌合 5 min。之后，将水泥浆体装入离心管中，在 3 000 r/min 的转速下离心 5 min，收集上清液作为 TOC 测试样品。测试结果用如下公式计算：

$$\tau=\frac{v(c_0-c_T)}{M} \tag{1}$$

式中：c_0 为初始有机碳浓度，mg/L；c_T 为 TOC 测出的未被吸附的有机碳浓度，mg/L；V 为溶液体积，mL；M 为水泥质量，g。

分别采用日本岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪

和德国 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪以及全谱分析软件 TOPAS 进行物相分析。将水化到指定龄期的水泥净浆试块破碎后，用无水乙醇终止水化，在 60 ℃烘干 3 d 后研磨，过 200 μm 方孔筛，之后进行 XRD 测试。测试条件为：X 光管类型为铜靶，管电流为 30 mA，管电压为 40 kV，扫描范围为 5°~60°(2θ)，步长为 0.01°(2θ)。取破碎成大小为 2.5~5 mm 的水泥试块在日本 SU8020 型扫描电镜下观察水泥微观形貌。

2　结果与讨论

2.1　凝结时间和流动度

不同掺量柠檬酸复配 PCE 对 HB-CSA 水泥净浆凝结时间和流动度的影响如表 3 所示。从表 3 可以看出，单独掺加 PCE 对 HB-CSA 水泥凝结时间的影响较弱，但可以显著提高水泥净浆流动度。当 PCE 掺量为 0.30%，水泥流动度达到最大为 340 mm，但此时水泥浆体出现泌水的现象，因此 PCE 在 HB-CSA 水泥中的掺量不宜大于 0.20%。由于 PCE 对 HB-CSA 水泥缓凝效果较弱，30 min 流动度基本消失，无法测量。根据以上实验结果，结合相关市场经济效益，选择 PCE 掺量为 0.15%进行后续与柠檬酸复合的相关实验。

由表 3 可见，柠檬酸与 PCE(0.15%)复合使用可以显著延长 HB-CSA 水泥的初终凝凝结时间。随着柠檬酸掺量的提高，水泥浆体初终凝凝结时间逐渐延长，初终凝凝结时间间隔逐渐增大。当柠檬酸掺量为 1.00%时，可以使 HB-CSA 水泥初凝时间延长至 3 h 以上，终凝时间延长至 4 h 以上。与文献[17]中，单掺柠檬酸的实验结果比较发现，柠檬酸与 PCE 复合对 HB-CSA 水泥具有更好的缓凝效果。这表明两者在该种水泥中存在协同效应，可以共同延长该种水泥浆体的凝结时间。但 2 种试剂复配较单掺 PCE 的水泥浆体初始流动度有所下降，且随着柠檬酸掺量的增加，降幅增大。这一方面可能由于柠檬酸中含大量羧基，羧基会与水泥中的 Ca^{2+}发生络合作用[20]，发生桥接水泥颗粒的现象，会增大水泥颗粒之间的相互引力，从而使 HB-CSA 水泥初始流动度降低；另一方面是因为柠檬酸与 PCE 在水泥中存在竞争吸附[21]，这会影响 PCE 在水泥颗粒上的吸附量，使 PCE 对水泥颗粒的分散效果降低，影响了水泥的初始流动度。柠檬酸和 PCE 复配虽然降低了水泥浆体的初始流动度，但使水泥具有较好的流动度保持能力。当柠檬酸掺量大于 0.20 时，水泥 30 min 流动度损失率在 10%以内。

表 3　HB-CSA 水泥净浆凝结时间和流动度
Table 3　setting time of HB-CSA cement mortar

Sample	w(PCE)/%	w(CA)/%	Fluidity/mm		Setting time/min	
			Initial	30 min	Initial	Final
1	0	0	80		25	37
2	0.05	0	83		26	37
3	0.10	0	90		28	40
4	0.15	0	185		36	47
5	0.20	0	260		34	45
6	0.25	0	315		33	45
7	0.30	0	340		35	47
8	0.15	0.05	143		45	55
9	0.15	0.20	110	100	74	89
10	0.15	0.50	105	96	161	201
11	0.15	1.00	90	83	225	286

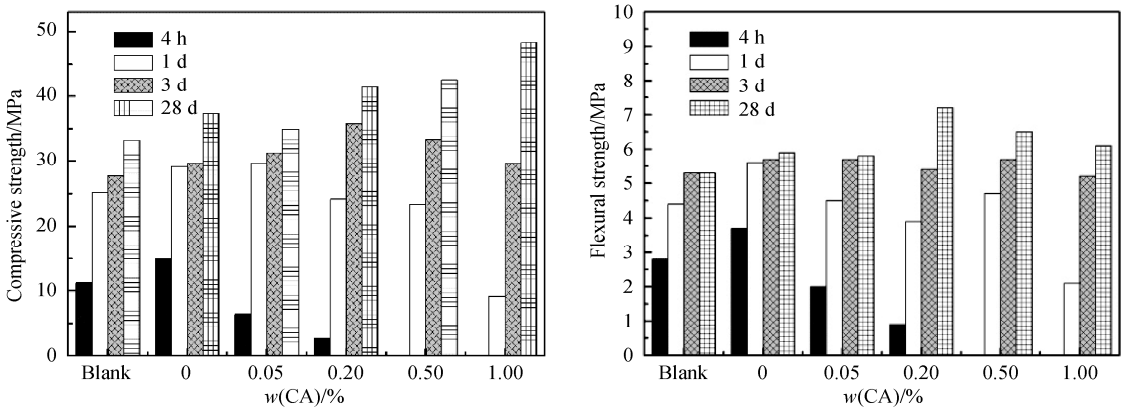
2.2　胶砂强度

不同掺量柠檬酸复配 PCE(0.15%)对 HB-CSA 水泥胶砂抗压和抗折强度的影响如图 1 所示。由图 1 可见，单独掺加 PCE(0.15%)的水泥胶砂抗压和抗折强度较空白样均有提高，这是因为适量的 PCE 可以有效改善水泥颗粒的分散效果，减少水泥颗粒团聚的数量，使水泥水化产物分布更加均匀，降低硬化水泥浆体内部的孔隙率，从而提高了水泥强度。

柠檬酸与 PCE 复合后，HB-CSA 水泥早期抗压和抗折强度均有所降低，且随着柠檬酸掺量的增加，降幅逐渐增大。当柠檬酸掺量为 0.05%时，4 h 试件的抗压和抗折强度分别下降了 43.4%和 28.6%；当柠檬酸掺量提高至 0.20%时，4 h 试件的抗压和抗折强度降幅达到 76.9%和 67.9%。继续提高柠檬酸掺量，发现水泥浆体水化 4 h 时还未完全硬化，没有强度。这是因为柠檬酸和 PCE 复配抑制了该种水泥的早期水化，使水泥浆体的早期凝结硬化速度减慢，降低了水泥早期强度。但随着水化龄期的增加，柠檬酸和 PCE 并没有影响该种水泥中后期强度的发展，且随着柠檬酸掺量的增加，HB-CSA 水泥后期抗压和抗折强度有逐渐增强的趋势。当柠檬酸掺量为 1.00%时，28 d 试件抗压强度增幅最大，达到 31.3%；此时，抗折强度增幅达到 13.1%。这表明柠檬酸复合 PCE 只是抑制了 HB-CSA 水泥早期水化进程，并没有影响水泥最终水化程度。且由于 PCE 的分散作用和柠檬酸的缓凝作用，使 HB-CSA 水泥早期水化更为充分，有利

于其主要水化产物 AFt 的产生和均匀分布，因此使水泥后期强度得到增强。

从图 1 可以看出，当柠檬酸掺量为 0.20%时，28 d 试件抗折强度增幅最大，达到 18.9%，之后，随着其掺量增加，水泥抗折强度增幅稍有下降。这是因为在硫铝酸盐水泥水化体系中，水泥胶砂抗压和抗折强度的增长受到 AFt 的影响较大，AFt 相的大量生成有利于抗压强度的增长，但会对水泥胶砂抗折强度的增长产生不利影响[9]。当柠檬酸掺量大于 0.20%后，缓凝效果愈发明显，较低的水化速度有利于水泥颗粒充分水化，使 AFt 大量生成，因此降低了水泥后期抗折强度的增幅。



(a) Compressive strength　　(b) Flexural strength

图 1　柠檬酸复配 PCE 对 HB-CSA 水泥力学性能的影响

Fig. 1　Effect of CA compounding with PCE on mechanical properties of HB-CSA cement

2.3　水化放热速率分析

图 2 为不同掺量柠檬酸与 PCE(0.15%)复合对 HB-CSA 水泥水化放热速率的影响。从图 2 可以看出，HB-CSA 水泥水化放热过程主要由水泥水化第 1~第 3 放热峰组成。第 1 放热峰为水泥颗粒遇水溶解释放出大量热所产生的，也叫溶解峰。第 2、第 3 放热峰主要由 HB-CSA 水泥中的 $C_4A_3\overline{S}$和 $CaSO_4$ 反应生成 AFt 释放的热量所产生。由图 2 可见，空白样水泥润湿后首先出现溶解峰，之后进入短暂的诱导期(24 min)，在水泥水化 45 min 后便产生第 2 放热峰，无第 3 放热峰，整个水化放热过程基本在 3 h 内完成，水化放热速率很快。当在 HB-CSA 水泥中掺入柠檬酸和 PCE 后，随着柠檬酸掺量的增加，水化第 1 放热峰有逐渐减弱趋势，水化第 2 放热峰逐渐延后，峰高降低。当柠檬酸掺量为 0.2%和 0.5%时，第 1 放热峰峰高分别降低 10.5%和 14.5%，无延后现象；第 2 放热峰峰高分别降低 47.6%和 85.5%，分别延后 61 min 和 80 min，且出现水化第 3 放热峰。当柠檬酸掺量增加至 1.0%时，第 1 放热峰有所增强，但峰宽变宽，同样无延后现象；第 2 放热峰峰高较空白样降低 79.2%，峰值出现的时间延后 42 min，且出现“鼓包型”第 3 放热峰，第 2 和第 3 放热峰时间间隔显著增大。柠檬酸有效抑制了 HB-CSA 水泥颗粒溶解和水化产物 AFt 的生成，对后一过程抑制效果更为明显。而 PCE 的掺入并没有影响柠檬酸对 HB-CSA 水泥早期水化的抑制效果。分析缓凝机理：柠檬酸一方面可以有效抑制硫酸盐[22]的溶解速率，使水化第 1 放热峰减弱。但也有研究表明缓凝剂掺量达到一定数值后会出现水泥第一放热峰增强和峰宽变宽的现象[23]，这与本实验柠檬酸掺量为 1.0%时的实验结果相同；另一方面，柠檬酸水解电离产生的 Cit^{3-}会与 Ca^{2+}、Al^{3+}发生络合反应[24]，生成络合物，延缓了 HB-CSA 水化产物 AFt 的形核结晶过程，使水化第 2 放热峰峰高降低和后移。而第 3 放热峰的出现是因为高掺量的柠檬酸对硫酸盐相($CaSO_4$、$CaSO_4·0.5H_2O$)的

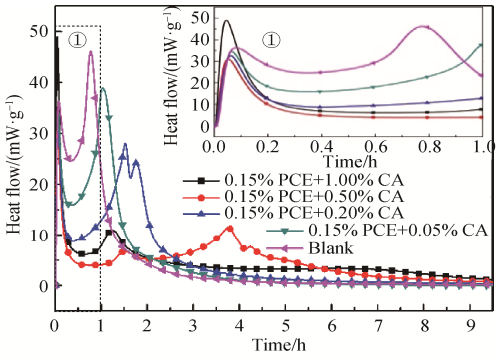


图 2　柠檬酸复配 PCE 对 HB-CSA 水泥水化放热速率的影响

Fig. 2　Effect of CA compounding with PCE on hydration heat evolution rates of HB-CSA cement

溶解具有显著抑制作用[25]，在 HB-CSA 水泥水化前期，$C_4A_3\overline{S}$只能与部分溶解的硫酸盐相反应生成

AFt，产生第 2 放热峰。之后，随着柠檬酸的抑制效果的消失，$C_4A_3\overline{S}$与剩余硫酸盐相反应生成 AFt，产生第 3 放热峰。随着柠檬酸掺量的增加，这一过程持续的时间会增加，第 2 和第 3 放热峰时间间隔增大。

2.4　吸附分析

图 3 为不同掺量柠檬酸和 PCE 在 HB-CSA 水泥水化 5 min 时的吸附量。由图 3 可见，随着 2 种试剂掺量的增加，在 HB-CSA 水泥中的吸附量呈逐渐递增的趋势。相同掺量下，柠檬酸的吸附量多于 PCE，表明柠檬酸在 HB-CSA 水泥水化初期的吸附能力强于 PCE，这可能是其对该种水泥具有良好缓凝效果的原因之一。

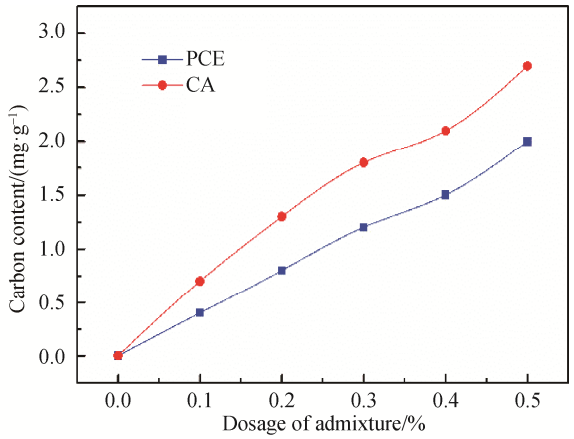


图 3　柠檬酸和 PCE 在 HB-CSA 水泥中水化 5min 的吸附量
Fig. 3　Adsorption capacity of CA and PCE in HB-CSA cement after hydration for 5 min

吸附在水泥颗粒表面是 PCE 发挥其分散效应的前提[26]，因此需要对柠檬酸和 PCE 在 HB-CSA 水泥中的竞争吸附情况进行分析。利用 TOC 测试了两种试剂复配在 HB-CSA 水泥水化 5 min 的吸附量，与两者单掺在水泥吸附量之和(预期结果)相比较，结果如图 4 所示。如果测量结果相近，则无竞争吸附，否则，则出现竞争吸附。从图 4 可看出，2 种试剂单掺吸附量之和(预期结果)与 TOC 测出的两者复掺时的吸附量有显著差距，表明柠檬酸与 PCE 在 HB-CSA 水泥中存在竞争吸附。此外，随着柠檬酸掺量的增加，两条曲线间隙增加，表明随着柠檬酸掺量的增加，两者竞争吸附作用增强，这意味柠檬酸对 PCE 吸附的障碍将增加。在这种情况下，高掺量的柠檬酸会明显降低 PCE 的吸附量，从而明显削弱 PCE 的分散能力，因此高掺量的柠檬酸复配 PCE 使 HB-CSA 水泥流动度降低。

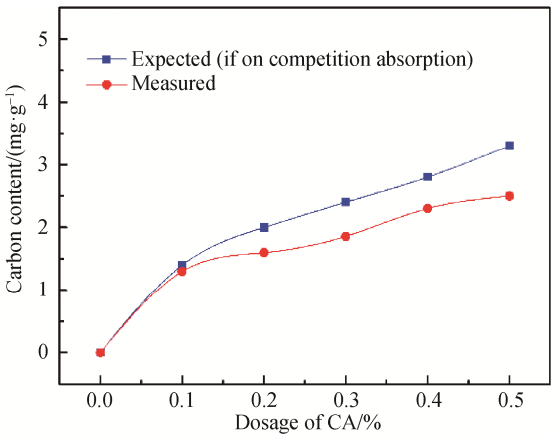


图 4　柠檬酸和 PCE(0.15%)在 HB-CSA 水泥中吸附关系
Fig. 4　Adsorption relationship of CA and PCE (0.15%) in HB-CSA cement

2.5　水化产物分析

柠檬酸复配 PCE 对 HB-CSA 水泥早期水化产物(4 h)的影响如图 5 所示。由图 5 可见，HB-CSA 水泥水化 4 h 时，水泥主要水化产物 AFt 的特征衍射峰的位置和形状均没有发生变化，这说明柠檬酸和 PCE 没有改变 HB-CSA 水泥水化产物的种类。随着柠檬酸掺量的增加，AFt 相的特征峰强度较空白样逐渐降低，当柠檬酸的掺量大于 0.50% 时，从图 5 中基本看不到 AFt 的特征衍射峰。而 $CaSO_4$ 和 $C_4A_3\overline{S}$的特征衍射峰随着柠檬酸掺量的增加在不断增强，且 $CaSO_4$ 的特征衍射峰峰强增幅更加显著。这说明柠檬酸有效抑制了 $C_4A_3\overline{S}$和 $CaSO_4$ 生成 AFt 的反应，而且对 $CaSO_4$ 的溶解和水化的抑制效果更为显著，从而使 HB-CSA 水泥产生缓凝效果。

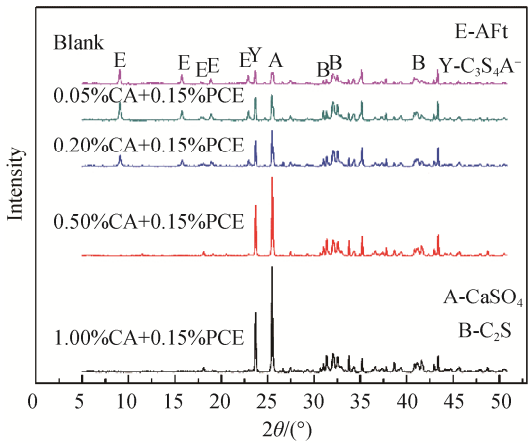


图 5　HB-CSA 水泥水化 4 h 的 XRD 谱
Fig. 5　XRD patterns of HB-CSA cement hydrated for 4 h

图 6 为通过 TOPAS 分析软件以 Rietveld 拟合精修法对复掺柠檬酸和 PCE 的 HB-CSA 水泥水化

4 h 的物相进行 XRD 半定量分析。从图 6 可以看出，随着柠檬酸掺量的增加，HB-CSA 水泥早期水化产物 AFt 的生成量逐渐降低，未反应的 $C_4A_3\bar{S}$和 $CaSO_4$ 的含量逐渐升高。当柠檬酸掺量大于 0.50%时，AFt 的生成量下降明显，与 XRD 定性分析一致。从图 6 还可以看出，当柠檬酸掺量大于 0.50%时，HB-CSA 水泥早期水化产物中出现了少量单硫型的水化硫铝酸钙(AFm)，说明柠檬酸抑制了 HB-CSA 水泥水化初期 $CaSO_4$ 的溶解，使水泥早期水化体系中 SO_4^{2+}浓度较低，$C_4A_3\bar{S}$在没有足量石膏($CaSO_4$)的情况下会与水反应生成 AFm。而 AFm 结构比较疏松，不利于 HB-CSA 水泥早期强度的发展。表明柠檬酸同时抑制了 $C_4A_3\bar{S}$和 $CaSO_4$ 的水化，对 $CaSO_4$ 水化抑制效果更加强烈，使 HB-CSA 水泥早期 AFt 的生成量降低，从而使 HB-CSA 水泥产生了缓凝的效果。

2.6 微观形貌分析

图 7 为不同掺量柠檬酸复合 PCE 的 HB-CSA 水泥水化 2 h 的微观形貌图。由图 7a 可见，空白样中出现大量呈棒状和管状的 AFt 和一些绒球状的铝胶(AH)，使 HB-CSA 水泥具有快凝和早强的特性。当在水泥中掺入柠檬酸(0.50%)和 PCE(0.15%)后，其主要水化产物 AFt 多呈细针状，无论是数量上还是发育程度上都明显的滞后于空白样，且出现六方板状的 AFm，如图 7b 所示。当柠檬酸掺量增至 1.00%后，已经很难找到主要水化产物 AFt 的形貌，多以未水化的水泥颗粒为主，如图 7c 所示。表明柠檬酸对 HB-CSA 水泥早期水化具有强烈的抑制效果，使钙矾石的生成速度及发育程度有所滞后，不利于水泥早期强度的发展。

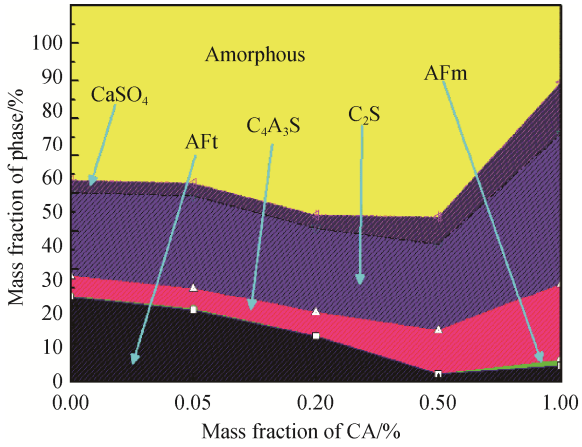
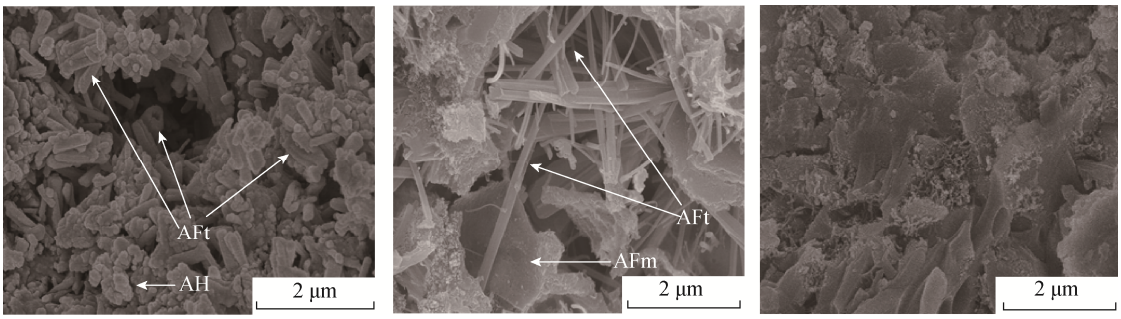


图 6 HB-CSA 水泥水化 4 h 的 XRD 定量分析

Fig. 6 XRD quantitative analysis of HBCSA cement hydrated for 4 h

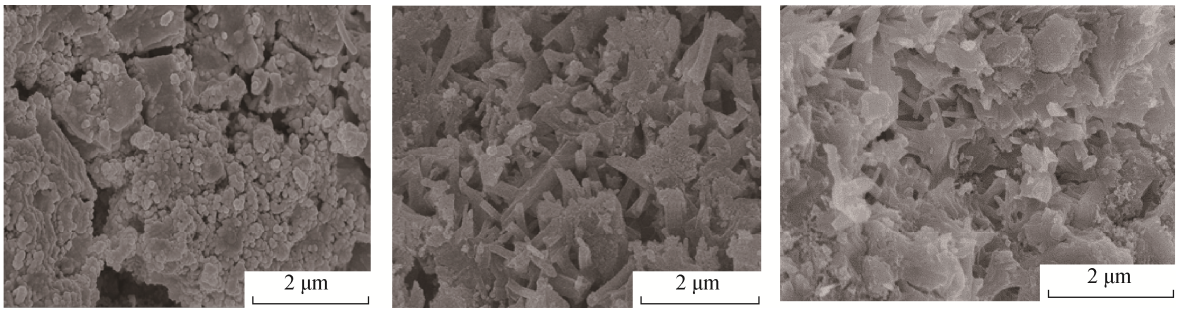


(a) Blank (b) 0.50%CA+0.15%PCE (c)1.00%CA+0.15%PCE

图 7 HB-CSA 水泥水化 2 h 的微观形貌

Fig. 7 Micromorphology of HB-CSA cement hydrated for 2 h

图 8 为不同掺量柠檬酸复配 PCE 对 HB-CSA 水泥水化 7 d 水化产物微观形貌的影响。由图 8a 可见，未掺加柠檬酸和 PCE 的水泥净浆水化 7 d 后，凝胶相占据了水泥石的主体，AFt 分布很不均匀，图中较多的孔隙使得试块看起来很疏松，不利于水泥后期强度的发展。而在 HB-CSA 水泥中掺入柠檬酸和 PCE 后，水泥水化生成的 AFt 和 AH 交叉在一起，呈紧密均匀堆积分布，孔隙率明显降低，有利于水泥中后期强度的发展，如图 8b 和图 8c 所示。这一方面与 PCE 的分散作用有关；另一方面是由于柠檬酸的缓凝作用，使 HB-CSA 水泥早期水化速度减慢，有利于水泥充分水化，产生均匀分布的 AFt 和 AH，使水泥强度得到提高。这与王琴[17]的研究结果一致，柠檬酸在液相中维持了高浓度 Ca^{2+}和 Al^{3+}，使得水泥水化可以持续进行，在水泥水化体系中产生更多的 AFt 结晶位点，使 AFt 晶体相互搭接的位点多且紧密，与 AH 胶结在一起后其微观结构更加紧密，有利于水泥强度的发展。



(a) Blank　　(b) 0.50%CA+0.15%PCE　　(b)1.00%CA+0.15%PCE

图 8　HB-CSA 水泥水化 7 d 的微观形貌

Fig. 8　Micromorphology of HB-CSA cement hydrated for 7 d

3　结论

1) 柠檬酸与 PCE 复合对 HB-CSA 水泥宏观性能会产生不同的影响：两者复配可以有效延长 HB-CSA 水泥凝结时间，提高水泥的中后期胶砂强度，但会对该种水泥流动度和早期强度产生不利影响。

2) 柠檬酸复配 PCE 可以有效延缓 HB-CSA 水泥放热速率，对水泥水化第 1 放热峰峰值稍有影响，显著降低了第 2 放热峰峰值，且延长其峰值出现的时间。当柠檬酸掺量大于 0.2%时，出现第 3 放热峰。

3) 柠檬酸与 PCE 在 HB-CSA 水泥水化体系中产生竞争吸附，柠檬酸较 PCE 在该种水泥中具有较强的吸附能力，会降低 PCE 分散水泥颗粒的效果，使水泥流动度降低。

4) 柠檬酸有效抑制了 $C_4A_3\overline{S}$ 与 $CaSO_4$ 的反应，尤其具有抑制 $CaSO_4$ 溶解速率的作用，从而使 HB-CSA 水泥主要水化产物 AFt 的生成速度减慢，因此使水泥产生了缓凝效果。高掺量的柠檬酸会使水泥水化早期产生 AFm，不利于水泥早期强度的发展。同时，两种试剂复合使 AFt 与 AH 均匀紧密分布，有利于 HB-CSA 水泥中后期强度的发展。

参考文献:

[1] BULLERJAHN F, BOEHM-COURJAULT E, ZAJAC M, et al. Hydration reactions and stages of clinker composed mainly of stoichiometric ye'elimite[J]. Cem Concr Res, 2019, 116: 120–133.

[2] JANSEN D, SPIES A, NEUBAUER J, et al. Studies on theearly hydration of two modifications of ye'elimite with gypsum[J]. Cem Concr Res, 2017, 91: 106–116.

[3] JUENGER M C G, WINNEFELD F, PROVIS J L, et al. Advances in alternative cementitious binders[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(12): 1232–1243.

[4] ZHANG L, SU M, WANG Y. Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China[J]. Adva Cem Res, 1999, 11(1): 15–21.

[5] GAN Z X, CUI Z, YUE H R, et al. An efficient methodology for utilization of K-feldspar and phosphogypsum with reduced energy consumption andCO_2 emissions[J]. Chin J Chem Eng, 2016, 24(11): 1–11.

[6] 兰明章, 项斌峰, 周健, 等. 快凝快硬高贝利特硫铝酸盐水泥熟料水化机理研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(8): 2720–2724.
LAN Mingzhang, XIANG Bingfeng, ZHOU Jian, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2017, 36(8): 2720–2724.

[7] PÉRA J, AMBROISE J. New applications of calcium sulfoaluminate cement[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(4): 671–676.

[8] GLASSER F P, ZHANG L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(12): 1881–1886.

[9] 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999.
WANG Yanmou, SU Muzhen, ZHANG Liang. Sulphoaluminate Cement (in Chinese). Beijing: Press of Beijing University of Technology, 1999.

[10] 桂雨, 廖宜顺, 蒋卓. 硼砂对硫铝酸盐水泥水化行为的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(11): 3720–3723.
GUI Yu, LIAO Yishun, JIANG Zhuo. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2016, 35(11): 3720–3723.

[11] ZOU D, ZHANG Z, WANG D. Influence of citric acid and sodium gluconate on hydration of calcium sulfoaluminate cement at various temperatures[J]. Constr Build Mater, 2020, 263: 247–256.

[12] ZAJAC M, SKOCEK J, BULLERJAHN F, et al. Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements[J]. Cem Concr Res, 2016, 84: 62–75.

[13] MÖSCHNER G, LOTHENBACH B, FIGI R, et al. Influence of citric acid on the hydration of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(4): 275–282.

[14] CHEUNG J, JEKNAVORIAN A, ROBERTS L, et al. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(12): 1289–1309.

[15] 陈啸洋, 毕万利, 张婷婷, 等. 柠檬酸对氯氧镁水泥的改性[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(7): 884–890.
CHEN Xiaoyang, BI Wanli, ZHANG Tingting, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(7): 884–890.

[16] CODY A M, LEE H, CODY R D, et al. The Effects of Chemical Environment on the Nucleation, Growth, and Stability of Ettringite

$[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO4)_3·26H_2O$[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(5): 869–881.

[17] 王琴, 李时雨, 潘硕, 等. 不同缓凝剂对高贝利特硫铝酸盐水泥性能的影响及机制[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(2): 239–246, 254.
WANG Qin, LI Shiyu, PAN Shuo, et al. J Build Mater(in Chinese), 2020, 23(2): 239–246, 254.

[18] 王子明, 张瑞艳, 王志宏. 聚羧酸系高性能减水剂的合成技术[J]. 材料导报, 2005, 19(9): 44–46.
WANG Ziming, ZHANG Ruiyan, WANG Zhihong. Mater Rep(in Chinese), 2005, 19(9): 44–46.

[19] 唐芮枫, 王子明, 何欢, 等. 聚羧酸系减水剂复配 β-环糊精对高贝利特硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(11): 4000–4006.
TANG Ruifeng, WANG Ziming, HE huan, et al. Mater Rep(in Chinese), 2018, 32(11): 4000–4006.

[20] THOMAS S, TIM R CHRISTIANE R, et al. Calcium complexation and cluster formation as principal modes of action of polymers used as superplasticizer in cement systems[J]. Cem Concr Res, 2015, 73: 42–50.

[21] PLANK J, WINTER C. Competitive adsorption between superplasticizer and retardermolecules on mineral binder surface[J]. Cem Concr Res, 2008, 38: 599–605.

[22] BURRIS L E, KURTIS K E. Influence of set retarding admixtures on calcium sulfoaluminate cement hydration and property development[J]. Cem Concr Res, 2018, 104: 105–113.

[23] 李高明. 调凝剂对水泥水化历程的调控及作用机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
LI Gaoming. Regulation and mechanism of adjustable solidification agent on cement hydration process(in Chinese, dissertation).Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.

[24] 郑林萍, 李文斌, 张普玉. 柠檬酸改性聚天冬氨酸阻垢剂的合成及性能研究[J]. 环境科学与技术, 2007(11): 30–31.
ZHENG Linping, LI Wenbin, ZHANG Puyu. Environ Sci Technol(in Chinese), 2007(11): 30–31.

[25] 丁益, 方有春, 任启芳, 等. 不同类型缓凝剂对建筑石膏的缓凝作用[J]. 材料导报, 2016, 30(6): 121–124.
DING Yi, FANG Youchun, REN Qifang, et al. Mater Rep(in Chinese), 2016, 30(6): 121–124.

[26] LESAGE K, CIZER Ö, DESMET B, et al. Plasticising mechanism of sodium gluconate combined with PCE[J]. Adv Cem Res, 2015, 27(3): 163–169.