

磷酸二氢铵对硅酸盐水泥早期水化的影响

周 鑫, 刘赞群, 赵倚琳, 黄佳雯

(中南大学土木工程学院, 长沙 410075)

摘 要: 磷酸盐是常用的一类硅酸盐水泥无机缓凝剂, 目前对碱金属磷酸盐(磷酸钠)研究较广, 缺乏对酸式磷酸盐(磷酸二氢铵)的研究。以相同质量的磷酸钠作为参照, 通过水泥凝结时间、水化热、Zeta 电位、早期孔溶液组成、热重分析、X 射线衍射分析和扫描电镜等试验, 研究了磷酸二氢铵对硅酸盐水泥早期水化的影响。结果表明: 磷酸钠掺入后在水泥颗粒表面沉淀磷酸钙抑制水泥早期水化。磷酸二氢铵一方面能更快速被硅酸盐水泥颗粒吸附, 在颗粒表面迅速沉淀生成羟基磷灰石; 另一方面, 羟基磷灰石具有比磷酸钙更强吸附无机离子的能力, 导致磷酸二氢铵比磷酸钠能更显著地降低水泥水化放热速率, 延长水化诱导期, 水泥的水化 3 d 总放热量更低, 磷酸二氢铵具有比磷酸钠更持久的缓凝效应。

关键词: 磷酸二氢铵; 硅酸盐水泥; 缓凝; 水化

中图分类号: TU528.04 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0614-10

网络出版时间: 2023-12-05



混凝土在搅拌过程中必须掺入各种化学外加剂来改善性能, 其中, 高效减水剂和缓凝剂占有很大比重。根据相关数据统计, 2019 年中国高效减水剂产量约为 1 345 万 t, 缓凝剂产量约为 208 万 t^[1-3]。作为最常用的化学外加剂之一, 缓凝剂具有延缓水泥凝结过程的作用^[4-6]。特别是在夏季, 掺入缓凝剂可以增加混凝土的工作时间, 对于混凝土夏季高温施工、远距离输送具有重要意义^[7]。由于不同缓凝剂影响水泥水化动力学的方式不同, 表现了不同的缓凝机理。目前, 缓凝剂延缓水泥水化的机理主要分为以下 4 种^[8-11]: 1) 沉淀机理, 缓凝组分在水泥颗粒表面形成沉淀包覆, 推迟水化进程; 2) 络盐机理, 缓凝组分通过络合作用与溶液中的钙离子形成络合物, 抑制早期水化产物的形成; 3) 吸附机理, 缓凝组分吸附在水泥颗粒表面延缓水化; 4) 成核生长抑制机理, 液相中氢氧化钙的析晶过程被抑制, 引起水化速度减慢。

当前用于硅酸盐水泥缓凝剂的磷酸盐常见包括单磷酸盐(磷酸钠)和聚磷酸盐类化合物(焦磷酸钠、三聚磷酸钠和六偏磷酸钠)^[12-22]。不同磷酸盐的缓凝作用机理不同, 碱金属单磷酸盐推迟水泥水化主要依赖与钙离子的沉淀机理, 即磷酸根离子与水泥浆体液中

中的钙离子反应, 在水泥颗粒表面形成难溶的磷酸钙沉淀膜层^[14]; 碱金属聚磷酸盐通过络合作用与溶液中的钙离子形成络合物, 吸附在水泥颗粒表面, 进而产生缓凝^[16]。另一方面, 碱金属离子一定程度上会促进水泥的早期水化, 提高水泥结晶成核和晶体生长阶段的反应速率^[23], 从而影响缓凝效果。

在现有研究中, 磷酸钠(Na_3PO_4 , NP)是研究较多的碱金属单磷酸盐类缓凝剂^[12-21]。文献[13-14]研究了掺量为 0.2% (质量分数)的磷酸钠对水泥水化的影响, 指出磷酸钠与钙离子生成磷酸钙沉淀在水泥颗粒表面而引起缓凝; 文献[16-20]中磷酸钠掺量选取 0.5%, 其中文献[16]推测磷酸钠产生缓凝效应的原因可能是生成了羟基磷灰石包覆在水泥表面。从已有研究可知, 磷酸钠掺量一般常为 0.5%, 由于对磷酸钠缓凝作用的不同解释可能会影响其实际应用, 需要明确其缓凝机理。

磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NHP)是一种酸式磷酸盐, 常用于制备磷酸盐水泥^[24], 作为磷酸盐, 其也可用作缓凝剂, 而且可能具有比常用磷酸钠更持久的缓凝效应。 NH_4^+ 易挥发, 或可以避免碱金属离子对水泥水化的影响, H_2PO_4^- 具有比 PO_4^{3-} 更大的电离

收稿日期: 2023-06-07。 修订日期: 2023-07-05。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB2602602)资助项目。

第一作者: 周 鑫(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘赞群(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-06-07. Revised date: 2023-07-05.

First author: ZHOU Xin (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 214811016@csu.edu.cn

Correspondent author: LIU Zanqun (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zanqun.liu@csu.edu.cn

常数,能更快速与碱性的水泥颗粒反应,影响水化。有研究^[25]发现磷酸二氢铵对注浆用的水泥基浆液具有较好的缓凝效应,但对其缓凝效应作用机理并未深入分析。

参照已有研究^[16-20]选取最常用掺量(0.5%)的磷酸钠作为对照,通过水泥凝结时间、水化热、Zeta 电位、早期孔溶液组成、热重分析、X 射线衍射分析和扫描电镜等试验,展开磷酸二氢铵和磷酸钠影响硅酸盐水泥水化动力学的对比研究,分析磷酸二氢铵对硅酸盐水泥水化动力学的影响,揭示磷酸二氢铵延缓硅酸盐水泥水化的机理,为磷酸二氢铵作

为磷酸盐类缓凝剂的应用提供理论参考,进一步完善和扩充磷酸盐作为硅酸盐水泥缓凝剂的体系。并在后续研究中进一步分析磷酸二氢铵对硅酸盐水泥力学性能和体积稳定性的影响。

1 实验

1.1 原材料

所用水泥采用基准水泥,由抚顺水泥股份有限公司按照国标 GB 8076—2008《混凝土外加剂》附录 A 要求生产,强度等级为 42.5。表 1 为其化学组成及矿物组成。磷酸二氢铵和磷酸钠采用分析纯(AR)。

表 1 水泥的化学及矿物组成

Table 1 Chemical and mineral composition of cement

w/%

Chemical composition						Mineral composition					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O _{eq}	f-CaO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
20.84	4.68	3.56	63.43	3.29	2.30	0.55	0.78	58.61	18.67	6.45	11.04

w is Mass fraction. C₂S is dicalcium silicate. C₃S is tricalcium silicate. C₃A is tricalcium aluminate. C₄AF is tetracalcium aluminoferrite.

1.2 样品成型与养护

考虑相关研究^[16-20]及磷酸二氢铵和磷酸钠的对比分析,磷酸二氢铵和磷酸钠掺量选取 0.5% (水泥质量占比),固定水灰比为 0.4。进行微观测试的水泥样品采用塑料瓶(60 mL)成型,将磷酸二氢铵和磷酸钠预先溶解在水中,搅拌至完全溶解,然后与水泥混合搅拌,将搅拌好的水泥净浆装入塑料瓶内,采用自然条件下(20±2)℃养护至规定龄期。

1.3 方法

1) 凝结时间和流动度

水泥凝结时间根据 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性》标准,使用维卡仪对水泥样品的初凝和终凝时间进行测量,当水泥接近初凝和终凝时,测试间隔分别为 5 min 和 15 min。

水泥净浆流动度按照 GB/T8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》标准,将搅拌好的水泥净浆样品注入到截锥圆模内,测定提起截锥圆模的 30 s 后,水泥净浆在光滑的玻璃平面上自由流淌部分相互垂直的 2 个方向之间所得最大直径,取平均值作为水泥净浆流动度。

2) 水化热

用 TAM Air 八通道等温量热仪监测水泥水化的放热过程,测试前,将搅拌好的水泥浆体称取相同质量放入测试瓶内,然后用盖子密封并放入量热仪中,记录水泥水化前 3 d 的放热量变化。本实验在恒温 20℃进行,数据的采集间隔为 0.5 min。

3) Zeta 电位

用 DT-1200 电声谱仪测定水泥浆体水化 10 min

内的 Zeta 电位,每分钟测定 1 个值,求取平均值。

4) 早期孔溶液组成

获取水泥孔隙溶液的方法有 2 种。初凝前采用离心法:取适量浆体置于离心管,以 2 500 r/min 速度离心 3 min,取上层清液用 0.45 μm 的针头式过滤器得到待测孔隙溶液。初凝后采用挤压法:目标压碎值为 800 kN,加压速率为 2.5 kN/s,保持时间为 600 s,将挤压出的液体用 0.45 μm 的针头式过滤器过滤得到待测孔隙溶液。取 1 mL 孔隙溶液进行 pH 值测定,另取 1 mL 孔隙溶液,滴入 36 μmol/L 浓硝酸酸化,放到 4℃左右的冰箱中保存。直至 ICP-OES 测试前,取 1 mL 酸化处理的孔溶液置于 50 mL 容量瓶中,加入超纯水定容至 50 mL。用 PS-6 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行 ICP-OES 测试,所测元素为 Ca、P、K、Na、S 等。

5) 热重分析

用 STA449C 型同步热分析仪进行热重分析。升温速率为 10℃/min,温度范围为室温至 950℃,保护气体为 N₂。采用湿磨法进行制样,在选定的不同水化龄期下破碎试样取中心部分,在玛瑙研钵中将样品和异丙醇充分混合后研磨至适当细度,使用抽滤器将研磨后的粉体与异丙醇溶液分离,然后将样品在真空干燥器下进行干燥。

6) XRD 分析

用全自动粉末衍射仪(Advance D8, Bruker, Switzerland)获得样品的 XRD 谱。测试参数:Cu-K_α靶;加速电压=40 kV;电流=40 mA;扫描范围为

5°~65°, 速率为 2 (°)/min。样品制备方式与热重分析相同。

7) 扫描电镜

用 Nova NanoSEM230 型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌和元素鉴定, 测试在真空条件下进行。将选好的样品用异丙醇终止水化, 然后将样品在真空干燥器下进行干燥。

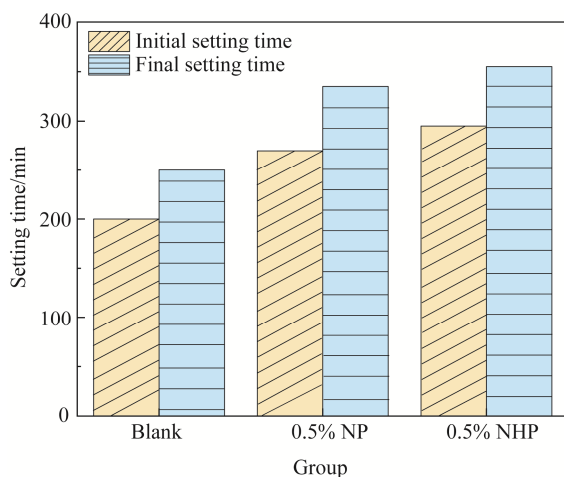
2 结果与讨论

2.1 NP 和 NHP 对水泥水化的影响

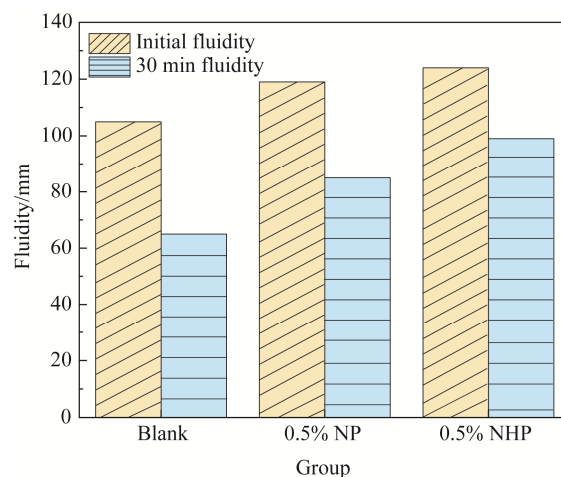
图 1 为 NP 和 NHP 对水泥凝结时间和流动度的影响。由图 1 可见, 纯水泥浆体在 200 min 后达到初凝, 在 250 min 后达到终凝。掺入 NP 和 NHP 后, 水泥浆体达到初凝及终凝的时间相应延长。相同质量的 NHP 比 NP 具有更长的初凝和终凝时间。相

较于纯水泥组, NP 组与 NHP 组的初始流动度和 30 min 流动度都相对较大。对比不同组别水泥净浆的经时流动度, 纯水泥组在 30 min 时的流动度损失率大于 40%, 而 NP 组在前 30 min 内的流动度损失率约为 30%, NHP 组在前 30 min 内的流动度损失率约为 20%, 其对水泥净浆整体流动度的保持性能较好。相同质量的 NP 和 NHP 中, NHP 由于摩尔质量较小而含有较多的磷酸根离子, 可能导致更持久的缓凝效应。但类似研究发现^[14], 相同质量的磷酸钠和磷酸二氢钠中, 并未因为磷酸二氢钠中含有更多的磷酸根离子而呈现更强的缓凝效应。因此, 磷酸根离子的数量差异并不是造成磷酸二氢铵和磷酸钠缓凝作用差异的唯一原因, 需要深入分析其缓凝机理。

图 2 为 NP 和 NHP 对水泥水化热的影响。表 2 列出了从水泥水化热测试结果中得到的主要参数。



(a) Setting time

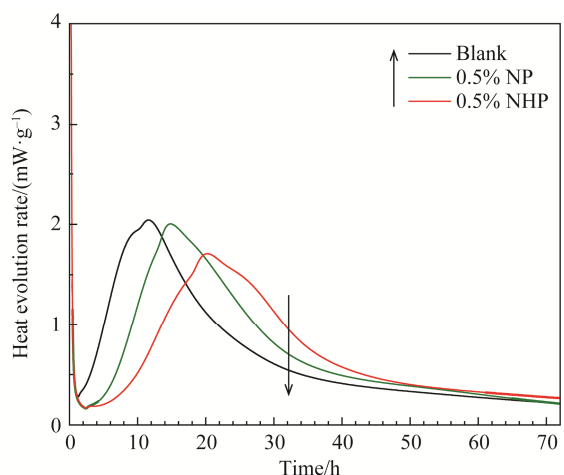


(b) Fluidity

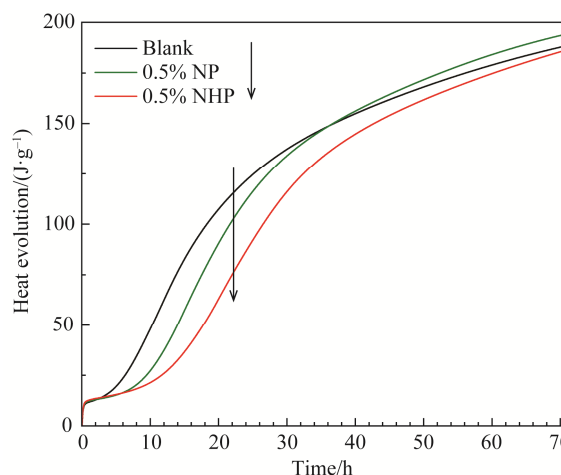
NP— Na_3PO_4 ; NHP— $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

图 1 NP 和 NHP 对水泥凝结时间和流动度的影响

Fig. 1 Effect of NP and NHP on setting time and fluidity of cement



(a) Heat flow



(b) Total heat

图 2 NP 和 NHP 对水泥水化热的影响

Fig. 2 Effect of NP and NHP on heat evolution of cement hydration

表 2 NP 和 NHP 对水泥水化热参数的影响

Table 2 Parameters obtained from the calorimetry results of NP paste and NHP paste

Sample	Induction period length/h	Heat flow rate of the acceleration period/(mW·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Maximum heat flow value for the main peak/(mW·g ⁻¹)	Cumulative heat during/(J·g ⁻¹)		
				6 h	12 h	24 h
Blank	1.81	0.21	2.04	25.09	62.46	121.62
0.5% NP	4.14	0.15	2.00	16.35	37.36	111.75
0.5% NHP	5.49	0.07	1.70	16.01	25.88	86.55

由图 2a 可见, NP 和 NHP 的掺入对水泥的早期水化进程产生了显著影响, 主要表现为水化诱导期延长、放热峰延后、峰强降低以及峰形变宽。NHP 组的水化诱导期比 NP 组更长(比 NP 组长 32.6%)。进入加速期后, NHP 组达到主放热峰的时间较 NP 组也有所推迟, NHP 组快速增长期的放热速率小于 NP 组(比 NP 组低 53.3%), 且 NHP 组水泥水化主放热峰的峰强较低, 峰形较宽, 说明 NHP 的掺入使得水泥水化反应以更持久和更温和的方式进行。从水泥的总放热量曲线可以看出, NP 组的 3 d 水化放热总量高于纯水泥组, 但 NHP 的掺入降低了水泥的 3 d 水化放热总量。此外, NHP 组总放热量进入快速增长期的时间比 NP 组较晚。由表 2 所知, NHP 组在水化 24 h 内的累积水化热比 NP 组低 22.6%。因此, NHP 比 NP 更大程度阻碍了水泥的早期水化过程。

2.2 NP 和 NHP 对水化产物物相组成的影响

NP 和 NHP 对硅酸盐水泥 Zeta 电位的影响如表 3 所示。

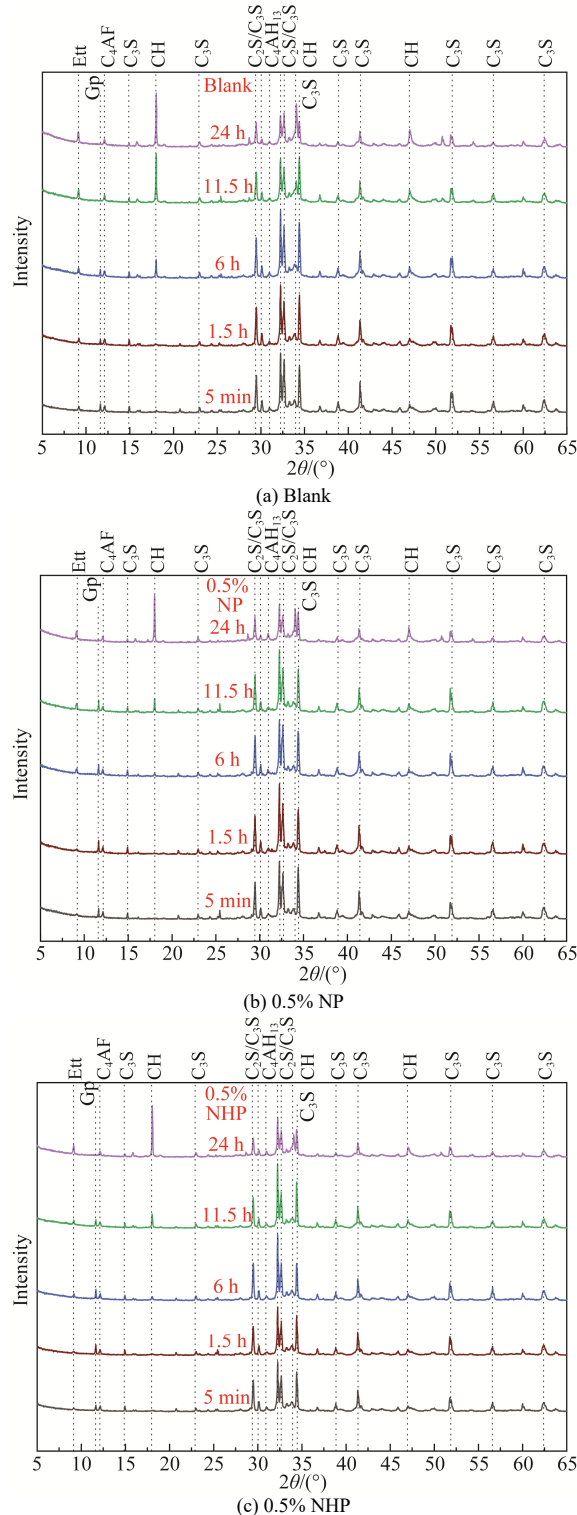
表 3 NP 和 NHP 对水泥 Zeta 电位的影响

Table 3 Effect of NP and NHP on Zeta potential of cement

ϕ/mV		
Blank	0.5% NP	0.5% NHP
6.7	-10.9	-17.4

Zeta 电位降低表示在水泥表面形成了包覆层, 电位降低越多, 表层沉淀覆盖更多。磷酸盐与水泥水化产物可能生成磷酸钙和羟基磷灰石包裹在水泥颗粒表面^[26-28], 当 pH=11~13 左右时, 羟基磷灰石的 Zeta 电位约为-20~-30 mV^[29], 当 pH=11 左右时, 磷酸钙的 Zeta 电位约为-3 mV^[30]。由表 3 可知, 水泥浆体最初带有大约 7 mV 的正电荷, NP 组水泥浆体的 Zeta 电位降低至-10.9 mV, 与研究[16]结果一致。NHP 组 Zeta 电位降低至-17.4 mV, 推断生成了羟基磷灰石。虽然研究[16]推测 NP 组中生成了羟基磷灰石包裹在水泥表面, 但与羟基磷灰石的 Zeta 电位相差较大, 其产物需要进一步分析和鉴定。

图 3 为各组水泥净浆不同水化阶段水化产物的 XRD 谱。图 4 为水化产物的热重分析结果。图 4 中的 DTG 曲线分为 2 部分: 50~200 °C 为第 1 阶段, 即 C-S-H、钙矾石和石膏相失水分解; 400~550 °C 为第 2 阶段, 即氢氧化钙脱羟基(-OH)分解。



Ett is ettringite. CH is calcium hydroxide. C₄AH₁₃ is hydration products of tricalcium aluminate.

图 3 不同水化时间水泥浆体的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of cement pastes after different hydration times

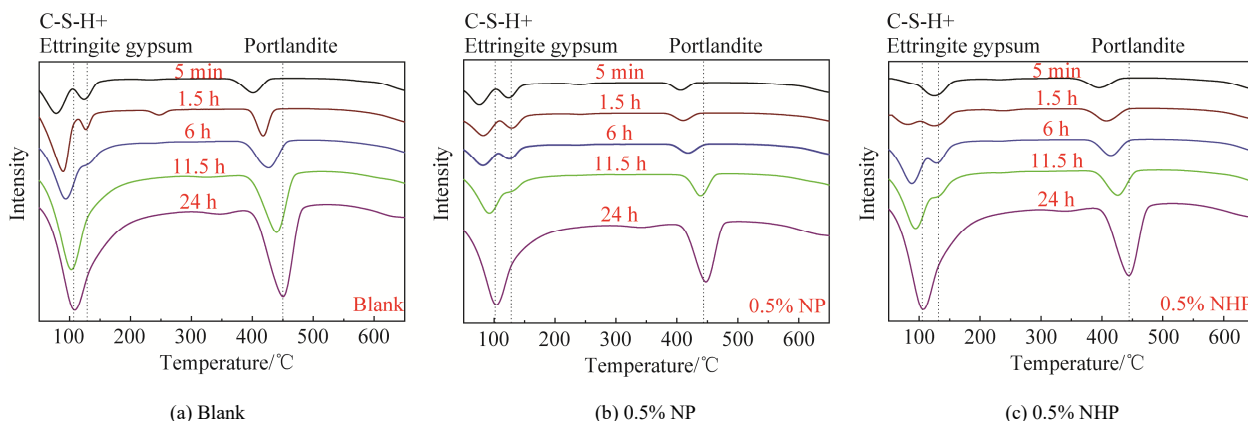


图4 不同水化时间水泥浆体的DTG曲线

Fig. 4 DTG curves of cement pastes after different hydration times

综合 XRD 和热重分析结果可知, 纯水泥组在水化 1.5 h 就出现了较为明显的 C-S-H、钙矾石及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 失水峰, 但 NP 组与 NHP 组在初始阶段 (5.0 min~1.5 h) C-S-H、钙矾石及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的峰强显著较弱, 直至水化 6 h, C-S-H 和钙矾石的峰强才有所增强。图 5 为 NP 和 NHP 对水泥各水化产物经过不同水化时间生成量的影响。

由图 5 可见, NP 和 NHP 的掺入减缓了早期 C_3S

和 C_3A 的溶解速率, NHP 组中 C_3S 和 C_3A 的残余含量在前 24 h 内较 NP 组更高。相对应, NHP 组中钙矾石的生成量低于 NP 组。各组的初始氢氧化钙含量几乎相同, 但随后 NP 组和 NHP 组在前 24 h 内始终保持着较低的氢氧化钙含量和化学结合水含量, 这是体系早期水化延迟的直接表现, 而且 NHP 组中含量更低, 这说明 NHP 比 NP 更能延缓水泥矿物熟料水化。

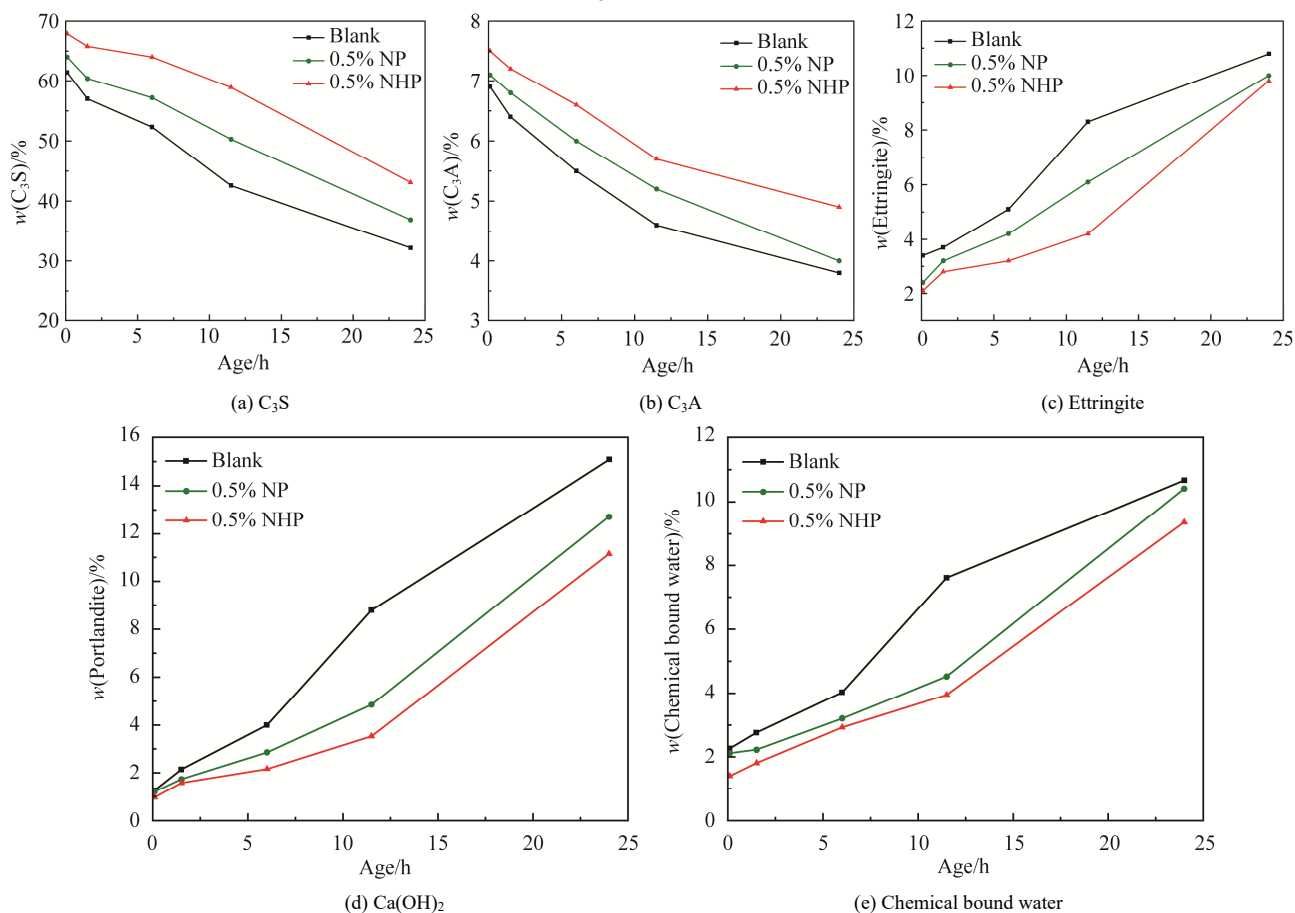
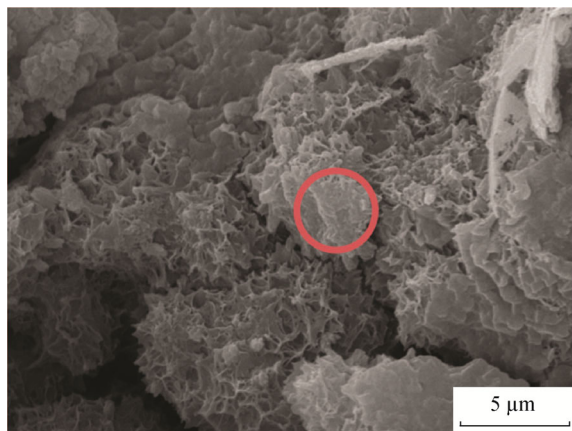


图5 NP 和 NHP 对水泥水化产物的影响

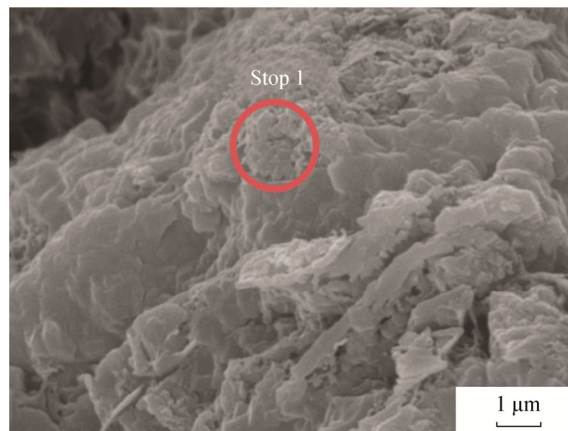
Fig. 5 Effect of NP and NHP on hydration phases of cement

掺入 NP 和 NHP 后,水泥浆体的 Zeta 电位降低,这说明在水泥颗粒表面生成了覆盖物,可能是磷酸钙或者羟基磷灰石^[29-32]。但 XRD 分析中都未发现这 2 类物相,其原因可能是产物生成量太少,或者产物处

于不稳定的非晶态或者晶型较差的形态^[33-34]。为了进一步鉴定生成产物,对 NP 组和 NHP 组的产物进行形貌和元素分析。图 6 与图 7 分别为 NP 组与 NHP 组水化 24 h 样品的 SEM 图像。

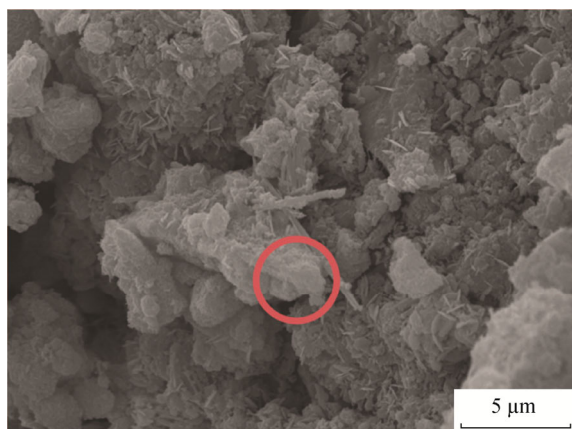


(a) 5 000 times

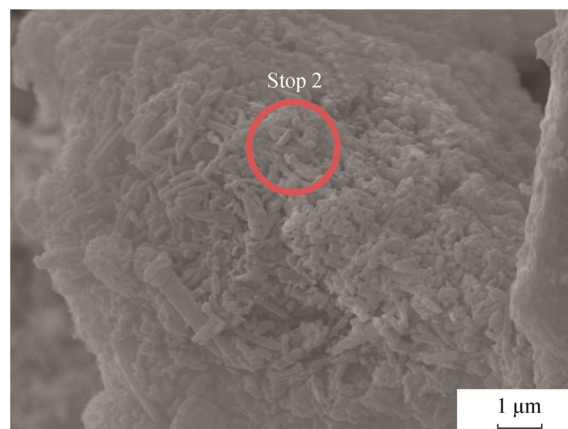


(b) 10 000 times

图 6 NP 组水化产物 SEM 照片
Fig. 6 SEM image of hydration phase of NP paste



(a) 5 000 times



(b) 10 000 times

图 7 NHP 组水化产物 SEM 照片
Fig. 7 SEM images of hydration phase of NHP paste

从 NP 组以及 NHP 组的微观形貌对比可以看出,在 NP 组中观察到了明显的层状沉积物,在较大放大倍数下,可以看出沉积物的分布也不规则,推断产生了非晶结构。纵观 NHP 组的水泥石表面,附着了大大小小的团簇状物质。为了鉴定其元素组成,进行了能量色散 X 射线光谱分析(EDS),结果列于表 4。

由表 4 可知,1 区 Ca/P 的摩尔比为 1.47 : 1.00,与磷酸钙中各元素摩尔比的理论值(1.5 : 1.0)相当,因此 NP 组主要生成了磷酸钙沉淀附着在水泥表面。2 区 Ca/P 的摩尔比为 1.7 : 1.0,接近于羟基磷灰石中各元素摩尔比的理论值(1.67 : 1.00),因此 NHP 组的产物主要是羟基磷灰石。由于羟基磷灰石独特的

表 4 NP 和 NHP 生成产物的 EDS 元素分析
Table 4 EDS element analysis of NP paste and NHP paste

Element	Spot 1		Spot 2	
	Molar fraction/%	Molar ratio	Molar fraction/%	Molar ratio
O	64.27	7.72	74.55	11.43
Na	4.42	0.53		
Mg	1.27	0.15	0.15	0.02
Al	2.58	0.31	2.96	0.45
Si	4.25	0.51	0.75	0.12
P	8.33	1.00	6.52	1.00
S	0.73	0.09	3.69	0.57
K	0.43	0.05	0.15	0.02
Ca	12.23	1.47	11.07	1.70
Fe	1.49	0.18	0.15	0.02

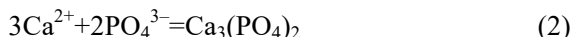
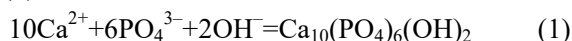
表面结构, 决定了它可以与许多无机离子和有机物进行交换和吸附^[35–37], 容易吸附 SiO_4^{4-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等^[38–39], 并进一步影响羟基磷灰石的产物形态, 从而表现出更强的缓凝作用。

2.3 NP 和 NHP 对水泥浆体液相离子浓度的影响

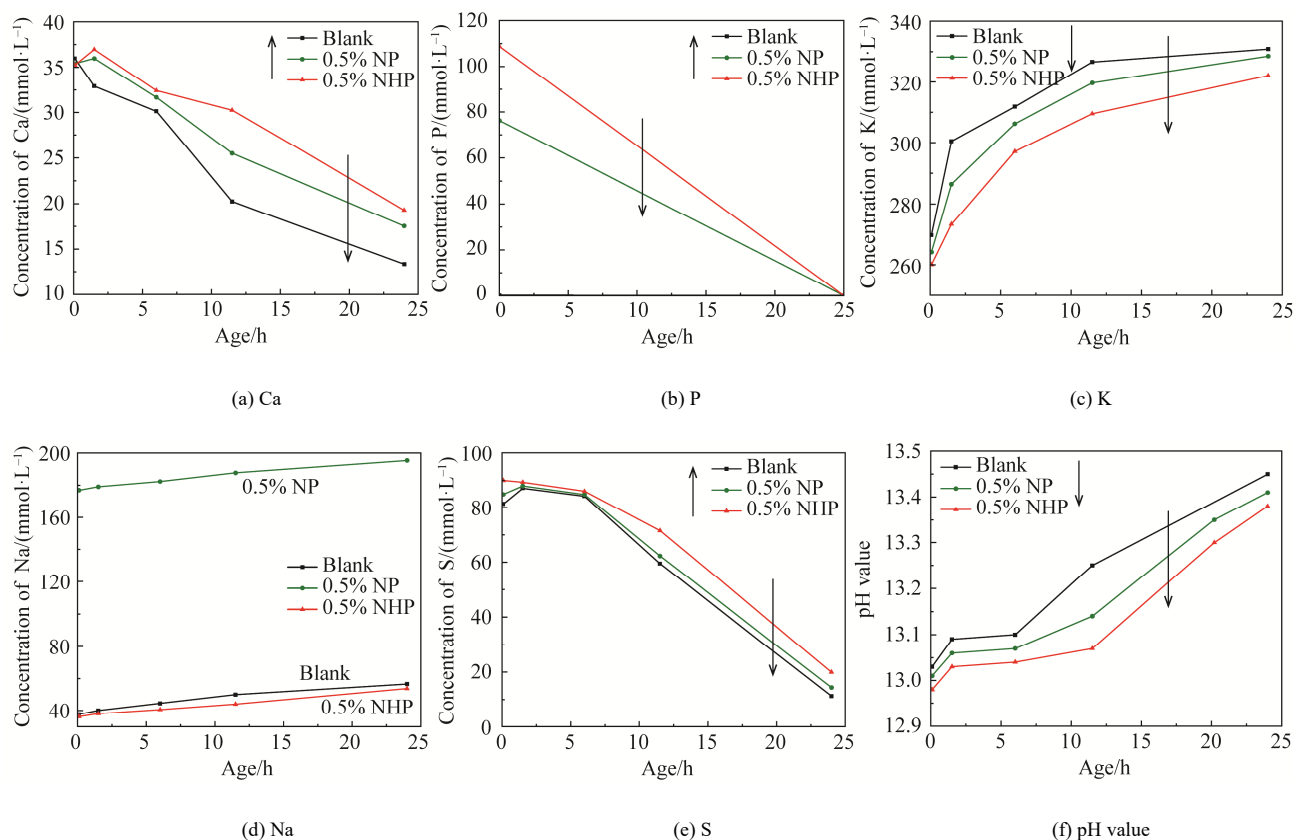
为深入分析 NP 和 NHP 对硅酸盐水泥的缓凝效应, 进一步对早期水化水泥浆体孔溶液中各离子浓度随时间的变化进行分析。图 8 为 NP 和 NHP 对水泥浆体液相离子浓度的影响。

由图 8a~图 8b 可见, 不同水化时间钙浓度和磷浓度的变化情况。由于 C_3S 、 C_3A 和石膏的快速溶解, 各组的 Ca^{2+} 浓度在早期迅速达到较高水平, 并随时间不断降低^[40]。掺入 NP 和 NHP 后, Ca^{2+} 浓度升高, 且 NHP 组的 Ca^{2+} 浓度始终高于 NP 组, 说明早期 NHP 组中 Ca^{2+} 的沉淀反应比 NP 组延迟更慢。水泥水化开始时, NHP 组的磷浓度大于 NP 组, 这是由于单位质量的 NHP 中磷含量大于 NP 组。但随着水泥水化 5 min 时, 孔隙溶液中的磷浓度大约为零, 表明 2 种液相中的 PO_4^{3-} 已经反应沉淀生成固相产物, 同时也说明 NHP 能更快速被硅酸盐水泥颗粒吸附, 迅速沉淀生成固

相产物。其原因是 NHP 为酸性, 与水泥水化产物中碱性物质反应更强烈。孔溶液中钙浓度和磷浓度的变化, 从侧面证明了 NHP 和 NP 对硅酸盐水泥的缓凝作用不是通过络合作用影响液相中的钙浓度, 是在水泥颗粒表面形成沉淀附着。结合 SEM 的结果, 由于水泥浆体液相的高钙浓度和高 pH 值, NHP 的掺入主要形成羟基磷灰石沉淀, NP 掺入后主要沉淀磷酸钙, 吸附在水泥颗粒表面形成一层庇护性的屏障, 限制水分子和其它离子的扩散, 进而阻碍水化产物的成核。反应式如式 (1)~(2) 所示。



水泥水化时, 由于水泥矿物溶解会释放出较多的钾、钠离子, 以及自由水的不断消耗, 使得钾、钠离子浓度随着水化不断进行持续增长。由图 8c~图 8d 可见, 由于 NP 引入了大量钠离子, NP 组中钠浓度显著高于纯水组, NHP 组中钾、钠浓度最低, 可能由于在水泥颗粒表面形成沉淀包覆, 引起水化速度减慢, 自由水消耗更慢, 钾、钠离子浓度较低。



Note: Blank's data in Fig.8b coincides with the horizontal axis.

图 8 NP 和 NHP 对水泥浆体液相离子浓度的影响

Fig. 8 Effect of NP and NHP on ion concentration in fluid phase of cement pastes

由图 8e 可见, 相较于 NP 组, NHP 组的 SO_4^{2-} 浓度有所增加, SO_4^{2-} 来源于石膏, 液相中 SO_4^{2-} 浓度较高说明石膏消耗量减少, 钙矾石生成量降低, 与图 5 中的结果对应。由于 NHP 组中羟基磷灰石的形成会消耗 OH^- , 导致 pH 值下降(见图 8f)。随着水化的持续进行和自由水的消耗, 诱导期后溶液 pH 值迅速上升^[41]。然而, NHP 组中 pH 值的快速上升阶段推迟更晚, 这也表明 NHP 更大程度延缓了水泥的早期水化进程。

另一方面, 对水泥浆体早期孔溶液进行全元素分析时, 并未检测发现 N 元素, 这说明当磷酸二氢铵掺入硅酸盐水泥净浆后, NH_4^+ 与 OH^- 迅速生成氨气逃逸至空气中, 能避免磷酸钠中碱金属离子一定程度上促进硅酸盐水泥早期水化的影响^[23]。

3 结论

通过对比相同质量的磷酸钠(水泥质量的 0.5%), 分析了磷酸二氢铵对硅酸盐水泥早期水化的影响, 研究结论如下:

1) 磷酸二氢铵和磷酸钠都能延长硅酸盐水泥的凝结时间, 延缓净浆流动度的经时损失, 但磷酸二氢铵的缓凝效果更为显著。

2) 磷酸二氢铵和磷酸钠都能抑制 C_3S 和 C_3A 的溶解速率, 从而降低硅酸盐水泥水化放热速率, 延长水化诱导期, 降低水化 3 d 总放热量, 抑制硅酸盐水泥水化, 但磷酸二氢铵的抑制效果更显著。

3) 对比磷酸钠, 磷酸二氢铵能更快速被硅酸盐水泥颗粒吸附, 迅速沉淀生成固相产物, 抑制水泥水化。

4) 磷酸钠在硅酸盐水泥颗粒表面沉淀生成磷酸钙抑制水泥水化, 磷酸二氢铵在硅酸盐水泥颗粒表面沉淀生成羟基磷灰石抑制水泥水化。

参考文献:

- [1] PLANK J, SAKAI E, MIAO C W, et al. Chemical admixtures—Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 81–99.
- [2] HUANG Y Y, XU C, LI H X, et al. Utilization of the black tea powder as multifunctional admixture for the hemihydrate gypsum[J]. *J Clean Prod*, 2019, 210: 231–237.
- [3] 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.
- [4] BEN-DOR L, RUBINSZTAIN Y. The influence of phosphate on the hydration of cement minerals studied by DTA and TG[J]. *Thermochim Acta*, 1979, 30(1–2): 9–14.
- [5] LIEBER W. L'effet des additions minérales sur la prise et le durcissement des ciments Portland[J]. *Zement KalK Gips*, 1973, 26(2): 75–79.
- [6] LIEBER W. The influence of phosphates on the hydration of Portland cement[C]//the VI International congress on the chemistry of cement. 1974.
- [7] SHEN W G, GAN G J, DONG R, et al. Utilization of solidified phosphogypsum as Portland cement retarder[J]. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2012, 14(3): 228–233.
- [8] LEI L, LI R, FUDDIN A. Influence of maltodextrin retarder on the hydration kinetics and mechanical properties of Portland cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 114: 103774.
- [9] BULLARD J W, JENNINGS H M, LIVINGSTON R A, et al. Mechanisms of cement hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1208–1223.
- [10] SCRIVENER K, OUZIA A, JUILLAND P, et al. Advances in understanding cement hydration mechanisms[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 124: 105823.
- [11] JAWED J, SKALNY J, YOUNG J F, et al. Hydration of portland cement. Structure and performance of cements[J]. Barnes P. Applied Science Publishers. Essex, 1983: 284–285.
- [12] TKACZEWSKA E, KLOSEK-WAWRZYN E. Effect of phosphate PO_4^{3-} ions on cement hydration[J]. *Cem Lime Concr*, 2012, 6: 401–408.
- [13] TAN H B, ZOU F B, LIU M, et al. Effect of the adsorbing behavior of phosphate retarders on hydration of cement paste[J]. *J Mater Civ Eng*, 2017, 29(9): 04017088.
- [14] 谭洪波, 林超亮, 马保国, 等. 磷酸盐对普通硅酸盐水泥早期水化的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2015, 37(2): 1–4.
TAN Hongbo, LIN Chaoliang, MA Baoguo, et al. J Wuhan Univ Technol, 2015, 37(2): 1–4.
- [15] MA W P, BROWN P W. Hydration of sodium phosphate-modified high alumina cement[J]. *J Mater Res*, 1994, 9(5): 1291–1298.
- [16] 孔祥明, 路振宝, 石晶, 等. 磷酸及磷酸盐类化合物对水泥水化动力学的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(11): 1553–1558.
KONG Xiangming, LU Zhenbao, SHI Jing, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(11): 1553–1558.
- [17] ZHANG T, MA B G, TAN H B, et al. Effect of sodium carbonate and sodium phosphate on hydration of cement paste[J]. *J Build Eng*, 2022, 45: 103577.
- [18] KALINA L, BÍLEK V Jr, KOMOSNÁ K, et al. Effect of phosphates on the hydration process of alkali activated materials[J]. *Mater Sci Forum*, 2016, 851: 63–68.
- [19] 陈霞, 杨华全, 张建峰. 磷酸盐和氟盐对水泥凝结特性的影响及作用机理[J]. 长江科学院院报, 2015, 32(12): 109–113.
CHEN Xia, YANG Huaquan, ZHANG Jianfeng. J Yangtze River Sci Res Inst, 2015, 32(12): 109–113.
- [20] BÉNARD P, GARRAULT S, NONAT A, et al. Hydration process and rheological properties of cement pastes modified by orthophosphate addition[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(11): 1877–1883.
- [21] BÉNARD P, GARRAULT S, NONAT A, et al. Influence of orthophosphate ions on the dissolution of tricalcium silicate[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(10): 1137–1141.
- [22] COSTA R P, DE MEDEIROS M H G, RODRIGUEZ MARTINEZ E D, et al. Effect of soluble phosphate, fluoride, and pH in Brazilian phosphogypsum used as setting retarder on Portland cement hydration[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2022, 17: e01413.
- [23] 李洋, 蒋科, 黄明辉, 等. Na 碱和 K 碱对低热水泥收缩性能的影响[J].

- 长江科学院院报, 2020, 37(3): 125–130.
- LI Yang, JIANG Ke, HUANG Minghui, et al. J Yangtze River Sci Res Inst, 2020, 37(3): 125–130.
- [24] ZHENG Y, ZHOU Y, HUANG X M, et al. Effect of raw materials and proportion on mechanical properties of magnesium phosphate cement[J]. J Road Eng, 2022, 2(3): 243–251.
- [25] 阮文军, 靖向党, 王彪. 磷酸盐缓凝剂的优选与水泥复合浆液性能研究[J]. 地质与勘探, 2002, 38(4): 83–86.
- RUAN Wenjun, JING Xiangdang, WANG Biao. Geol Prospect, 2002, 38(4): 83–86.
- [26] MA W P, BROWN P W. Effect of phosphate additions on the hydration of Portland cement[J]. Adv Cem Res, 1994, 6(21): 1–12.
- [27] NURSE R W. The effect of phosphate on the constitution and hardening of Portland cement[J]. J Appl Chem, 2007, 2(12): 708–716.
- [28] CHOW L C, MARKOVIC M, TAKAGI S. Formation of hydroxyapatite in cement systems: effects of phosphate[J]. Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem, 1999, 144(1): 129–132.
- [29] 黄臻, 江亮, 谭寿洪. 羟基磷灰石水悬浮液电动特性研究[J]. 材料导报, 2000, 14(1): 60–61.
- HUANG Zhen, JIANG Dongliang, TAN Shouhong. Mater Rev, 2000, 14(1): 60–61.
- [30] 王京, 陆婉珍. 不同阻垢剂对方解石和磷酸钙表面电位的影响[J]. 岩矿测试, 1998, 17(4): 241–248.
- WANG J, LU W. Rock Miner Anal, 1998, 17(4): 241–248.
- [31] CHRISTOFFERSEN J, CHRISTOFFERSEN M R, KIBALCZYK W, et al. A contribution to the understanding of the formation of calcium phosphates[J]. J Cryst Growth, 1989, 94(3): 767–777.
- [32] ŚLÓŠARCZYK A, PASZKIEWICZ Z, ZIMA A. The effect of phosphate source on the sintering of carbonate substituted hydroxyapatite[J]. Ceram Int, 2010, 36(2): 577–582.
- [33] VECSTAUDZA J, GASIK M, LOCS J. Amorphous calcium phosphate materials: formation, structure and thermal behaviour[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1642–1649.
- [34] GROSS K A, GROSS V, BERNDT C C. Thermal analysis of amorphous phases in hydroxyapatite coatings[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 81(1): 106–112.
- [35] 韩要丛, 崔学民, 咎青峰, 等. α -TCP 水化生成羟基磷灰石机理及其应用研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(13): 62–66.
- HAN Yaocong, CUI Xuemin, ZAN Qingfeng, et al. Mater Rev, 2010, 24(13): 62–66.
- [36] 程宏飞, 孙义高, 安帅, 等. 羟基磷灰石的合成及应用研究进展[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(9): 1740–1747.
- CHENG Hongfei, SUN Yigao, AN Shuai, et al. J Synth Cryst, 2017, 46(9): 1740–1747.
- [37] 李爱玲, 邱东. 生物磷制备羟基磷灰石工艺研究[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2022, 58(4): 662–666.
- LI Ailing, QIU Dong. J Beijing Norm Univ Nat Sci, 2022, 58(4): 662–666.
- [38] 沈卫, 顾燕芳, 刘昌胜, 等. 羟基磷灰石的表面特性[J]. 硅酸盐通报, 1996, 15(1): 45–52.
- SHEN W, GU Y F, LIU C S, et al. Bull Chin Ceram Soc, 1996, 15(1): 45–52.
- [39] 周杨. 羟基磷灰石微纳结构的制备及应用研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2018.
- ZHOU Yang. Preparation of macro/nano structure hydroxyapatite and its application[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [40] HESSE C, GOETZ-NEUNHOEFFER F, NEUBAUER J. A new approach in quantitative *in situ* XRD of cement pastes: correlation of heat flow curves with early hydration reactions[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(1): 123–128.
- [41] ZHOU J, ZHENG K R, LIU Z Q, et al. Use of γ - Al_2O_3 to prevent alkali-silica reaction by altering solid and aqueous compositions of hydrated cement paste[J]. Cem Concr Res, 2019, 124: 105817.

Effect of Ammonium Dihydrogen Phosphate on Early Hydration of Portland Cement

ZHOU Xin, LIU Zhanqun, ZHAO Yilin, HUANG Jiawen

(School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China)

Extended Abstract

Introduction Phosphates are one of commonly used inorganic retarding agents in Portland cement, including monophosphates (*i.e.*, sodium phosphate) and polyphosphate compounds (*i.e.*, sodium pyrophosphate, sodium tripolyphosphate, and sodium hexametaphosphate). Different phosphate salts exhibit distinct retarding mechanisms. Among these, sodium phosphate is extensively investigated as an alkaline metal monophosphate-type retarder. However, there exist varying interpretations of the retarding action of sodium phosphate in different studies, potentially impacting its practical application, and necessitating a clear elucidation of its retarding mechanism. Ammonium dihydrogen phosphate as an acid phosphate can also serve as a retarder and exhibits a more enduring retarding effect rather than the commonly used sodium phosphate. Compared to PO_4^{3-} , the volatility of NH_4^+ or its potential to mitigate the influence of alkaline metal ions on the cement hydration and the larger ionization constant of H_2PO_4^- can have a quicker reaction with alkaline cement particles, affecting the hydration process. Some work indicate that ammonium dihydrogen phosphate has a favorable retarding effect on cementitious slurries, but its specific retarding mechanism remains less explored. It is thus necessary for the analysis of their impact on the kinetics of Portland cement hydration to conduct a comparative study between ammonium dihydrogen phosphate and sodium phosphate.

Methods Cement used was conformed to the GB 8076—2008 standard with a strength grade of 42.5. Ammonium dihydrogen phosphate and sodium phosphate were of analytical reagent grade (AR). The dosage of ammonium dihydrogen phosphate and sodium phosphate was 0.5% (in mass fraction), with a fixed water-to-cement ratio of 0.4. Cement samples for microstructural tests were

prepared in 60 mL plastic bottles. The cement paste was prepared via dissolving ammonium dihydrogen phosphate and sodium phosphate, and mixed with cement. The well-mixed cement paste was placed in the plastic bottles and cured under natural conditions at $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ until the specified age.

Cement setting time and paste flowability were determined according to GB/T 1346—2011 and GB/T 8077—2000 standards, respectively. The hydration exothermic curve of the cement paste in the early 72 h at 20°C was recorded by a model TAM isothermal calorimeter. The zeta potential within the first 10 minutes of cement paste hydration was measured by a model DT-1200 electroacoustic spectrometer. The element concentration of the pore solution was measured by a model PS-6 inductively coupled plasma optical emission spectrometer (Baird Co., USA). The thermogravimetric analysis was conducted by a model STA449C synchronous thermal analyzer (NETZSCH Co., Germany). The X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were obtained by a model Advance D8 fully automated powder diffractometer (Bruker Co., Ltd., Switzerland). The surface morphology and elemental identification of the samples were observed by a model Nova NanoSEM230 scanning electron microscope.

Results and discussion The incorporation of sodium phosphate and ammonium dihydrogen phosphate results in a corresponding extension of both initial and final setting time of the cement paste. Ammonium dihydrogen phosphate with an equal mass exhibits longer initial and final setting time, compared to sodium phosphate. Compared to the pure cement group, the addition of sodium phosphate and ammonium dihydrogen phosphate improves the flowability of the cement paste and delays the time-dependent loss of flowability, showing a more pronounced retarding effect.

Hydration heat, thermogravimetric and XRD results indicate that sodium phosphate and ammonium dihydrogen phosphate both can inhibit the dissolution rates of C_3S and C_3A , thus retarding the formation of hydration products. This leads to a reduction in the rate of heat evolution during Portland cement hydration, an extension of the induction period of hydration, a decrease in the total heat evolved during the first three days of hydration, and an overall inhibition of Portland cement hydration. However, an inhibitory effect of ammonium dihydrogen phosphate is dominant.

Based on the analysis of zeta potential and SEM results, after the addition of sodium phosphate and ammonium dihydrogen phosphate in cement, a coating layer is formed on the surface of the cement particles. Sodium phosphate precipitates as calcium phosphate on the surface of Portland cement particles, while ammonium dihydrogen phosphate precipitates as hydroxyapatite. Ammonium dihydrogen phosphate exhibits a greater retarding effect rather than sodium phosphate due to its higher adsorption capacity of hydroxyapatite for inorganic ions, compared to calcium phosphate.

The early pore solution analysis indicates that ammonium dihydrogen phosphate can be adsorbed more rapidly on Portland cement particles, leading to the rapid precipitation of solid-phase products. In addition, no nitrogen (N) element appears when analyzing the early pore solution of the cement paste with ammonium dihydrogen phosphate, indicating that NH_4^+ rapidly escape into air as ammonia when adding to the Portland cement paste. This escape of NH_4^+ effectively prevents the influence of alkali metal ions in sodium phosphate on the early hydration of Portland cement.

Conclusions Ammonium dihydrogen phosphate and sodium phosphate both were capable of prolonging the setting time of Portland cement and retarding the time-dependent loss of paste flowability with ammonium dihydrogen phosphate exhibiting a more pronounced retarding effect. These agents could inhibit the dissolution rates of C_3S and C_3A , thereby reducing the rate of heat evolution during Portland cement hydration, extending the induction period of hydration, lowering the total heat evolved during the first three days of hydration, and overall suppressing Portland cement hydration. However, the inhibitory effect of ammonium dihydrogen phosphate was dominant. Compared to sodium phosphate, ammonium dihydrogen phosphate could be more rapidly adsorbed on Portland cement particles, leading to the rapid precipitation of solid-phase products, and thereby inhibiting cement hydration. Sodium phosphate precipitated as calcium phosphate on the surface of Portland cement particles, suppressing cement hydration, while ammonium dihydrogen phosphate precipitated as hydroxyapatite on the surface of Portland cement particles, similarly inhibiting cement hydration.

Keywords ammonium dihydrogen phosphate; Portland cement; retarding; hydration