

掺 P_2O_5 水泥基材料水化动力学研究

陈霞^{1,2}, 方坤河¹, 杨华全², 彭华¹

(1. 武汉大学土木建筑工程学院 武汉 430072; 2. 长江科学院 武汉 430010)

摘要:基于水化动力学模型,采用 SEM、XRD 和 C-80 II 型导热式微量热仪研究了硅酸盐水泥和掺 P_2O_5 硅酸盐水泥胶凝体系的水化特性和水化动力学,分析了 P_2O_5 对硅酸盐水泥水化机制的影响规律。研究表明,掺入 P_2O_5 后硅酸盐水泥的水化产物数量和尺寸显著减小。 P_2O_5 掺量为 3.5% 时,硅酸盐水泥熟料水化热总量降低 32.6%,硅酸盐水泥的初凝和终凝分别被延缓 1.10 h 和 12.54 h。掺入 P_2O_5 复合体系的水化机制与硅酸盐水泥类似,加速期由自动催化反应控制,减速期由自动催化和扩散反应双重反应控制,稳定期扩散反应占据主导。 P_2O_5 会增加硅酸盐水泥在加速期和减速期的水化反应阻力,减小稳定期的水化反应阻力。掺入 P_2O_5 后,水泥在加速期和减速期的表观活化能增加,稳定期表观活化能略有降低。 P_2O_5 溶液环境有利于水泥熟料 C_3A 的水化,延缓 C_3S 和 C_2S 的水化。

关键词:缓凝;热力学参数;水化动力学参数;水化动力学

中图分类号:TQ172.44 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2010)05-0119-06

Hydration Kinetics of Cement-based Materials With P_2O_5 Incorporated

CHEN Xia^{1,2} FANG Kun-he¹ YANG Hua-quan² PENG Hua¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China;

2. Changjiang River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, P. R. China)

Abstract: By means of SEM, XRD and calorimeter C-80 II, the hydration characteristics and hydration kinetics of cement-based materials with and without P_2O_5 incorporated were investigated. It is found that the amount and size of hydration products incorporated with P_2O_5 were decreased dramatically. When 3.5% P_2O_5 was added in cement, total amount of hydration heat was decreased by 32.6% and initial and final setting were delayed by 1.10 h and 12.54 h respectively. In terms of mechanism analysis, P_2O_5 had little impact on cement hydration mechanism, and accelerating stage was controlled by chemical reaction, decreasing stage controlled by both chemical and diffusion reaction while stabilizing stage controlled by diffusion alone. The hydration resistance in both accelerating and decreasing stage was elevated while decreased in stabilizing stage. The activation energy in both accelerating and decreasing stage were reduced and increased in stabilizing stage. P_2O_5 was favorable to hydration of C_3A yet retarded hydration of C_3S and C_2S .

Key words: Retarding; Thermal parameters; Hydration kinetics; Mechanism analysis

水泥的水化是一个复杂、非均质的多相化学反应过程,在不同水化阶段水泥水化动力学具有‘即时性’^[1],即不能用一个过程表达式来笼统地概括水泥

水化全过程。各国学者从不同角度对水泥的水化动力学进行了研究。Fernandez-Jimenez 和 De Shutter 等重点研究了矿渣的水化动力学过程, Krstulovic

收稿日期:2010-03-25

基金项目:国家自然科学基金(50539010);中央公益性行业专项基金(200901066、YWF0907)

作者简介:陈霞(1983-),女,博士后,主要从事水工建筑材料与废渣利用研究,(E-mail)chenxia1017@126.com。

等将水泥基材料的水化过程划分为 3 个阶段,即结晶成核生长阶段、相边界反应阶段和扩散反应阶段^[2-4],张登祥等^[5]研究了掺粉煤灰水泥的水化动力学。鉴于此,有必要针对具体的水化过程建立相应的水化动力学模型^[6]。

针对目前日益受到关注的磷渣粉工程应用引起的严重缓凝现象^[7],现有研究一致认可主要是磷渣粉中的磷和氟引起但具体缓凝机理尚无定论。程麟等人的研究表明^[8],化学组成中含量分别为 1.44% 和 2.73% 的 P_2O_5 和 F 在 $pH=13$ 的碱性溶液中实际可溶出量只有 0.006 1% 和 0.62%。如此微量的 P_2O_5 和 F 是如何影响硅酸盐水泥水化的呢? 缓凝效应是通过什么途径作用的呢? 为此,该文采用向水泥中外掺 P_2O_5 的方法,放大 P_2O_5 对水泥缓凝效应的影响,结合水化动力学法,以动态的观点来分析化学反应过程中 P_2O_5 对于反应速率和反应方向的影响,从而揭示掺 P_2O_5 水泥基材料的化学反应宏观和微观机理^[9]。

1 试验原材料

为了排除水泥熟料中矿物掺合料的影响,试验选用中热硅酸盐水泥,其化学成分及熟料矿物成分检测结果分别见表 1。化学试剂 P_2O_5 选用分析纯,溶于水制成 P_2O_5 水溶液。

表 1 水泥化学和矿物组成

氧化物	质量酸性/%	矿物组分	质量酸性/%
SiO_2	21.04	C_3S	54.53
Al_2O_3	4.42	C_2S	19.20
Fe_2O_3	4.75	C_3A	3.66
CaO	61.58	C_4AF	14.44
MgO	4.15	—	—
SO_3	1.72	—	—
Loss	1.02	—	—

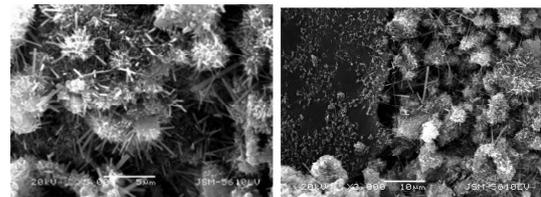
根据标准稠度确定水灰比,将硅酸盐水泥和掺 P_2O_5 硅酸盐水泥分别成型净浆,到测试龄期后破碎用无水乙醇吸干、碾碎,然后用 SEM 和 XRD 分析试样水化产物的物相变化。将水泥与水以 1:5 的比例混合,然后进行微热量热仪试验,待放热曲线稳定后终止试验。

2 试验结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 是硅酸盐水泥和掺 P_2O_5 硅酸盐水泥在水

化 3 d 的 SEM 照片。从图 1(a)可以看出水化产物以凝胶、细针棒状的 AFt 和层片状 $Ca(OH)_2$ 为主,且凝胶数量占大多数,凝胶间存在一定的孔隙。水化产物附着在水泥颗粒周围向外部空间生长,产物尺寸较大,从图上可以看到约 $50 \mu m$ 长的针棒状产物分散在孔隙中。外掺可溶性 P_2O_5 后,在图 1(b)的 SEM 照片上可以看到少量纤维状凝胶和 AFt,层片状 $Ca(OH)_2$ 团聚在水泥粒子周围,且可以清晰看到水泥粒子表面散布的侵蚀斑点。水化产物尺寸明显小于图 1(a)。对比 SEM 照片可以定性得到,掺入 P_2O_5 后水化产物的数量和尺寸都显著减小,水化速度被延缓,可以确定 P_2O_5 对硅酸盐水泥水化具有明显的缓凝效应。



(a) 硅酸盐水泥 (b) 1.5% P_2O_5 -硅酸盐水泥

图 1 3 d 硅酸盐水泥和掺 P_2O_5 硅酸盐水泥 SEM

2.2 XRD 分析

图 2 是硅酸盐水泥和掺 P_2O_5 硅酸盐水泥在 3 d 水化龄期的 XRD 谱图。由图可见,二者的水化产物基本一致,均含有氢氧化钙(CH)和部分未水化的 C_3S 和 C_2S 。但在图 2(a)中,除了 $Ca(OH)_2$ 三强峰以及部分未水化的 C_3S 和 C_2S 外,可以明显的看到 AFt 的三强线和 C_3AH_6 的衍射峰线。当掺入 3.5% P_2O_5 时,X 射线图谱变化很大, $Ca(OH)_2$ 的衍射峰急剧减弱,而 C_3S 以及 C_2S 的衍射峰异常明显,仅在 $2\theta=9.5^\circ$ 的位置可以看到少量 AFt 的衍射峰。而文献^[8、10]等的研究表明, $[PO_4]^{3-}$ 离子的存在会限制 AFt 的形成,而 $[SO_4]^{2-}$ 离子会阻碍 C_3A 的水化产物从‘六方片状’(C_4AH_{19} 、 C_4AH_{13} 、 C_2AH_6)向立方晶体(C_3AH_6)转化,既没有 C_3AH_6 生成,也没有 AFt 生成。根据研究,向硅酸盐水泥中掺入可溶性的 P_2O_5 后,水化产物中有少量 AFt 形成,但没有立方晶体 C_3AH_6 存在。

2.3 水化动力学

2.3.1 热力学参数 图 3 分别是硅酸盐水泥和掺 P_2O_5 硅酸盐水泥的水化放热速率曲线。这两者的速率曲线类似,都可以划分为水化初期(I)-诱导期(II)-加速期(III)-减速期(IV)-稳定期(V)。由图 3 可见,掺入 P_2O_5 后硅酸盐水泥的水化被显著延缓。

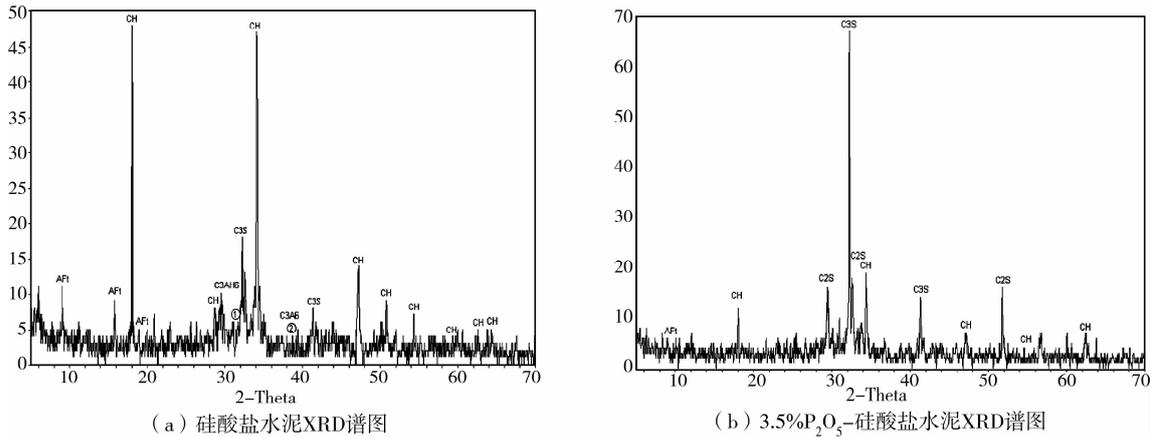


图 2 3 d 硅酸盐水泥和掺 P₂O₅ 硅酸盐水泥 XRD 谱图

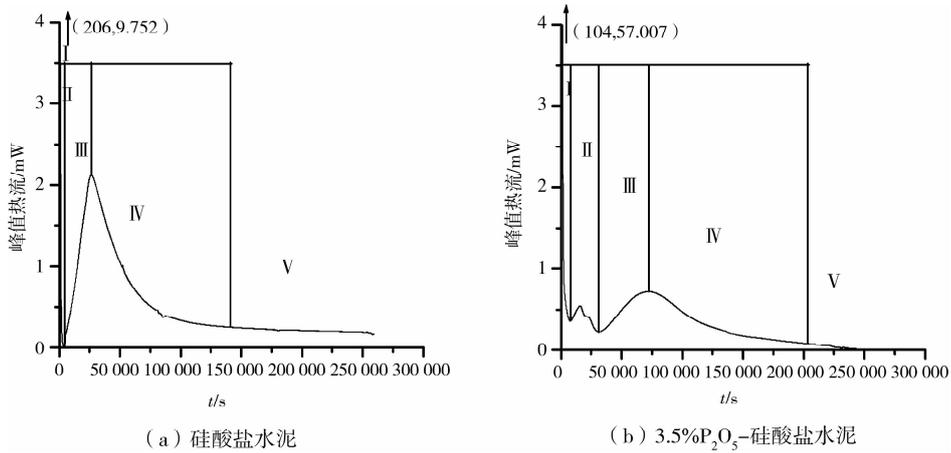


图 3 硅酸盐水泥和掺 P₂O₅ 硅酸盐水泥的水化放热速率曲线

Knudson^[11]于 1983 年提出一种水化动力学公式,可以计算出水泥粒子水化过程中释放总的热量:

$$1/P = 1/P_{\infty} + t_{0.5}/P_{\infty}(t - t_0) \quad (1)$$

式中: P 为从加速期开始计算所放出的热量; P_{∞} 为水泥颗粒终止水化时所放出的总热量; t 为从加速期开始计算的水化时间; $t_{0.5}$ 为水泥水化放热量达总热量的一半时所需的水化反应时间。

根据式(1)采用外推方程式 $1/P - 1/(t - t_0)$ 可以确定硅酸盐水泥和 P₂O₅-硅酸盐水泥胶凝体系在水化过程中释放出的总的热量值:

$$1/P' = 0.00254 + 0.0864/(t - t_0), P'_{\max} = 392.93 \text{ J/g};$$

$$1/P = 0.00378 + 0.07547/(t - t_0), P_{\max} = 264.69 \text{ J/g};$$

根据外推方程式的斜率计算得到 $t'_{0.5} = 33.95 \text{ h}, t_{0.5} = 19.98 \text{ h}$ 。

这样得到硅酸盐水泥和 P₂O₅-硅酸盐水泥的 Knudson 水化动力学表达式分别为:

$$1/P' = 1/392.93 + 122216/392.93(t - 4004) \quad (2)$$

$$1/P = 1/264.69 + 71914/264.69(t - 7904) \quad (3)$$

将硅酸盐水泥、P₂O₅-硅酸盐水泥的水化热力学参数列于表 2。

表 2 水泥基材料水化放热速率曲线特征值

胶凝体系	水化热总量/ (J · g ⁻¹)	水化初期放热峰		加速期放热峰		初凝/h
		出现时间/s	峰值热流/mW	出现时间/h	峰值热流/mW	
C100	392.93	260	9.752	7.31	2.113	1.11
3.5%P ₂ O ₅ +C100	264.69	104	57.007	19.85	0.716	2.20

从表 2 可以看出,P₂O₅ 的掺入会显著降低硅酸盐水泥的水化热总量,P₂O₅ 掺量为 3.5%时,硅酸盐

水泥的水化热总量降低了 32.6%。一般胶凝体系诱导期的结束标志浆体的初凝,加速期的峰值对应

浆体的终凝。根据水化放热速率曲线可以观察到,当 P_2O_5 掺量为 3.5% 时,浆体的初凝时长是硅酸盐水泥的 2 倍左右,终凝时间被延长了 12.54 h 左右,这说明 P_2O_5 对硅酸盐水泥具有很强的缓凝效应,与前面 SEM 和 XRD 的试验结论相一致。

水泥基材料加水拌和后 C_3A 迅速水解,形成第一个放热峰。掺入 P_2O_5 后第一个放热峰的出现时间比硅酸盐水泥提前了 156 s,且热流峰值是硅酸盐水泥初始峰值的 5.8 倍。即 P_2O_5 的掺入不仅会加速水泥熟料 C_3A 的初始水化,还会增加 C_3A 初始反应的量。对于加速期的峰值,即由 C_3S 和 C_2S 水化形成的水化放热峰,只有 0.716 mW,相比硅酸盐水泥水化峰值降低了 66%。这说明 P_2O_5 的掺入有利于 C_3A 的初始溶解水化,阻碍 C_3S 和 C_2S 的水化。

2.3.2 水化动力学参数研究 Kondo 与 Ueda^[12] 提出了一个应用于硅酸盐水泥基材料水化各阶段的通用公式:

$$G_k = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^n = Kt \quad (4)$$

式中: n 为与水化机理有关的常数。当 $n < 1$ 时,表示反应过程由自动催化反应控制;

当 $n = 1$ 时,表示反应过程由边界反应控制,即自动催化与扩散反应双重控制;

当 $n \geq 2$ 时,表示反应过程由扩散反应控制。 K 为水化速度常数; α 为水化程度, P/P_∞ 。

为了方便计算水泥水化程度与时间的关系,将式(4)改写为:

$$\ln[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = (1/n)\ln K + (1/n)\ln(t - t_0) \quad (5)$$

根据式(2)、式(3)和水化动力学表达式(5)可以分别导出硅酸盐水泥和 P_2O_5 -硅酸盐水泥水化程度与时间的函数关系:

$$\alpha'(t) = (t - 4\ 004)/(t + 118\ 212) \quad (6)$$

$$\alpha(t) = (t - 7\ 904)/(t + 64\ 010) \quad (7)$$

图 4 是硅酸盐水泥和 3.5% P_2O_5 -硅酸盐水泥的 $\ln[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] - \ln(t - t_0)$ 关系曲线,显而易见在加速期和稳定期水化过程 $\ln[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] - \ln(t - t_0)$ 拟合曲线均呈线性,而减速期为非线性。这说明 Kondo 公式不适于计算减速段的水化动力学参数,应该采用式(8)进行拟合,这是根据 Tammann 经验式 $dx/dt = K/t$ 推导出来的^[13]。遵循此推导式的水化过程由边界反应控制主导。对曲线进行线性拟合,得到的直线斜率就是水化速度常数 K 。减速期拟合关系曲线见图 5。

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = K(t - t_0) \quad (8)$$

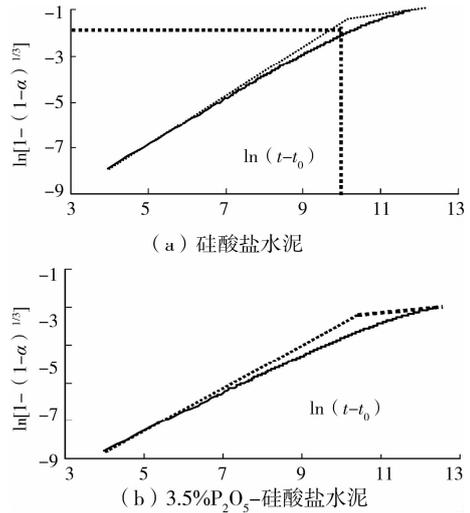


图 4 水泥水化的 $\ln[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] - \ln(t - t_0)$ 关系曲线

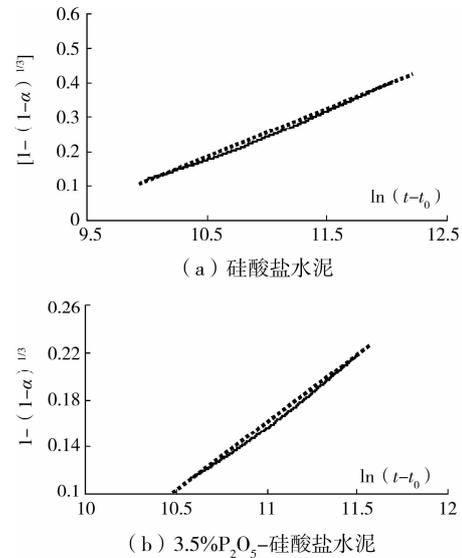


图 5 水泥减速期 $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] - \ln(t - t_0)$ 关系曲线

根据式(5)和式(8)计算得到的水化动力学参数 n 和 K 列于表 3。

由表 3 可知,在水化加速期, P_2O_5 -硅酸盐水泥胶凝体系和硅酸盐水泥胶凝体系的水化动力学参数 n 分别为 $0.98 < 1$ 和 $0.96 < 1$,水化过程均受自动催化反应控制。在稳定期,水化动力学参数 n 均大于 2.0,水化过程中扩散反应占据主导。在减速期,水化不遵循 Kondo 公式,而能很好的服从 $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = K \ln(t - t_0)$ 公式,它适用于由化学反应和扩散反应双重控制的反应。所以, P_2O_5 的掺入并不会影响硅酸盐水泥在各水化阶段的水化机制,均是从自动催化反应控制阶段过渡到受化学反应和扩散反应双重反应控制阶段,再转变为扩散反应占据主导的控制阶段。

表3 硅酸盐水泥和P₂O₅-硅酸盐水泥水化动力学参数

水化各阶段	参数	C100	3.5%P ₂ O ₅ +C100
加速期	时间/h	1.11~7.31	8.93~19.85
	<i>n</i>	0.96	0.98
	<i>K</i>	3.37×10^{-6}	2.65×10^{-6}
	表观活化能/(kJ·mol ⁻¹)	30.70	31.28
减速期	时间/h	7.31~48.65	19.85~36.36
	<i>k</i>	0.125	0.116
	表观活化能/(kJ·mol ⁻¹)	5.07	5.25
稳定期	时间/h	48.65~72.00	36.36~72.00
	<i>n</i>	2.66	2.01
	<i>K</i>	0.53×10^{-6}	0.55×10^{-6}
	表观活化能/(kJ·mol ⁻¹)	35.20	35.11

吴学权认为 *n* 值与胶凝体系组分的反应阻力有关, *n* 值越大反应阻力就越大^[14]。P₂O₅ 的掺入增加了硅酸盐水泥熟料在加速期的水化反应阻力, 导致水化速度常数 *K* 值较纯硅酸盐熟料水泥要小 ($2.65 \times 10^{-6} < 3.37 \times 10^{-6}$), 即增大了的水化反应阻力是 P₂O₅ 引起硅酸盐水泥缓凝的主要原因。在减速期, 由于 *K* 值的导出公式不同, 只具有两相比较性^[15], 尽管如此, 3.5% P₂O₅ 的掺入还是会使得硅酸盐水泥熟料的水化速度略有降低。在稳定期, P₂O₅ 的掺入会减小水泥熟料的水化阻力, 从而促进未水化水泥颗粒参与反应, 提高了胶凝体系在稳定期的水化速度 ($0.55 \times 10^{-6} > 0.53 \times 10^{-6}$)。

根据 Arrhenius 方程 $K = e^{-E/RT}$ 计算了水泥水化过程的表观活化能(见表3)。可以看出, 掺入 P₂O₅ 后硅酸盐水泥在加速期和减速期的表观活化能均较大, 说明在 P₂O₅ 液相环境中水泥中旧键断裂和水化产物新键形成所需的能力高于硅酸盐水泥^[16], 因此水化反应进行缓慢。在稳定期, 表观活化能略低于硅酸盐水泥, 即扩散速度较硅酸盐水泥略有增加。

2.4 水化机理

在 P₂O₅ 溶液环境下硅酸盐水泥的 XRD 图谱上并没有显示 C₃AH₆ 等硅酸盐的特征衍射峰, 但有少量 AFt 存在, 说明在 P₂O₅ 液相环境中 C₃A 水化形成了新的水化产物, 延缓了 C₃S 和 C₂S 的水化进程。卢金娜等人^[17]在外掺 P₂O₅ 的单矿 C₃A 的 1d 水化产物中发现了 Al(OH)₃ 凝胶, C. M. Jephott 的研究也表明, 有铝存在时硅酸盐在 pH 值大于 9 以上

时可以得到完全溶解^[17]。因此认为, 复合体系中 C₃A 的水化产物 Al(OH)₃ 凝胶的出现会反过来影响硅酸盐 C₃S 和 C₂S 的水化, 降低 C₃S 和 C₂S 的溶解度, 从而延缓了水泥熟料 C₃S 和 C₂S 的水化。C₃S 和 C₂S 水解被延缓, 从而降低了液相中 OH⁻ 离子的浓度, 有利于减小水分子穿过液相向 C₃A 表面渗透的阻力, 加速 C₃A 的水解。可以总结得到, P₂O₅ 溶液环境下水泥熟料中 C₃A 的水解会加速而 C₃S 和 C₂S 的水解被延缓, 水化动力学表现在加速期水泥的水化阻力增加, 表观活化能增大。

3 结论

1) 掺入 P₂O₅ 后, 在相同水化龄期硅酸盐水泥的水化产物数量明显减少, 水化产物尺寸显著减小。

2) 当 P₂O₅ 掺量为 3.5% 时, 硅酸盐水泥的水化热总量降低 32.6%, 硅酸盐水泥的初凝和终凝时间分别被延长了 1.10 h 和 12.54 h。

3) P₂O₅-硅酸盐水泥体系的水化机制与纯硅酸盐水泥类似, 加速期由自动催化反应控制, 然后进入到由自动催化反应和扩散反应双重反应控制的减速期, 再过渡到扩散反应占据主导的稳定期。

4) P₂O₅ 会增大水泥熟料在加速期和减速期的水化反应阻力, 降低其水化反应速率, 但会减小其在稳定期的水化反应阻力, 加速水泥熟料的水解。

5) P₂O₅ 溶液环境下硅酸盐水泥在加速期和减速期的表观活化能显著增加, 稳定期表观活化能减小。P₂O₅ 有利于水泥熟料 C₃A 的水化, 会延缓 C₃S 和 C₂S 的水化。

参考文献:

- [1] MONZO J, PAYA J, BORRAHENO B V, et al. Mechanical behavior of mortars containing sewage sludge ash and Portland cement with different tricalcium aluminate content[J]. Cement and Concrete Research, 1989, 19(1):87-94.
- [2] FERNANDEZ JEMENEZ, A PALOMO. A composition and microstructure of alkali activated fly ash binder effect of the activator [J]. Cement and Concrete Research, 2005(35): 1984-1992.
- [3] DE SHUTTER G. Hydration and temperature study of early age concrete behavior as a basis for durable concrete structure [J]. Material Structure, 2002, 35(1):15-21.
- [4] KRSTULOVIC R, DABIC P. A conceptual model of the cement hydration process [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 3(5): 693-698.
- [5] 张登祥, 杨伟军. 粉煤灰-水泥浆体水化动力学模型[J]. 长沙理工大学学报:自然科学版, 2008, 5(3):88-92.
ZHANG DENG-XIANG, YANG WEI-JUN. Hydration kinetics model studies of portland cement-fly ash pastes [J]. Journal of Changsha University of Science and Technology, 2008, 5(3):88-92.
- [6] 杨智光, 张景富, 徐明. 水泥水化动力学[J]. 钻井液与完井液, 2006, 23(3):27-30.
YANG ZHI-GUANG, ZHANG JING-FU, XU MING. Cement kinetics model[J]. Drilling Fluid&Completion Fluid, 2006, 23(3):27-30.
- [7] SHIA CAI-JUN, QIAN JUE-SHI. High performance cementing materials from industrial slag: a review[J]. Resources of Conservation and Recycling, 2000(29): 195-200.
- [8] 程麟, 盛广宏, 皮艳灵, 等. 磷渣对硅酸盐水泥的缓凝机理[J]. 硅酸盐通报, 2005, 12(4): 40-44.
CHENG LIN, SHENG GUANG-HONG, PI YAN-LING, et al. Retarding mechanism of phosphorus slag on cement[J]. 2005, 12(4):40-44.
- [9] 赵学庄. 化学反应动力学原理[M]. 北京:高等教育出版社, 1994.
- [10] 徐迅, 卢忠远, 严云. 磷渣粉对硅酸盐水泥水化特性的影响[J]. 材料导报:纳米与新材料专辑, 2008, 12(3): 316-318.
- XU XUN, LU ZHONG-YUAN, YAN YUN. Effect of phosphorous slag on hydration character of portland cement [J]. Materials Herald: Nano and New Materials, 2008, 12(3):316-318.
- [11] KNUDSON T. Particle size distribution in cement hydration [C]//The 7th International Congress on Chemistry of Cement. Paris, 1980:125-130.
- [12] SAKAI E, DIAMOND M, KONDO R. Very early hydration of tri-calcium silicate [C]//The 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980:198-203.
- [13] MEHTA P K. Influence of fly ash characteristics on the strength of Portland-fly ash mixtures[J]. Cement and Concrete Research, 1985, 15(4): 669.
- [14] 任书霞, 张光磊, 要秉文, 等. 改性硅酸盐水泥的水化动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(3): 444-450.
REN SHU-XIA, ZHANG GUANG-LEI, YAO BING-WEN, et al. Study on hydration dynamics of modified composite portland cement[J]. Bulletin of The Chinese Society, 2008, 27(3):444-450.
- [15] 阎培渝, 郑峰. 水泥基材料的水化动力学模型[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(5): 555-559.
YAN PEI-YU, ZHENG FENG. Kinetics model for the hydration mechanism of cementitious materials [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2006, 34(5): 555-559.
- [16] 刘彪, 翟国芳, 李仕群, 等. 硅酸盐与磷铝酸盐复合水泥水化动力学的研究[J]. 建筑材料学报, 2008, 11(3):259-265.
LIU BIAO, ZHAI GUO-FANG, LI SHI-QUN, et al. Research on hydration kinetics of composite cement of phosphoaluminate and silicate[J]. Journal of Building Materials, 2008, 11(3):259-265.
- [17] 韩海军, 任书霞. $[\text{SO}_4]^{2-}$ 阴离子团对改性硅酸盐水泥力学性能的影响[J]. 水泥工程, 2009(3):30-31
HAN HAI-JUN, REN SHU-XIA. Anionic group on mechanical performance of modified portland cement [J]. Cement Engineering, 2009(3):30-31.

(编辑 王秀玲)