

含镁铝尖晶石的铝酸钙水泥中物相分布状态对流变特性的影响

朱伯铨, 王玉龙, 李享成

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 合成了 3 种不同配比含镁铝尖晶石的铝酸钙水泥(CAM)。借助 X 射线衍射和扫描电子显微镜对合成的水泥试样进行了物相组成和显微结构分析, 使用电导率仪、维卡仪和流变仪测定了 CAM 水泥净浆的水化和流变特性。结果表明: 当水泥中镁铝尖晶石($MgAl_2O_4$, MA)分布在一铝酸钙($CaAl_2O_4$, CA)周围时, MA 阻碍了 CA 与水的接触, 水泥水化较难进行, 水泥砂浆凝结时间较长, 水泥净浆的屈服应力、表观黏度和触变性较小, 储能模量 G' 增长速率也较小。MA 和 CA 交错分布时, CA 晶粒外形不规整, 与水接触面积较大, 水泥水化较易进行, 水泥砂浆凝结时间较短, 水泥净浆的屈服应力、表观黏度和触变性较大, 储能模量 G' 增长速率也较大。而当 MA 分布于 CA 晶粒之间时, CA 晶粒发育完整, 水泥溶解过程较慢, 水泥凝结时间和流变参数都处于中间值。

关键词: 镁铝尖晶石; 铝酸钙水泥; 物相分布; 流变特性

中图分类号: TQ175.79 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2014)11-1383-06

网络出版时间: 2014-10-30 9:22 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7521/j.issn.0454-5648.2014.11.06.html>

Effect of Phase Distribution on Rheological Behavior of Calcium Aluminate Cement With Built-in Alumina-Magnesia Spinel

ZHU Boquan, WANG Yulong, LI Xiangcheng

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Three kinds of calcium aluminate cements ($CaAl_2O_4$, CA) with built-in alumina-magnesia spinel (MA) were prepared. The mineral composition and microstructure characteristics were investigated by techniques of X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Their setting time and rheological behavior were also analyzed. The results indicated that when MA phases distributed among CA phases, MA could hinder CA contacting with H_2O . It is thus difficult to perform the cement hydration and its setting time was longest. The values of both yield stress, viscosity, thixotropic character and the increasing rate of storage modulus G' become the minimum value. When MA and CA phases distributed crossly, the contact area between the irregular CA grain and H_2O is the greatest, the cement hydration is the fastest, and the setting time is the shortest. The yield stress, viscosity, thixotropic character and the increasing rate of G' are the maximum values. When CA phases were formed into the skeleton and MA distributed among CA phases, CA grains grow well and the cement dissolution process is slower. The setting time and the rheological parameters are the values between the maximum and the minimum.

Key words: calcium aluminate cement; alumina-magnesia spinel; phase distribution; rheological behavior

铝酸钙水泥结合刚玉浇注料具有良好的高温性能和简便的施工工艺, 广泛应用于钢铁冶金工业。随着钢包精炼技术的发展和钢液保温时间的延长^[1], 熔融钢水或钢渣对铝酸钙水泥结合刚玉浇注料的侵蚀更加严重, 必须加入镁铝尖晶石来提高浇注料的抗侵蚀性能。镁铝尖晶石可以吸收钢渣中的

2 价、3 价离子 (Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} 等), 从而增大钢渣的黏度, 减少钢渣对耐火材料的渗透与侵蚀^[2]。一般而言, 在浇注料中引入镁铝尖晶石有两种方法: 一为向浇注料中引入尖晶石粉, 但是其加入量和分散度受到限制; 二为在铝酸钙水泥的合成过程中原位形成微细镁铝尖晶石, 这种镁铝尖晶石晶

收稿日期: 2014-05-28。 修订日期: 2014-07-18。

基金项目: 国家自然科学基金(51374162)资助项目。

第一作者: 朱伯铨(1955—), 男, 教授。

Received date: 2014-05-28. Revised date: 2014-07-18.

First author: ZHU Boquan (1955—), male, Professor.

E-mail: zbqref@263.net

粒小且能够在微米区域范围内均匀分布于铝酸钙水泥结合系统中,形成具有镁铝尖晶石镶嵌状结构的新型铝酸钙水泥(CAM),其作为结合剂使用可提高浇注料的力学性能以及抗渣性能^[3-6]。目前国内外对于CAM水泥的研究主要集中在CAM水泥的合成与制备、以及对浇注料物理性能和高温性能的影响等方面^[3-4,7-10],但是少有文献研究CAM水泥浆体的流变特性。

CAM水泥浆体是一种同时具有黏、弹、塑性的复合材料,且由于铝酸钙水泥的水化活性,泥浆体系处于从液态向固态的持续变化中,其流变性的发展受时间影响显著。泥浆流变特征的检测可以描述水泥的水化过程,并揭示泥浆网络结构的形成和泥浆颗粒之间的相互关系。同时动态流变特征的研究还可在不破坏泥浆内部网络结构的前提下连续检测其结构强度的演化规律^[11]。

本项目中通过改变CAM水泥中镁铝尖晶石与铝酸钙水泥的分布状况,研究其对于水泥净体水化和流变特性的影响,希望能更好地从流变学角度理解随时间的推移CAM水泥净体内部结构的发展演变过程及规律。

1 实验

1.1 制备

1.1.1 水泥 所用原料包括工业氧化铝、轻烧镁砂、重质碳酸钙,其物理化学性质如表1所示。按表2称取原料,置于聚氨酯球磨罐中,按球、料质量比3:1加入刚玉球和原料,以300 r/min的转速研磨混合3 h,取出后按料水比5:1加入浓度为1%的聚乙烯醇溶液混合均匀,以60 MPa压强下压制成型,干燥后经1 500 °C保温3 h煅烧,随炉冷却至室温,粉碎至适当粒度即得到含镁铝尖晶石的铝酸钙(CAM)水泥。

表1 原料的物化性质

Table 1 General characteristics of the raw materials

Raw material	Physical property		Chemical composition $w/\%$					
	$D_{50}/\mu\text{m}$	$S_{SA}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	IL
Industrial alumina	13.20	1.35	96.08	0.04		0.05	0.06	3.47
Calcined magnesia	12.18	1.75		1.01	91.46	0.51	0.55	6.04
Ground calcium carbonate	6.40	1.76	0.17	55.82	0.35	0.05	0.03	43.48

S_{SA} is specific surface area and w is mass fraction.

表2 原料配比和含镁铝尖晶石的铝酸钙(CAM)水泥熟料理论产物

Table 2 Chemical and mineral phase compositions of the CAM

Sample No.	Constituent of raw materials $w/\%$			Calculated phase composition of the cement $w/\%$		
	Industrial alumina	Calcined magnesia	Ground calcium carbonate	MA	CA	CA ₂
A	66.3	20.2	13.5	77.0	19.1	3.9
B	63.1	15.9	21.0	63.3	33.8	2.9
C	59.8	11.5	28.7	47.9	50.2	1.8

w is mass fraction; MA— MgAl_2O_4 ; CA— CaAl_2O_4 ; CA₂— CaAl_2O_7 ; CAM—Calcium aluminate cement with built-in alumina-magnesia spinel.

1.1.2 水泥砂浆 按GB/T 1346—2001制备水泥砂浆样品,砂为石英砂,砂胶比为1:1。

1.1.3 水泥净浆 分别按水灰比4:1、2:5和0.33:1制备水泥净浆样品,水为自来水。

1.2 性能表征

用X'pert pro型X射线衍射仪、Nova 400 Nano型环境扫描电子显微镜和INCA IE350 PentaFET X-3型能谱仪研究水泥试样的相组成和显微结构。用Mastersizer 2000型激光粒度分析仪表征

水泥试样粉碎后粉体的粒度,其结果见表3。由表3数据可知,3组水泥的粒度基本一致且符合铝酸钙水泥的相关标准。参照铝酸盐水泥标准(GB 201—2000)测定水泥砂浆的标准稠度用水量和凝结时间。用DDSJ-308A型电导率仪测定水泥净浆(水灰比4:1)上层悬浮液的电导率。用Physica MCR301型流变仪在20 °C恒温条件下检测水泥净体的流变特性。用CC27检测系统测试静态流变特性,以水灰比2:5制备水泥净浆,剪切速率范围为0.1~300 s^{-1} 。用PP50检测系统测试动态流变特性,以水灰比0.33:1制备水泥净浆,振幅扫描测试过程中应变从0.01%~250%对数递增,恒定的角频率为10 rad/s;时间扫描测试过程中,恒定应变为0.03%,恒定角频率为10 rad/s。

表3 CAM水泥粒度

Table 3 Particle size of CAM cement

Sample No.	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$S_{SA}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
A	1.472	13.557	51.214	0.437
B	1.475	14.537	61.888	0.428
C	1.558	13.622	49.313	0.420

2 结果与讨论

2.1 CAM 水泥物相组成

图 1 为经 1500 °C 煅烧合成后水泥试样的 X 射线衍射(XRD)谱。由图 1 可知,经 1500 °C 处理后,各组水泥的主晶相均为 $MgAl_2O_4$ (MA) 和 $CaAl_2O_4$ (CA), $CaAl_4O_7$ (CA2) 的含量较低。随水泥熟料中尖晶石理论含量的降低,水泥试样的 XRD 谱中 $MgAl_2O_4$ 衍射峰 [(111)、(220)、(400)、(511)、(440) 晶面] 的强度明显逐渐降低, CA 衍射峰 [(220)、(303) 晶面] 的强度明显逐渐增强, CA2 的衍射峰较弱,强度变化不明显。

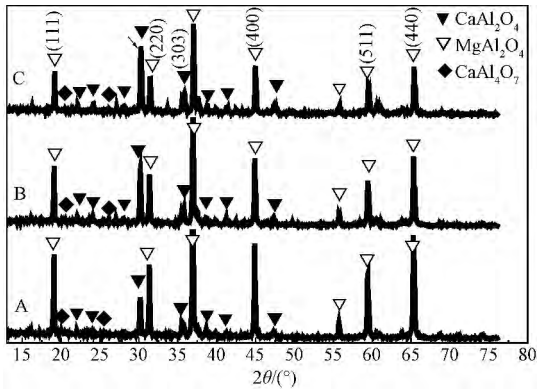


图 1 经 1500 °C 热处理后 CAM 水泥试样的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of CAM cement prepared at 1500 °C

2.2 CAM 水泥物相微区分布特征

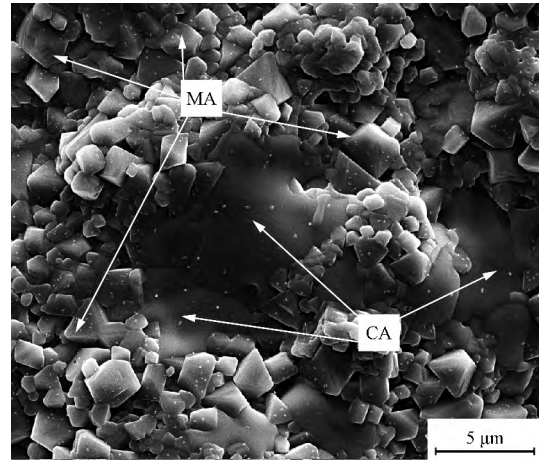
图 2 为 3 组水泥试样典型的显微结构照片,各物相的能谱分析如表 4 所示。

结合图 2 和表 4 可知,3 组水泥试样均比较致密,气孔较少,尖晶石呈团簇状聚集,尖晶石晶粒发育完整,尺寸为 1~3 μm。其中 A 组水泥 MA 晶粒较多,MA 均匀分布于 CA 晶粒周围;B 组水泥 MA 和 CA 晶粒交错生长,CA 晶粒被 MA 晶粒分割而呈现不规则的外形;C 组水泥以 CA 晶粒为骨架,晶粒发育完整,MA 晶粒均匀分布于 CA 晶粒之间。

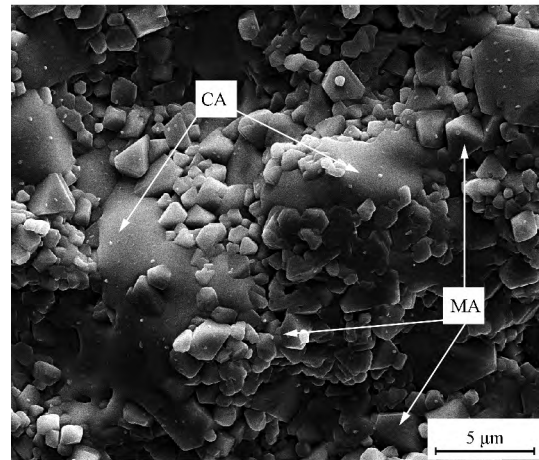
通过 PDF 卡片分别查得各物相的理论密度,由此可得各物相所占质量比如表 2 所示。结合图 2 中的显微结构可知,有相当一部分 MA 颗粒包裹于较大的 CA 颗粒的表面,A 组水泥 MA 所占体积较大,组成水泥颗粒的骨架;B 组水泥 CA 和 MA 颗粒所占体积相差不明显,呈交错分布;C 组水泥 CA 颗粒所占体积较大。

2.3 水泥水化特征

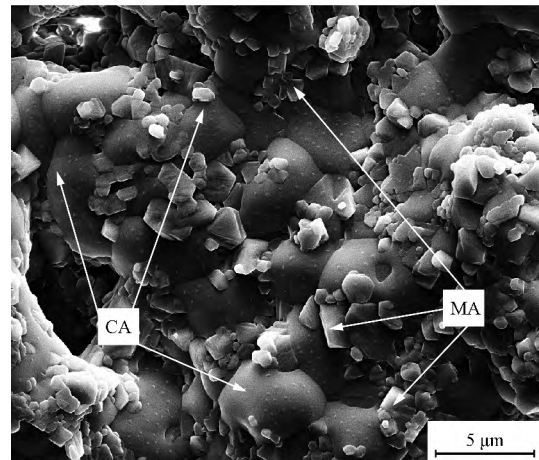
图 3 为 3 组水泥净浆样品的电导率随时间的变化,较大(4:1)水灰比可以减小水泥中因水化活性物质含量的差异而导致的水化差异。水泥与水接触溶解出 Ca^{2+} 和 $Al(OH)_4^-$,溶解饱和后结晶成核形成



(a) Sample A



(b) Sample B



(c) Sample C

图 2 经 1500 °C 煅烧合成后水泥的显微结构

Fig. 2 SEM micrographs of cement samples calcined at 1500 °C

亚稳态的 CAH_{10} 、 C_2AH_8 ,水化产物结晶长大形成网络结构,决定了水泥的凝结时间和强度^[12]。由图 3 可以看出 3 条电导率-时间曲线结构相似,均可分为 4 个阶段。第 1 阶段,伴随水的加入,铝酸钙迅速

表 4 CAM 水泥的显微物相的能谱分析

Table 4 EDS analysis of micro-phase of CAM cement

Sample	Phase	Mole fraction/%			
		Mg	Al	Ca	O
A	MA	12.15	25.19	0.97	61.68
A	CA	2.31	24.58	9.38	63.70
B	MA	12.00	22.58	0	65.42
B	CA	3.08	26.92	11.89	58.09
C	MA	13.14	26.12	1.12	59.62
C	CA	1.23	28.309	12.703	57.77

MA—MgAl₂O₄; CA—CaAl₂O₄.

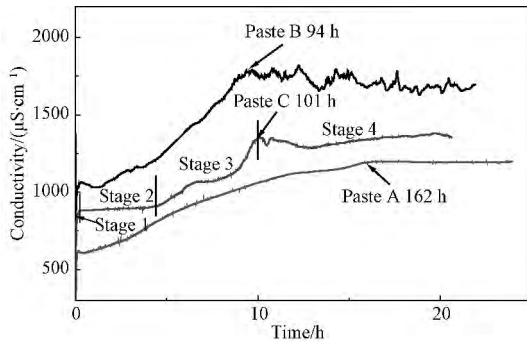


图 3 水泥净浆的电导率-时间曲线

Fig. 3 Conductivity-time curves of CAM paste

溶解,水泥净浆溶液中离子浓度迅速升高,表现为电导率迅速增大,在 5 min 之内结束。第 2 阶段,水泥净浆电导率比较平稳。第 3 阶段,水泥净浆中块状团聚体开始出现,铝酸钙不断水化,更多离子溶入溶液中,电导率升高。第 4 阶段电导率趋于稳定。阶段 3 结束的时间从短到长依次为:试样 B(9.4 h)、试样 C(10.1 h)、试样 A(16.2 h)。这一结果与维卡仪检测的水泥砂浆的凝结时间顺序(表 5)相一致。虽然电导率与凝结时间不能直接用来表征水泥水化速率,但在一定程度上可反映水泥水化的快慢。

表 5 水泥的标准稠度用水量和凝结时间

Table 5 Water-cement ratio under standard consistency and setting time of cement mortar samples

Sample No.	Water-cement ratio	Setting time/min	
		Initial	Final
Mortar A	0.29	165	295
Mortar B	0.31	15	80
Mortar C	0.33	65	125

水泥试样中 MA 的存在会影响 CA 与水反应的过程。A 组水泥含 MA 晶粒较多,CA 周围的 MA 晶粒会阻碍水分进入水泥颗粒内部与 CA 反应(图 4 样品 A),所以 A 组水泥水化较为困难。B 组水泥 MA 晶粒与 CA 晶粒交错分布,水泥中 CA 无法形成较完整的大晶粒而呈不规则分散状分布,因具有较多的缺陷与水接触面积最大,水化反应较易进行。C 组水泥试样 MA 分布于 CA 之间,CA 晶粒较大缺陷较少,CA 与水反应

的难易程度介于 A 组和 B 组水泥之间。

2.4 CAM 水泥净浆的流变特性

水泥净浆流变特性分为静态流变和动态流变,静态流变是测试水泥净浆在连续增大或减小的剪切速率下的剪切应力的变化;动态流变则是通过给水泥浆施加机械震荡来测试其净浆的黏弹特性,以此来反映材料内部的网络结构^[13-14]。

2.4.1 静态流变 3 组水泥净浆的剪切应力-剪切速率($\tau-\dot{\gamma}$)流变曲线(图 5a)均符合塑性流动特征。对实验数据的拟合处理均符合 Bingham 流体模型,各组曲线的拟合结果如下:

$$A \text{ 组: } \tau = 0.014\dot{\gamma} + 2.22 \quad (1)$$

$$B \text{ 组: } \tau = 0.043\dot{\gamma} + 8.72 \quad (2)$$

$$C \text{ 组: } \tau = 0.056\dot{\gamma} + 5.15 \quad (3)$$

水泥颗粒与水混合后,水泥净浆中存在大量的絮凝结构,对转子产生较大的阻力^[15]。图 5b 是低剪切速率下的 $\tau-\dot{\gamma}$ 曲线,在低剪切速率段($0 \sim 1 \text{ s}^{-1}$),B 组和 C 组水泥净浆的剪切应力随剪切速率增大而逐渐增大,A 组水泥净浆低剪切速率段的剪切应力基本不变。随着剪切速率的增大($1 \sim 10 \text{ s}^{-1}$),转子的转动引起净浆絮凝结构破坏,泥浆表现为剪切应力和表观黏度快速下降;剪切速率大于 10 s^{-1} 之后,净浆中的絮凝结构大部分已被破坏,此时净浆表现为 Newton 流动,剪切应力随剪切速率增大呈线性变化^[16]。3 组样品均在与水混合 1 min 之后开始测试,此时水化以 CA 溶解为主,水化程度越大,净浆中游离水越少,净浆颗粒结合越紧密^[15],水泥净浆呈现出的剪切应力越大。因此屈服应力可以反映水泥中 CA 的水化程度,屈服应力越大,水化程度越大。由式(1)~式(3)中参数可知水化程度从高到低依次为:B 组、C 组、A 组,此结果与维卡仪检测的凝结时间相一致(表 5)。

采用滞后曲线法(图 5)研究了水泥净浆的触变性,表 6 中滞后曲线面积是基于 Photoshop 软件测得的 3 组净浆剪切应力滞后曲线的像素数。可知触变性的大小依次为:B 组、C 组、A 组。

表 6 滞后曲线面积

Table 6 Area of Thixotropic hysteresis loop

Sample No.	Paste A	Paste B	Paste C
Area(element)	15 470	23 862	16 447

2.4.2 动态流变 图 6 为 3 组水泥净浆的振幅扫描测试曲线(水泥与水混合 1 min 之后开始测试)。3 组水泥的振幅扫描测试曲线趋势一致,应变小于 0.03%(屈服点)时,A 组水泥净浆内部结构未

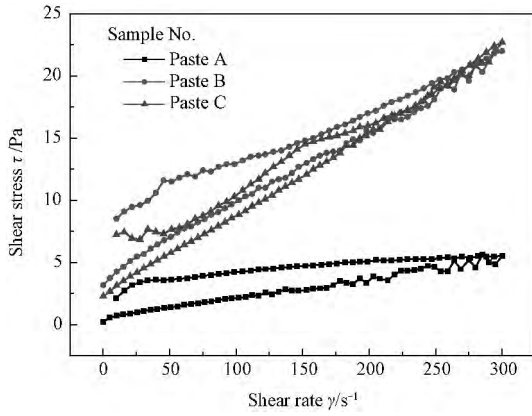


图 4 水泥净浆剪切应力滞后曲线

Fig. 4 Thixotropic hysteresis loop of CAM paste

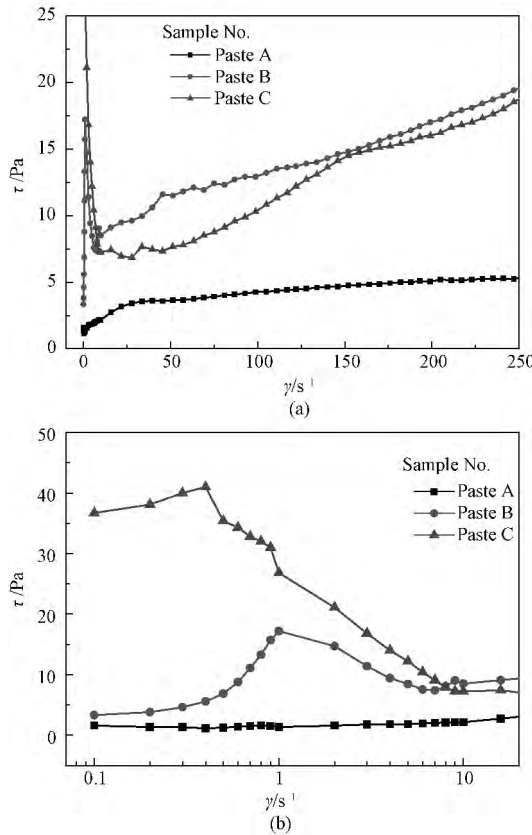


图 5 水泥净浆的 τ-γ 曲线

Fig. 5 Relationship between τ and γ of CAM paste

被明显破坏,储能模量 G' 保持不变;应变大于 0.03% 后,储能模量 G' 逐渐下降,水泥净浆在应变作用下开始变形,但未发生流动,表现为黏弹性固体;应变大于 9.3% (流动点) 之后,水泥净浆在应变作用下开始流动,表现为黏弹性液体。3 组水泥净浆振幅扫描测试曲线屈服点与流动点所对应的应变如表 7 所示。在线性黏弹性区域范围内的储能模量 G' 受水泥中铝酸钙含量影响,且 G' 随铝酸钙含量增加而增大;屈服点和流动点反映了水泥净浆内部

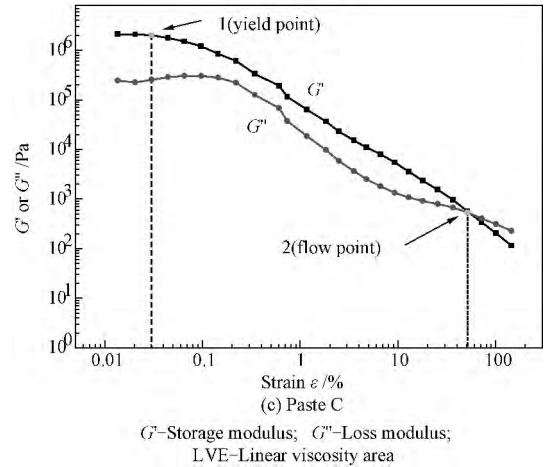
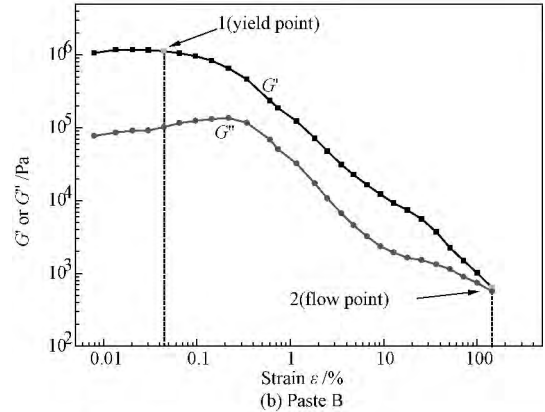
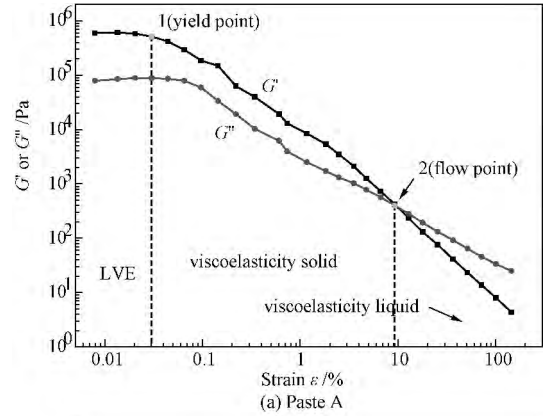


图 6 水泥净浆的振幅扫描测试曲线

Fig. 6 Strain-sweep curves of CAM paste

絮凝结构强度的大小,大小依次为: B 组、C 组、A 组。

表 7 水泥净浆的振幅扫描测试曲线参数

Table 7 Parameters of strain-sweep curves of CAM paste

Sample No.	G' within LVE MPa	Yield point/%	Flow point/%
Paste A	0.61	0.03	9.3
Paste B	1.20	0.10	144.0
Paste C	2.10	0.04	51.4

图 7 为 3 组水泥净浆的时间扫描测试曲线,试验过程采用 0.03% 恒定应变和 10 rad/s 恒定

角速度,水泥与水混合 1 min 后开始测试。3 组水泥净浆的储能模量 G' 随时间增加而快速增加,然后趋于稳定,说明开始阶段水泥净浆迅速水化,消耗较多的水分,泥浆内部的网络结构大量形成抵抗形变的能力增强。时间扫描曲线采用低剪切应变和频率,使泥浆在测试过程中不会发生结构破坏,较之静态流变测试更合理的反应泥浆内部结构随时间的变化。 G' 增长速率大小依次为 B 组、C 组、A 组,与表 5 中水泥凝结时间顺序一致。

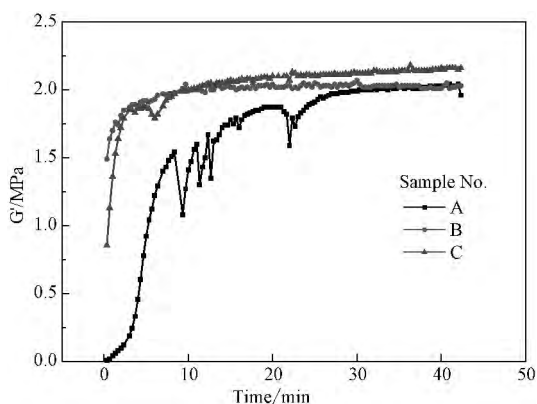


图 7 水泥净浆的时间扫描测试曲线

Fig. 7 Time-sweep curves of CAM paste

3 结论

1) 随水泥熟料中尖晶石理论含量的降低,CAM 水泥中 MA 晶粒和 CA 晶粒分布特征依次为:水泥中 MA 分布于 CA 晶粒周围,阻碍水与 CA 反应,水化较难进行;水泥 MA 和 CA 呈交错状分布,CA 外形不平整,与水接触面积最大,水化较易进行。

2) 水泥净浆的 $\tau-\dot{\gamma}$ 流变曲线符合 Bingham 流体模型,MA 相均匀分散在 CA 相周围时,其水化程度最小,流变行为中的屈服点和流动点也最小,絮凝强度最小;当 MA 相和 CA 相交错分布时,水化程度最快,絮凝强度最大。

3) 水泥净浆的时间扫描测试中,3 组水泥净浆的储能模量 G' 随时间增加而快速增加,然后趋于稳定。MA 相含量高的试样的 G' 增长最小,而 MA 相含量居中的试样的 G' 增长最大。

参考文献:

[1] ZDONEK B, SZYPUA I, KOZOWSKI J, SZCZECHE S. Secondary steel refining for continuous sequence bloom casting for high oxide cleanness final products [J]. Arch Metall Mater, 2012, 57(1): 347-353.

[2] KORGUL P, WILSON D R, LEE W E. Microstructural analysis of corroded alumina-spinel castable refractories [J]. J Eur Ceram Soc, 1997, 17(1): 77-84.

[3] KHALIL N M A, EI-HEMALY S A S, GIRGIS L G. Aluminous cements containing magnesium aluminate spinel from Egyptian dolomite [J]. Ceram Int, 2001, 27(8): 865-873.

[4] LAVAT A E, GRASSELLI M C, LOVECCHIO E G. Effect of α and γ polymorphs of alumina on the preparation of $MgAl_2O_4$ -spinel containing refractory cements [J]. Ceram Int, 2010, 36(1): 15-21.

[5] 宋雅楠, 朱伯铨, 李享成. 含镁铝尖晶石的铝酸盐水泥对刚玉尖晶石浇注料的影响 [J]. 耐火材料, 2013, 47(增刊 1): 95-97. SONG Yanan, ZHU Boquan, LI Xiangcheng. Refractory (in Chinese), 2013, 47(Suppl a): 95-97.

[6] 宋雅楠, 朱伯铨, 李享成. 不同温度合成的含镁铝尖晶石铝酸盐水泥的物相组成、显微结构和凝结时间 [J]. 耐火材料, 2014, 48(2): 116-118. SONG Yanan, ZHU Boquan, LI Xiangcheng. Refractory, 2014, 48(2): 116-118.

[7] POUYAMEHR M R, NEMATIZ A, SANI M A. The effect of dolomite type and Al_2O_3 content on the phase composition in aluminous cements containing spinel [J]. Ceram-Silikaty, 2001, 55(2): 169-175.

[8] 段峰, 肖国庆, 荆桂花, 等. 含镁铝尖晶石的铝酸盐水泥的制备及应用 [J]. 耐火材料, 2007, 41(1): 41-53. DUAN Feng, XIAO Guoqing, JING Guihua, et al. Refractory (in Chinese), 2007, 41(1): 41-53.

[9] 肖国庆, 高云琴, 段峰. 含镁铝尖晶石的铝酸盐水泥的制备及其抗侵蚀性 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(8): 1172-1177. XIAO Guoqing, GAO Yunqing, DUAN Feng. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(8): 1172-1177.

[10] AZA A H D, PENA P, RODRIGUEZ M A, AZA S D. New spinel-containing refractory cements [J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(5): 737-744.

[11] LIU C S, SHAO H F. Rheological properties of concentrated aqueous injectable calcium phosphate cement slurry [J]. Biomaterials, 2006, 27(29): 5003-5013.

[12] LEE W, VIEIRA W, ZHANG S, et al. Castable refractory concretes [J]. Int Mater Rev, 2001, 46(3): 145-167.

[13] HAFIANE Y E, SMITH A, BONNET J P. Effect of a carboxylic acid on the rheological behavior of an aluminous cement paste and consequences on the properties of the hardened material [J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(7): 1143-1147.

[14] HODNE H, SAASEN A, O'HAGAN A B, WICK S O. Effects of time and shear energy on the rheological behavior of oilwell cement slurries [J]. Cem Concr Res, 2000, 30(11): 1759-1766.

[15] 印长俊. 水泥砂浆的流变性能研究和流变参数预测 [D]. 重庆: 重庆大学. 2007. YIN Changjun. Rheological property and parameters forecasting of cement mortar, Chongqing: Chongqing University, 2007.

[16] GARCÍA-MATÉ M, SANTACRUZ I, TORRE A G D, et al. Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes [J]. Cem Concr Comp, 2012, 34(5): 684-691.