

DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-11-48-58

Соловьев В.Г., *Швецова В.А.

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

*E-mail: ShvetsovaVA@mgsu.ru

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СМЕШАННОГО ВЯЖУЩЕГО С ЦИТРАТОМ НАТРИЯ И ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫМ ПЛАСТИФИКАТОРОМ

Аннотация. В исследовании рассмотрено комбинированное воздействие цитрата натрия и пластифицирующей добавки на базе эфиров поликарбоксилатов на реологические характеристики и технологические параметры цементного теста на основе смешанного вяжущего, содержащего глинозёмистый цемент и портландцемент. В ходе эксперимента варьировалась последовательность введения отдельных компонентов. Для пяти образцов цементного теста, включающих 5 % цитрата натрия и 0,5 % суперпластификатора, были исследованы ключевые параметры: диаметр расплыва, сроки схватывания, напряжение сдвига и вязкость. Дополнительно проведен анализ структурообразования в начальные 15 минут твердения с использованием сканирующей электронной микроскопии в естественных условиях. Установлено, что цитрат натрия обладает пластифицирующим эффектом (диаметр расплыва цементного теста увеличился в 2,7 раз, напряжение сдвига уменьшилось на 29 %, вязкость снизилась на 79 %). Добавление суперпластификатора приводит к увеличению диаметра расплыва цементного теста на 17–30 %, снижению напряжения сдвига на 46–73% и уменьшению вязкости на 52–84 %. Введение цитрата натрия способствует сокращению времени начала схватывания на 56 %, а его окончания – на 61 %. Для всех составов с цитратом натрия отмечено значительное сокращение индукционного периода, что подтверждается сокращением временного интервала между началом и концом схватывания на 74 %.

Цитрат натрия ускоряет образование AFt - и AFm – фазы. Через 15 минут после затворения водой зерна цемента в образцах с цитратом натрия, а также с комбинацией цитрата натрия и суперпластификатора, окружены оболочкой, состоящей из плохозакристаллизованных AFt -фаз. Количество таких новообразований значительно превышает их содержание в бездобавочном составе, что свидетельствует об ускорении процессов гидратации и структурообразования при введении данных добавок. Добавление цитрата натрия до или после суперпластификатора приводит к замедлению гидратации, поэтому оптимальным способом является совместное введение добавок.

Ключевые слова: цементное тесто, реологические свойства, технологические свойства, цитрат натрия, поликарбоксилатный суперпластификатор, смешанное вяжущее

Введение. Поиск и исследование добавок, которые позволяют управлять кинетикой набора прочности цементных бетонов, является актуальным направлением развития бетоноведения и напрямую связан с повышением темпов возведения зданий и сооружений [1–3]. В зависимости от климатических особенностей региона строительства и метеорологических условий сезона требуются добавки ускорители или замедлители твердения систем на основе портландцементов.

На производстве ЖБИ для повышения обрабатываемости форм, укладке бетонной смеси методом торкретирования, возведении зданий по технологии 3DCP (3D concrete printing), проведении строительно-монтажных работ в осенне-зимний период для снижения расхода электроэнергии на мероприятия по прогреву широко применяются добавки-ускорители твердения [4–6], например, карбонат калия, хлорид кальция, формиат натрия и др. В основном это неорганические соединения. К добавкам-замедлителям, широко

применяемым при изготовлении бетонных изделий с обнаженным заполнителем и бетонировании при высоких температурах окружающей среды, относятся органические соединения, такие как лимонная кислота, сахар и различные комплексные добавки. Некоторые химические добавки могут как ускорять, так и замедлять реакции, протекающие при взаимодействии вяжущего с водой, в зависимости от их количества. Одной из таких добавок является цитрат натрия.

Цитрат натрия (ЦН) — тринатриевая соль лимонной кислоты, химическая формула $Na_3C_6H_5O_7$. Цитрат натрия безвреден для человека и широко применяется в пищевой промышленности (добавка E331) и в фармакологии и медицине в качестве антикоагулянта и лекарственного препарата [7–11].

В качестве добавки для бетона на портландцементе цитрат натрия наиболее часто применяется в качестве замедлителя твердения. При добавлении цитрата натрия в количествах до 0,4 % от массы вяжущего значительно снижается теп-

ловыделение, замедляется схватывание и снижается прочность при сжатии цементного камня [12–16]. При введении цитрата натрия в количествах свыше 1 % наблюдается обратный эффект. Исследования, проведенные Wynn-Jones G. и др., свидетельствуют об уменьшении сроков схватывания портландцемента, об увеличении прочности на сжатие цементного камня во все сроки твердения при содержании 2–5% ЦН [17]. Леоновичем С.Н. и др. исследовано влияние ЦН на свойства глиноземистого цемента. При введении ЦН в количестве 1–10 % подвижность увеличивается в 2–2,3 раза, начало схватывания уменьшается на 88–95 %, конец схватывания – на 85–93%, прочность на сжатие на 28 суток увеличивается на 66–253 % [18].

При проведении аналитического обзора литературы не было обнаружено исследований, посвященных изучению свойств смешанных вяжущих с цитратом натрия. Смешанные вяжущие на основе портландцемента, содержащие глиноземистый цемент, обладают ускоренными сроками схватывания и повышенной ранней прочностью, что определяет их область использования в составах, предназначенных для ремонтных работ, зимнего бетонирования и т.п.

Влияние совместного введения цитрата натрия и современных суперпластифицирующих добавок на свойства цементных вяжущих и бетонов на их основе изучено недостаточно, что препятствует широкому применению цитрата натрия в современных бетонах. Исследования, проведенные авторами ранее, подтверждают, что цитрат натрия в количестве 5 % от массы смешанного вяжущего (на основе портландцемента и 10 % глиноземистого цемента) значительно повышает тепловыделение цементного теста и ускоряет набор прочности бетоном [19, 20]. Полученные результаты указывают на потенциал цитрата натрия в качестве модификатора свойств бетона, особенно в сочетании с другими компонентами, такими как глиноземистый цемент и суперпластифицирующие добавки. Однако для более широкого применения необходимо дальнейшее изучение взаимодействия цитрата натрия с современными суперпластификаторами и их совместного влияния на свойства бетонных смесей на цементных вяжущих. Бетоны с повышенным тепловыделением и ускоренным набором прочности широко применяются в условиях зимнего бетонирования и для ускорения выполнения ремонтных и строительно-монтажных работ.

Целью настоящего исследования является определение влияния цитрата натрия на структурообразование, реологические и технологические свойства цементного теста на смешанном

вяжущем как отдельно, так и в составе комплексной добавки, включающей пластификатор на основе эфиров поликарбоксилатов.

Материалы и методы исследования. Для приготовления смешанного вяжущего использовался портландцемент ЦЕМ I 52,5Н (ООО «Аккерманн Цемент», Россия) (ПЦ) по ГОСТ 31108-2020 и глиноземистый цемент SRB400 (Kerneos, Франция) (ГЦ) по ГОСТ 969-2019. В качестве добавок применялись цитрат натрия 3-замещенный по ГОСТ 31227-2013 (Китай) (ЦН) и жидкая суперпластифицирующая добавка на основе эфиров поликарбоксилатов Master Glenium 115 (BASF, Германия) (MG115). Для приготовления цементного теста использовалась водопроводная вода, соответствующая ГОСТ 23732-2011.

Маркировки составов цементного теста и их расшифровка приведены в таблице 1. Цементное тесто перемешивалось при помощи лопастного растворосмесителя Automix Controls, время перемешивания равнялось 3 минутам. Далее при помощи цилиндра высотой 50 мм и диаметром 30 мм определялся диаметр расплыва цементного теста. Определение сроков схватывания происходило на приборе Вика по ГОСТ 30744-2001. Реологические характеристики цементного теста определялись при помощи реометра Anton Paar Physica MCR 101. Для исследования процессов гидратации вяжущего в присутствии добавок в первые 15 минут после затворения использовался растровый электронный микроскоп FEI Quanta 250. Сразу после приготовления в лабораторных условиях ($t=22\pm1$ °C, $\phi=40\text{--}50$ %) цементное тесто наносилось на углеродный скотч. Скотч с цементным тестом закреплялся на столике Пелтье, который затем закреплялся в камере микроскопа. Съемка производилась в естественной среде в присутствии водяного пара. В камере микроскопа поддерживалось пониженное давление 900–650 Па и температура 2 °C.

Основная часть. Для исследуемых составов были определены подвижность по диаметру расплыва цементного теста и сроки схватывания (рисунок 1а). Цитрат натрия обладает сильным пластифицирующим эффектом, поэтому при добавлении цитрата натрия подвижность цементного теста значительно увеличивается (расплыв цементного теста состава 2 в 2,7 раз больше, чем аналогичный показатель состава 1), а при совместном введении цитрата натрия и пластификатора (состав 3) практически не изменяется. Это может быть связано с конкурентной адсорбцией, существующей между цитратом натрия и молекулами пластификатора, из-за чего эффективность пластификатора несколько снижается. При

введении сначала цитрата натрия, затем пластификатора в цементное тесто (состав 4), подвижность увеличивается на 17% по сравнению с составами 2 и 3 из-за адсорбции молекул пластификатора на продуктах гидратации вяжущего. В составе 5 молекулы пластификатора, адсорбируясь

на зернах цемента в первую очередь, препятствуют доступу молекул цитрата натрия, замедляя образование конденсационно-кристаллизационной структуры, при этом подвижность увеличивается на 30 %.

Таблица 1

Составы цементного теста

Номер состава	Маркировка состава	Расшифровка маркировки
1	ГЦ/ПЦ=10/90	Цементное тесто приготавливалось путем затворения смешанного вяжущего водой
2	ГЦ/ПЦ=10/90+ЦН 5%	Цементное тесто приготавливалось путем растворения цитрата натрия в воде и затворением смешанного вяжущего полученным раствором
3	ГЦ/ПЦ=10/90+(ЦН 5%+MG115 0,5%)	Цементное тесто приготавливалось путем растворения цитрата натрия в воде с суперпластификатором и затворением смешанного вяжущего полученным раствором
4	ГЦ/ПЦ=10/90+ЦН 5%+MG115 0,5%	Цементное тесто приготавливалось путем растворения цитрата натрия в воде, затворением смешанного вяжущего полученным раствором, перемешиванием до однородного состояния и добавлением суперпластификатора в цементное тесто спустя 30-60 секунд после затворения
5	ГЦ/ПЦ=10/90+MG115 0,5%+ЦН 5%	Цементное тесто приготавливалось путем добавления водного раствора суперпластификатора с 2/3 воды затворения, перемешиванием до однородного состояния и добавлением остатка воды с цитратом натрия спустя 30–60 секунд после затворения

При добавлении цитрата натрия сроки схватывания вяжущего значительно уменьшаются (на 56 % и 61 % для состава 2) (рисунок 1б). Совместное введение добавок (состав 3) и последовательное добавление сначала цитрата натрия, затем пластификатора (состав 4) незначительно увеличивает начало и конец схватывания цементного теста. Добавление цитрата натрия после

пластификатора (состав 5) значительно увеличивает сроки схватывания (на 53% и 46% для начала и конца схватывания по сравнению с составом 3), что связано с адсорбцией пластификатора на зернах цемента. Для всех составов с цитратом натрия отмечено значительное сокращение индукционного периода, что подтверждается коротким временным интервалом до начала схватывания.

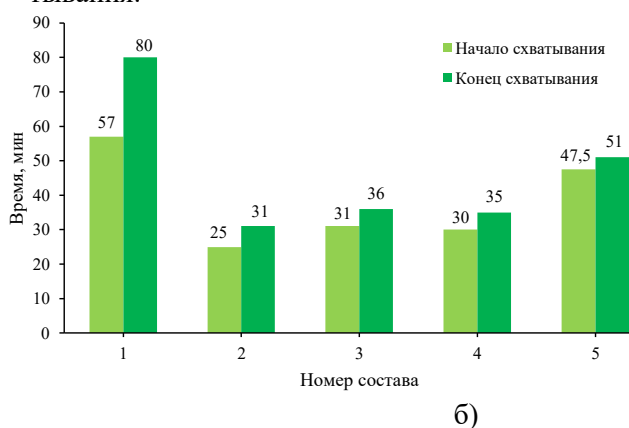
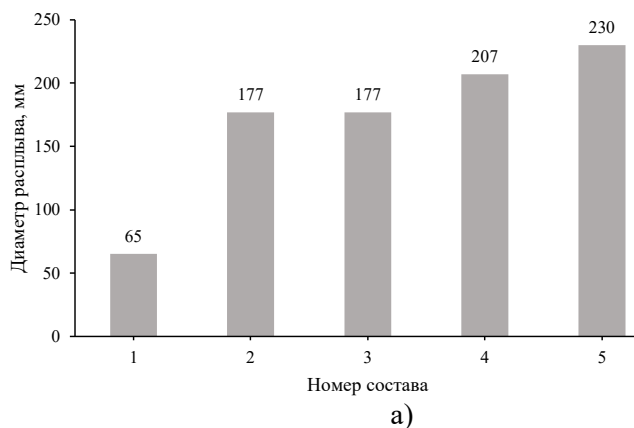


Рис. 1. Диаметр расплыва цементного теста (а) и сроки схватывания (б) цементного теста

Для уточнения полученных технологических характеристик цементного теста был проведен анализ реологического поведения. Для определения наиболее адекватных реологических моделей экспериментальные данные были аппроксимированы методом наименьших квадратов по уравнениям Бингама-Шведова и модифицированному уравнению Бингама-Шведова, Гершеля-

Балкли, Оствальда де Вейля [21]. Аппроксимацию проводили с использованием программы Microsoft Excel. Для нахождения наиболее применимой модели вычислялся коэффициент детерминации R^2 по формуле 1:

$$R^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}, \quad (1)$$

где $\hat{y}_i$ – фактическое значение функции, $\bar{y}$ – среднее арифметическое значение функции, y_i – рассчитанное значение функции.

Модель довольно точно описывает известную зависимость, если значения $R^2 > 0,8$ [22, 23]. Кривые течения достаточно точно описываются всеми рассмотренными моделями, коэффициент детерминации для всех моделей более 0,9. В результате была выбрана модель Гершеля-Балкли, т.к. она описывает все составы с наибольшими коэффициентом детерминации (формула 2).

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \gamma^\beta, \quad (2)$$

где τ_0 – предел текучести, Па, k – консистенция, γ – скорость сдвига, c^{-1} , β – индекс реологического поведения.

Анализируя полученные уравнения, можно отметить, что при введении цитрата натрия и суперпластификатора снижается предел

текучести и вязкость, что подтверждает результаты, полученные ранее (таблица 2, рисунок 2). При введении цитрата натрия напряжение, которое необходимо преодолеть, чтобы тесто начало течь, снижается на 29 %. Дополнительное добавление пластификатора позволяет снизить напряжение сдвига дополнительно на 46–73 % (составы 3–5).

Наибольшей вязкостью обладает состав 1, не содержащий добавок. Часть воды затворения в этом составе «защемляется» в цементных флоккулах и недоступна для гидратации и обеспечения подвижности цементного теста. С введением цитрата натрия вязкость снижается на 79 % (состав 2), что объясняется раздвижкой зерен цемента из-за адсорбции на них молекул цитрата натрия. Молекулы поликарбоксилатного пластификатора имеют гребневидную разветвленную структуру, благодаря чему эффективно дефлокулируют цементное тесто, снижая вязкость дополнительно на 52–84 % (составы 3–5).

Таблица 2

Расчетные значения параметров модели Гершеля-Балкли с $R^2 > 0,997$ и вязкость

Номер состава	Предел текучести τ_0 , Па	Консистенция k , Па·с ^{β}	Индекс реологического поведения β	Вязкость, Па·с
1	16,6	155,5	0,4	74,7
2	11,8	123,6	0,9	15,4
3	6,3	95,2	1,0	7,4
4	3,8	31,4	0,4	6,8
5	3,2	159,7	1,3	2,5

Для пяти проб была проведена сканирующая электронная микроскопия в естественной среде для исследования влияния последовательности введения добавки-ускорителя цитрата натрия и поликарбоксилатного пластификатора на начальное структурообразование цементного теста (рисунок 3).

К 15 минуте в образце состава 1 (рисунок 3 а) четко различимы единичные призматические кристаллы этtringита размерами 1-2,2 мкм. Смешанное вяжущее, содержащее 10% глинозема, обладает ускоренным схватыванием по сравнению с бездобавочным портландцементом. Благодаря присутствию моноалюмината кальция из глиноземистого цемента скорость образования AFt – фазы увеличивается. Из-за ограниченного содержания гипса в составе портландцемента (дополнительный гипсосодержащий компонент не вводился) и его быстрого истощения, образование AFm – фазы также наступает значительно раньше. Зерна цемента в

образцах 2 и 3 (рисунок 3 б) и в) соответственно окружены оболочкой, состоящей из плохозакристаллизованных AFt – фаз, количество новообразований значительно превосходит состав 1 (рисунок 3 а). Для образца 4, при изготовлении которого сначала вводился цитрат натрия, а затем суперпластификатор, молекулы пластификатора адсорбируются уже на продукты гидратации. Из-за наличия стерического эффекта образование кристаллических сростков оказывается затруднено, что замедляет переход от коагуляционной структуры к конденсационно-кристаллизационной структуре. Для образца 5 (рисунок 3 д), при изготовлении которого сначала вводился суперпластификатор, а затем цитрат натрия характерно замедление гидратации особенно в первые 15 минут. Замедление гидратации вызвано адсорбцией молекул пластификатора на зернах цемента из-за чего контакт с молекулами цитрата натрия ограничен.

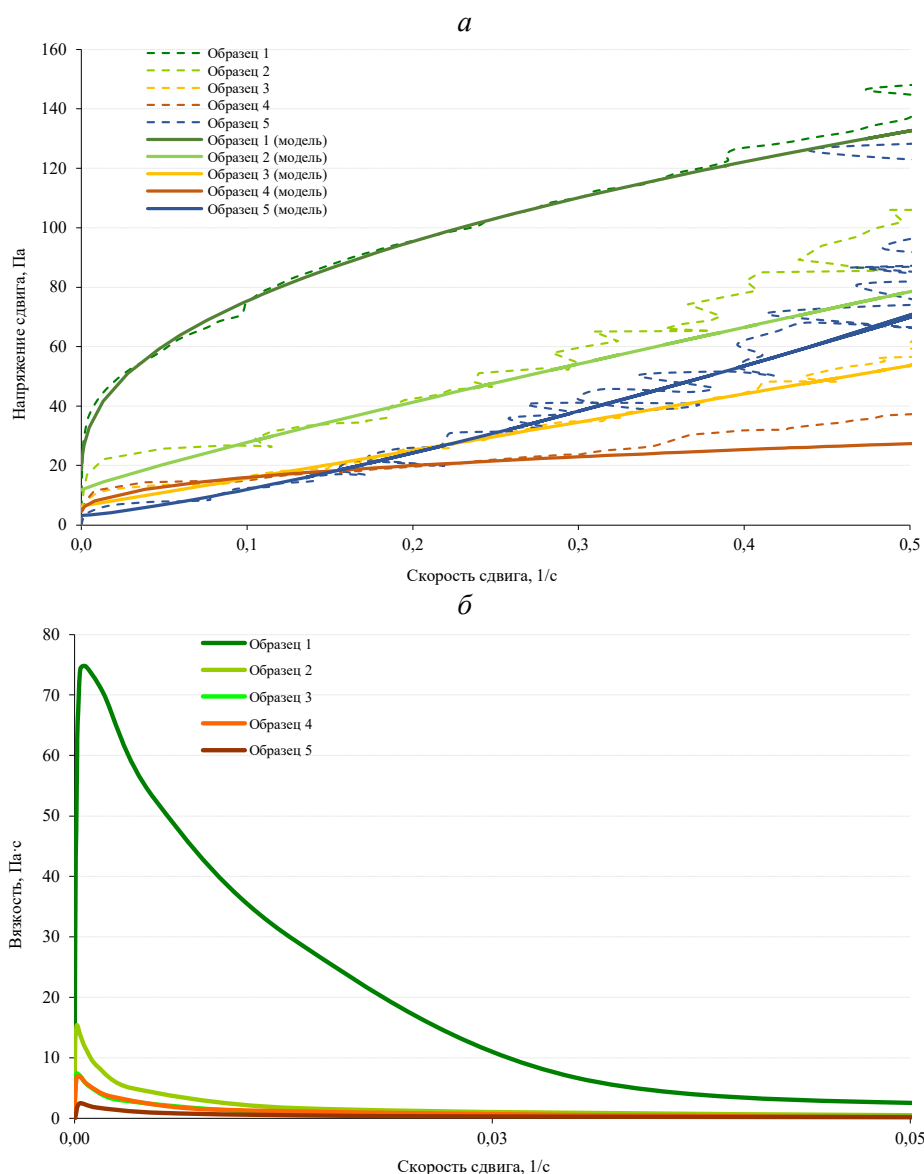


Рис. 2. Зависимости: а) напряжения сдвига и б) вязкости цементного теста от скорости сдвига

Был проведен рентгенофазовый анализ для 2 проб: 1 проба состава 10/90 и 1 пробы состава 10/90+ЦН 5 % на 1 сутки. Качественный анализ проб был проведен по методу Ритвельда при помощи ПО SIROQUANT версии 4.0. Полученные результаты представлены на рисунке 4.

При добавлении цитрата натрия снижается степень гидратации алита (на 14,8 %). В составе с добавкой растворение белита ускоряется (на 31,6 %), что может быть вызвано замедлением гидратации алита. Гидратация трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита также ускоряются. Растворение алюмината происходило на 40,7 % быстрее, алюмоферрита – на 75%. Шварц [24] заключил, что цитрат повышает скорость растворения ферритной фазы. Цитрат образует стабильные комплексы с поливалентными катионами металлов, которые, как утверждалось, влияют как на раствор, так и на химию поверхности (ферро-)алюмината. Наблюдаемое замедленное растворение алита и алюмината и, в

основном, неизменный состав порового раствора, а также быстрое удаление цитрата из порового раствора свидетельствуют в пользу осаждения или сорбции цитрата на поверхности зерен клинкера. Следовательно, предполагается, что цитрат-ионы сорбировались на поверхности зерен клинкера и образовывали защитный слой вокруг зерен клинкера и, таким образом, замедляли растворение фаз клинкера [25].

Однако, эттрингит не является основной образовавшейся фазой. Моносульфоалюминат кальция с частично замещенными сульфат-ионами гидроксид- и карбонат-ионами является самой многочисленной фазой, причем в присутствии цитрата натрия значительно увеличивается количество моносульфата в 1 сутки (в 1,9 раз). Это связано с тем, что в присутствии добавки гидратация минералов протекает быстрее и эттрингит образуется раньше, что приводит к ускорению истощения сульфат-ионов в растворе, что и запускает процесс образования моносульфата.

Обнаружение моносulfата при помощи РФА уже в 1 сутки гидратации говорит о хорошей закристаллизованности минерала и раннем его образовании.

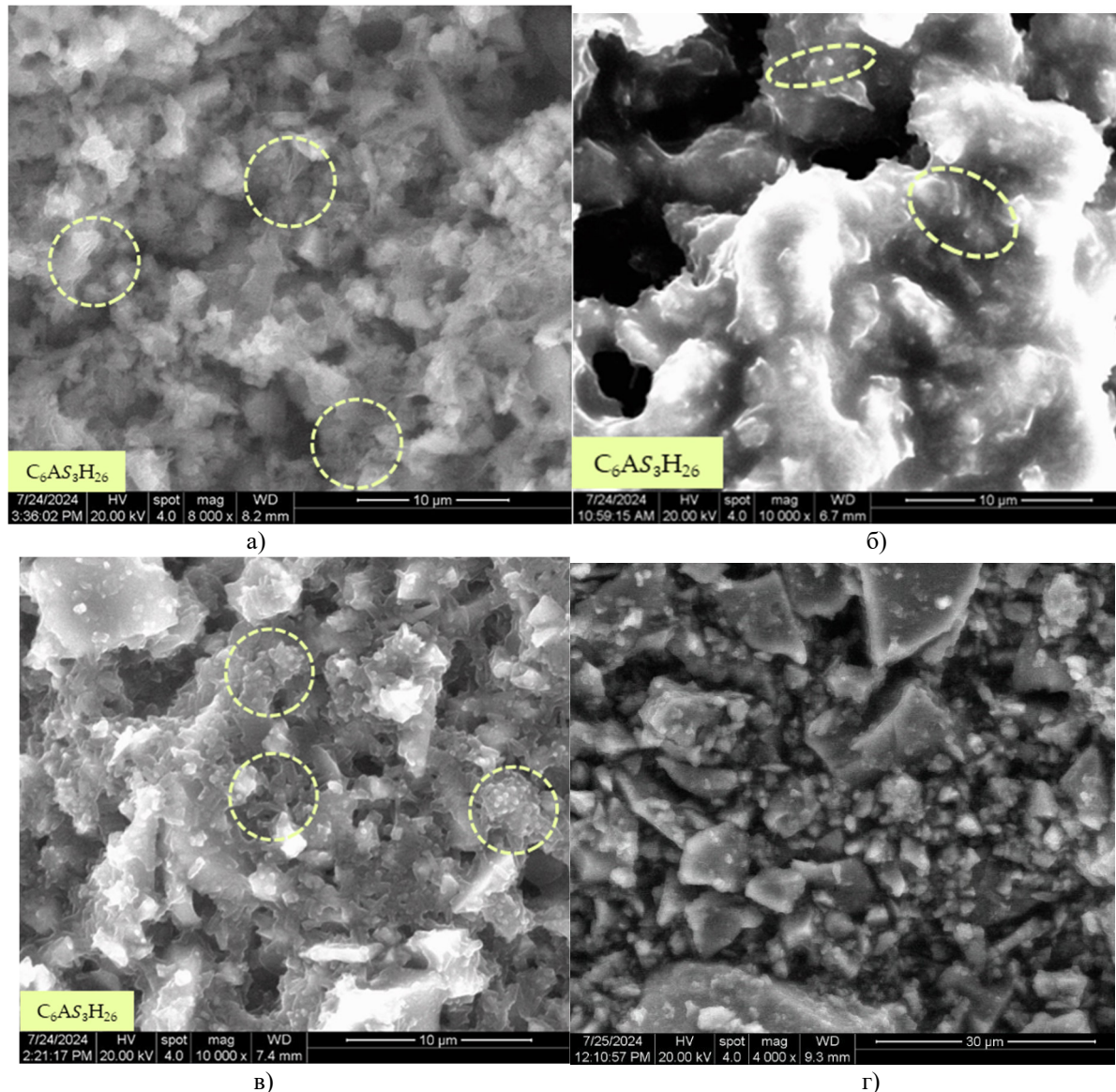


Рис. 3. Микроскопические снимки цементного теста спустя 15 минут после затворения:
а) состав 1; б) состав 2; в) состав 3; г)

При проведении рентгенофазового анализа не было обнаружено соединений, содержащих ионы железа, тогда как некоторые исследователи свидетельствовали об образовании комплексных цитрат- и железосодержащих соединений [25]. В данном случае наиболее вероятно образование $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который также, как и $\text{Al}(\text{OH})_3$, может находиться в рентгеноаморфном состоянии.

Образование основной гидратной фазы портландцементов – C-S-H значительно замедлено, что характерно для смешанных цементных систем [26]. Основными фазами в составах с цитратом натрия являются AFt- и AFm-фазы. Благодаря ускорению гидратации в присутствии цитрата натрия происходит конверсия эттрингита в моносulfоалюминат кальция, чем может объясняться высокая прочность при сжатии с 1-х суток

твердения. Благодаря меньшему содержанию воды (около 12 молекул H_2O в моносulfате кальция в отличие от 26 молекул H_2O в эттрингите), кристаллы моносulfоалюмината кальция имеют более высокую плотность и модуль упругости (таблица 3).

Результаты определения прочности при сжатии представлены на рисунке 5. Образцы контрольного состава на 1 сутки имели прочность меньше, чем у составов с добавками. Цитрат натрия эффективно ускоряет гидратацию, в том числе, при введении в совокупности с поликарбоксилатным пластификатором, который может незначительно замедлять твердение в 1 сутки. Наибольшей прочностью во все сутки твердения обладает состав №2 – без пластификатора, который замедляет гидратацию цемента.

Таблица 3

Свойства сульфоалюминатных фаз

Фаза	Плотность, кг/м ³	Источник	Модуль упругости, МПа	Источник
Этtringит	1,78	27	22,4	28
Моносульфоалюминат кальция	1,99	27	42,3	28

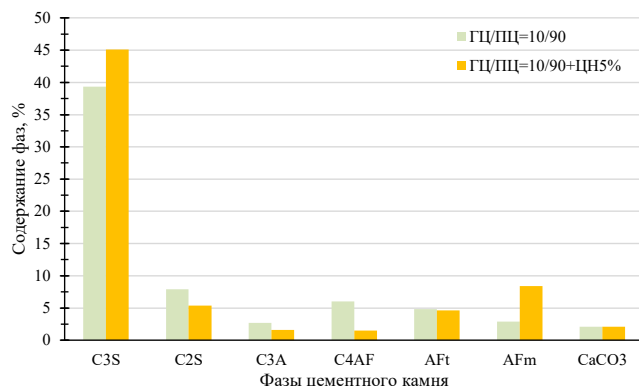


Рис. 4. Фазовый анализ проб цементного камня в возрасте 28 суток

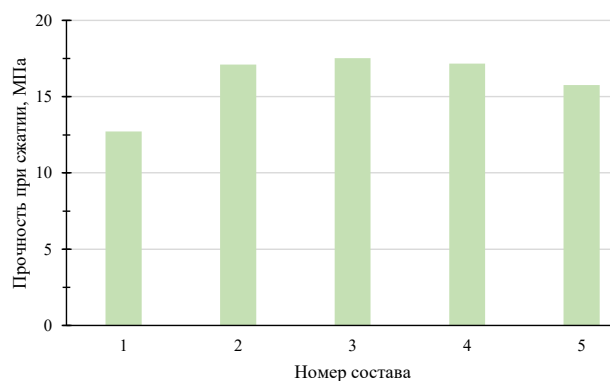


Рис. 5. Прочность мелкозернистого бетона в возрасте 1 суток

Выводы.

1. В рамках проведенной работы было исследовано влияние последовательности введения добавок цитрата натрия и пластификатора на реологические, технологические свойства и микроструктуру цементного теста из смешанного вяжущего, содержащего 10 % глиноземистого цемента и 90 % портландцемента. На основании полученных результатов исследования сформулированы следующие выводы:

2. Цитрат натрия обладает значительным пластифицирующим эффектом и позволяет повысить подвижность цементного теста в 2,7 раза. Дополнительно повысить подвижность цементного теста возможно добавлением поликарбоксилатного пластификатора перед цитратом натрия (на 17 %) или после него (на 30 %).

3. Для описания реологического поведения всех составов наиболее применима модель Гершеля-Балкли, т.к. она описывает все составы с наибольшим коэффициентом детерминации. Установлено, что с введением цитрата натрия значительно снижается предельное напряжение сдвига и вязкость цементного теста, которые могут быть дополнительно снижены более чем в 2 раза при дополнительном введении поликарбоксилатного пластификатора.

4. Цитрат натрия замедляет гидратацию алита, ускоряет гидратацию белита, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита. Цитрат натрия ускоряет образование AFt- и AFm- фазы. Кристаллы этtringита, имеющие размеры 1–2,2 мкм, отчетливо видны уже через 15 минут гидратации составов 2 и 3 (без пластификатора и с совместно введенным пластифи-

катором соответственно). При раздельном введении цитрата натрия и пластификатора наблюдалось замедление образования конденсационно-кристаллизационной структуры из-за возникающего соперничества между цитрат-ионами и молекулами пластификатора за адсорбцию на зернах цемента и продуктах гидратации. Цитрат-ионы, имея преимущество в адсорбции перед молекулами поликарбоксилатного суперпластификатора, адсорбируются в первую очередь. В результате чего гидратация сначала значительно ускоряется, образуется AFt-фаза, адсорбируясь на которую молекулы пластификатора препятствуют образованию контактов между кристаллами из-за стерического эффекта отталкивания, чем значительно замедляют процесс структурообразования (состав 4). При введении в первую очередь пластификатора, а затем цитрата натрия (состав 5) молекулы пластификатора адсорбируются на зернах цемента, препятствуя адсорбции цитрат-ионов и замедляя гидратацию цемента.

5. Образцы с добавками показали прочность на 1 сутки выше, чем бездобавочный состав. Наибольшей прочностью во все сутки твердения обладает состав №2 – без пластификатора, который замедляет гидратацию цемента.

6. Изменение последовательности введения компонентов позволяет управлять процессами структурообразования цементного теста, что оказывает влияние на его свойства. Совместное введение цитрата натрия и пластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов обеспечивает высокую подвижность, замедляет схватывание по сравнению с составом, содержащим только цитрат натрия, не оказывает отрицательного вли-

яния на процессы структурообразования цементного теста и является наиболее технологичным способом введения добавок.

Благодарность. Авторы выражают благодарность Научно-образовательному центру «Наноматериалы и Нанотехнологии» и Научно-исследовательскому институту строительных материалов и технологий (НИИ СМТ) НИУ МГСУ за помощь в проведении экспериментов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Raval A.D., Patel C.G. The influence of accelerators on compressive strength and setting time of cement to achieve high early strength for 3D concrete printing technology // *Materials Today: Proceedings*. 2024. DOI: 10.1016/j.matpr.2024.05.027.
2. Wang Y., Lei L., Liu J., Ma Y., Liu Y., Xiao Zh., Shi C. Accelerators for normal concrete: A critical review on hydration, microstructure and properties of cement-based materials // *Cement and concrete composites*. 2022. Vol. 134. No. 7. 104762. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104762.
3. Luo B., Luo Zh., Wang D., Shen Ch., Xia M. Influence of alkaline and alkali-free accelerators on strength, hydration and microstructure characteristics of ultra-high performance concrete // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol. 15 (1). Pp. 3283–3295. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.09.133.
4. Rehman A. U., Birru B.M., Kim J-H. Set-on-demand 3D Concrete Printing (3DCP) construction and potential outcome of shotcrete accelerators on its hardened properties // *Case Studies in Construction Materials*. 2023. Vol. 18. e01955. DOI: 10.1016/j.cscm.2023.e01955.
5. Bhattacharjee Sh., Santhanam M. Investigation on the effect of alkali-free aluminium sulfate based accelerator on the fresh properties of 3D printable concrete // *Cement and Concrete Composites*. 2022. Vol. 130. 104521. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104521.
6. Feng X., Zhuo Ch., Yin S. The application of C–S–H accelerators in the precast concrete industry: Early-age properties and CO₂ footprint analysis // *Journal of Cleaner Production*. 2024. Vol. 435. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.140558.
7. De Sequera P., Pérez-García R., Molina M., Álvarez-Fernández G., Muñoz-González R.I., Mérida E., Camba M.J., Blázquez L.A., Alcaide M.P., Echarri R. Advantages of the use of citrate over acetate as a stabilizer in hemodialysis fluid: A randomized ABC-treat study // *Nefrologia (English edition)*. 2022, Vol. 42, No. 3, Pp. 327–337. DOI: 10.1016/j.nefro.2021.06.006.
8. Muhammad H.J., Shimada T., Fujita A., Sai Y. Sodium citrate buffer improves pazopanib solubility and absorption in gastric acid-suppressed rat model // *Drug metabolism and pharmacokinetics*. 2024. Vol. 55. DOI: 10.1016/j.dmpk.2024.100995.
9. Goulet D.R., Knee K.M., King J.A. Inhibition of unfolding and aggregation of lens protein human gamma D crystallin by sodium citrate // *Experimental Eye Research*. 2011. Vol. 93. No. 4. Pp. 371–381. DOI: 10.1016/j.exer.2011.04.011.
10. Bannerman D., Pascual-Gil S., Campbell S., Jiang R., Wu Q., Okhovatian S., Wagner K.T., Montgomery M., Laflamme M.A., Davenport H. L., Radisic M. Itaconate and citrate releasing polymer attenuates foreign body response in biofabricated cardiac patches // *Materials Today. Bio*. 2024. Vol. 24. DOI: 10.1016/j.mtbio.2023.100917.
11. Icard P., Simula L., Zahn G., Alifano M., Mycielska M.E. The dual role of citrate in cancer // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Cancer*. 2023. Vol. 1878, I. 6. DOI:10.1016/j.bbcan.2023.188987.
12. Gao G., Yan S., Wang Y., Liu C. Study on Compatibility of Polycarboxylates Superplasticizer with Different kinds of Retarders // *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 450–451. Pp. 543–547. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.450-451.543.
13. Öztürk A.U. Effects of Admixtures on Hydration Heat of Cement Paste // *D.P.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*. 2007. Vol. 14. Pp. 73–86.
14. Sudhakaran R., Deepa T., Thirumavalavan M., Sabarimuthu S.Q., Babu S., Asokan T., Raja P.B., Arumugam N., Perumal K., Djearmane S., Tey L.-H., Kayarohanam S. Trisodium citrate as a potential and eco-friendly corrosion inhibitor of copper in potable water // *Journal of King Saud University – Science*. 2023. Vol. 35. I. 8. DOI: 10.1016/j.jksus.2023.102907.
15. Maliekkal B.P., Kakkassery J.T., Palayoor V.R. Efficacies of sodium nitrite and sodium citrate–zinc acetate mixture to inhibit steel rebar corrosion in simulated concrete interstitial solution contaminated with NaCl // *International Journal of Industrial Chemistry*. 2018. Vol. 9. Pp. 105–114. DOI: 10.1007/s40090-018-0142-7.
16. Liu Y., Huang L., Li M., Yan P. The effects of sodium citrate on compressive strength and paste microstructure of self-compacting concrete // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 260. No 9. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120467.
17. Wynn-Jones G., Shelton R.M., Hofmann M.P. Injectable citrate-modified Portland cement for use in vertebroplasty // *Journal of biomedical materials research part B: AMAT*. 2015. Vol. 102B. Pp. 1799–1808. DOI: 10.1002/jbm.b.33160.
18. Леонович, С.Н., Свиридов, Д.В., Шчукин, Г.Л., Беланович, А.Л., Савенко, В.П., Карпушенков, С.А. Влияние цитрата натрия на процесс формирования цементного камня в глиноземистом вяжущем // *Science & Technique*. 2016. Том

15. № 4. С. 281–286. DOI: 10.21122/2227-1031-2016-15-4-281–286.

19. Соловьев В.Г., Швецова В.А. Оценка комплексного влияния цитрата натрия и поликарбоксилатного пластификатора на свойства смешанного вяжущего // Строительные материалы. 2024. № 5. С. 22–27. DOI: 10.31659/0585-430X-2024-824-5-22-27.

20. Shvetsova V., Soloviev V., Matiushin E., Erofeev V. The Effects of Combined Use of Sodium Citrate and PCE Plasticizer on Microstructure and Properties of Binary OPC-CAC Binder // Materials. 2024. Vol. 17. 5901. DOI: 10.3390/ma17235901.

21. Wang D., Zhanga Y., Xiaoc J., Huang T., Wu M., Zuo Sh., Yang Y. Structural kinetics constitutive models for characterizing the time-dependent rheologic behaviors of fresh cement paste // Construction and Building Materials. 2021. Vol. 276. 122175. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122175.

22. Аксенова Н.А., Рожкова О.В. Буровые промывочные жидкости и промывка скважин. В 3 томах. Т.1 : учебное пособие для вузов. Тюмень : Тюменский индустриальный университет. 2016. 167 с.

23. Колодежнов В.Н., Веретенников А.С. Течение нелинейной вязкопластической жидкости

в плоском канале // Вестник Бурятского государственного университета. Математика, информатика. 2022. № 2. С. 71–84. DOI: 10.18101/2304-5728-2022-2-71-84.

24. Schwarz W. Novel cement matrices by accelerated hydration of the ferrite phase in Portland cement via chemical activation: Kinetics and cementitious properties. Advanced Cement Based Materials. 1995. Vol. 2. Pp. 189–200.

25. Bizzozero J. Hydration and Dimensional Stability of Calcium Aluminate Cement-Based Systems. Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Switzerland, 2014.

26. Taylor H. Cement Chemistry; Thomas Telford: London, UK, 1996.

27. Bentz D.P. Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development. Journal of the American Ceramic Society. 1996. Vol. 80. Pp. 3–21. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02785.x.

28. Kamali S., Moranville M., Garboczi E., Prené S., Gérard B. Hydrate dissolution influence on the Young's modulus of cement pastes. Conference: Fracture Mechanics of Concrete Structures FraMCoS-VAT: Vail, Colorado, USA. 2004. Pp. 631–638.

Информация об авторах

Соловьев Вадим Геннадьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения. E-mail: SolovevVG@mgsu.ru. Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ). Россия, 129337, Москва, Ярославское шоссе, д. 26.

Швецова Виктория Андреевна, аспирант кафедры строительного материаловедения. E-mail: ShvetsovaVA@mgsu.ru. Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ). Россия, 129337, Москва, Ярославское шоссе, д. 26.

Поступила 12.04.2025 г.

© Соловьев В.Г., Шевцова В.А., 2025

Soloviev V.G., *Shvetsova V.A.

National Research Moscow State University of Civil Engineering

**E-mail: ShvetsovaVA@mgsu.ru*

HARDENING AND PROPERTIES OF A MIXED BINDER WITH SODIUM CITRATE AND POLYCARBOXYLATE ETHER PLASTICIZER

Abstract. The paper presents the results of studying the joint effect of sodium citrate and plasticizer based on polycarboxylate ethers on the rheological and technological properties of cement paste. During the experiment the amount of additives did not change, the sequence of their introduction varied. For cement paste of five compositions containing 5 % sodium citrate and 0.5 % superplasticizer, the cylinder spreading diameter, setting time, shear stress, viscosity were determined and structure formation in the first 15 minutes of curing was evaluated by environmental scanning electron microscopy. It was found that sodium citrate had a plasticizing effect (cylinder spreading diameter increased by 2.7 times, shear stress decreased by 29 %, viscosity decreased by 79 %). When the superplasticizer was added, the cylinder spreading diameter could be increased by 17–30 %, the shear stress could be reduced by 46–73 %, and the viscosity could be reduced by 52–84 %. When sodium citrate was introduced, the initial setting time occurred earlier by 56% and the final setting time by 61 %. For all compositions with sodium citrate a significant reduction in the induction period was observed, which is confirmed by the reduction of the time interval between the initial and final setting time by 74 %.

Sodium citrate accelerates the formation of AFt- and AFm- phases. Cement grains in the samples containing sodium citrate, as well as those with both sodium citrate and superplasticizer added simultaneously, are surrounded by a shell composed of poorly crystallized AFt-phases. The quantity of newly formed AFt- and AFm-phases in these samples significantly exceeds that observed in the control composition without additives. This indicates that the presence of these additives enhances the early stages of hydration and promotes the formation of these critical phases. The introduction of sodium citrate before or after the superplasticizer leads to slowdown of hydration.

Keywords: cement paste, rheological properties, technological properties, sodium citrate, polycarboxylate ether superplasticizer, mixed binder

REFERENCES

1. Raval A.D., Patel C.G. The influence of accelerators on compressive strength and setting time of cement to achieve high early strength for 3D concrete printing technology. *Materials Today: Proceedings*. 2024. DOI: 10.1016/j.matpr.2024.05.027.
2. Wang Y., Lei L., Liu J., Ma Y., Liu Y., Xiao Zh., Shi C. Accelerators for normal concrete: A critical review on hydration, microstructure and properties of cement-based materials. *Cement and concrete composites*. 2022. Vol. 134. No 7. 104762. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104762.
3. Luo B., Luo Zh., Wang D., Shen Ch., Xia M. Influence of alkaline and alkali-free accelerators on strength, hydration and microstructure characteristics of ultra-high performance concrete. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol. 15 (1). Pp. 3283–3295. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.09.133.
4. Rehman A. U., Birru B.M., Kim J-H. Set-on-demand 3D Concrete Printing (3DCP) construction and potential outcome of shotcrete accelerators on its hardened properties. *Case Studies in Construction Materials*. 2023. Vol. 18. e01955. DOI: 10.1016/j.cscm.2023.e01955.
5. Bhattacharjee Sh., Santhanam M. Investigation on the effect of alkali-free aluminium sulfate based accelerator on the fresh properties of 3D printable concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2022. Vol. 130. 104521. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104521.
6. Feng X., Zhuo Ch., Yin S. The application of C–S–H accelerators in the precast concrete industry: Early-age properties and CO₂ footprint analysis. *Journal of Cleaner Production*. 2024. Vol. 435. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.140558.
7. De Sequera P., Pérez-García R., Molina M., Álvarez-Fernández G., Muñoz-González R.I., Mérida E., Camba M.J., Blázquez L.A., Alcaide M.P., Echarri R. Advantages of the use of citrate over acetate as a stabilizer in hemodialysis fluid: A randomized ABC-treat study. *Nefrologia (English edition)*. 2022, Vol. 42, No. 3. Pp. 327–337. DOI: 10.1016/j.nefro.2021.06.006.
8. Muhammad H.J., Shimada T., Fujita A., Sai Y. Sodium citrate buffer improves pazopanib solubility and absorption in gastric acid-suppressed rat model. *Drug metabolism and pharmacokinetics*. 2024. Vol. 55. DOI: 10.1016/j.dmpk.2024.100995.
9. Goulet D.R., Knee K.M., King J.A. Inhibition of unfolding and aggregation of lens protein human gamma D crystallin by sodium citrate. *Experimental Eye Research*. 2011. Vol. 93. No. 4. Pp. 371–381. DOI: 10.1016/j.exer.2011.04.011.
10. Bannerman D., Pascual-Gil S., Campbell S., Jiang R., Wu Q., Okhovatian S., Wagner K.T., Montgomery M., Laflamme M.A., Davenport H. L., Radisic M. Itaconate and citrate releasing polymer attenuates foreign body response in biofabricated cardiac patches. *Materials Today. Bio*. 2024. Vol. 24. DOI: 10.1016/j.mtbio.2023.100917.
11. Icard P., Simula L., Zahn G., Alifano M., Mycielska M.E. The dual role of citrate in cancer. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Cancer*. 2023. Vol. 1878, I. 6. DOI: 10.1016/j.bbcan.2023.188987.
12. Gao G., Yan S., Wang Y., Liu C. Study on Compatibility of Polycarboxylates Superplasticizer with Different kinds of Retarders. *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 450–451. Pp. 543–547. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.450-451.543.
13. Öztürk A.U. Effects of Admixtures on Hydration Heat of Cement Paste. D.P.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. 2007. Vol. 14. Pp. 73–86.
14. Sudhakaran R., Deepa T., Thirumavalavan M., Sabarimuthu S.Q., Babu S., Asokan T., Raja P.B., Arumugam N., Perumal K., Djearmane S., Tey L.-H., Kayarohanam S. Trisodium citrate as a potential and eco-friendly corrosion inhibitor of copper in potable water. *Journal of King Saud University – Science*. 2023. Vol. 35. I. 8. DOI: 10.1016/j.jksus.2023.102907.
15. Maliekkal B.P., Kakkassery J.T., Palayoor V.R. Efficacies of sodium nitrite and sodium citrate–zinc acetate mixture to inhibit steel rebar corrosion in simulated concrete interstitial solution contaminated with NaCl. *International Journal of Industrial Chemistry*. 2018. Vol. 9. Pp. 105–114. DOI: 10.1007/s40090-018-0142-7.
16. Liu Y., Huang L., Li M., Yan P. The effects of sodium citrate on compressive strength and paste microstructure of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*.

2020. Vol. 260. No 9.
DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120467.

17. Wynn-Jones G., Shelton R.M., Hofmann M.P. Injectable citrate-modified Portland cement for use in vertebroplasty. *Journal of biomedical materials research part B: AMAT*. 2015. Vol. 102B. Pp. 1799–1808. DOI: 10.1002/jbm.b.33160.

18. Leonovich S. N., Sviridov D. V., Shchukin G. L., Belanovich A. L., Savenko V. P., Karpushenkov S. A. Sodium Citrate Influence on Formation of Cement Stone in the Aluminous Binder [Vliyanie citrata natriya na process formirovaniya cementnogo kamnya v glinozemistom vyazhushhem]. *Science & Technique*. 2016. Vol. 15. 4. Pp. 281–286. DOI: 10.21122/2227-1031-2016-15-4-281–286. (rus)

19. Soloviev V.G., Shvetsova V.A. Evaluation of complex sodium citrate and polycarboxylate plasticizer on the properties of mixed binder [Ocenka kompleksnogo vliyaniya citrata natriya i polikarboksilatnogo plastifikatora na svoystva smeshannogo vyazhushhego]. *Construction materials*. 2024. № 5. Pp. 22–27. DOI: 10.31659/0585-430X-2024-824-5-22-27. (rus)

20. Shvetsova V., Soloviev V., Matiushin E., Erofeev V. The Effects of Combined Use of Sodium Citrate and PCE Plasticizer on Microstructure and Properties of Binary OPC-CAC Binder. *Materials*. 2024. Vol. 17. 5901. DOI: 10.3390/ma17235901.

21. Wang D., Zhanga Y., Xiaoc J., Huang T., Wu M., Zuo Sh., Yang Y. Structural kinetics constitutive models for characterizing the time-dependent rheologic behaviors of fresh cement paste. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 276. 122175. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122175.

22. Aksenova N.A., Rozhkova O. V. Drilling Fluids and Well Cleaning. In 3 volumes. Vol.1: textbook for universities [Burovy'e promy'vochny'e zhidkosti i promy'vka skvazhin. V 3 tomax. T.1 : uchebnoe posobie dlya vuzov]. Tyumen: Tyumen Industrial University, 2016. 167 p. (rus)

23. Kolodezhnov V.N., Veretennikov A.S. Flow of a nonlinear viscoplastic fluid in a flat channel [Technie nelinejnoj vyazkoplasticheskoy zhidkosti v ploskom kanale]. *Bulletin of the Buryat State University. Mathematics, informatics*. 2022. No 2. Pp. 71–84. DOI: 10.18101/2304-5728-2022-2-71-84. (rus)

24. Schwarz W. Novel cement matrices by accelerated hydration of the ferrite phase in Portland cement via chemical activation: Kinetics and cementitious properties. *Advanced Cement Based Materials*. 1995. Vol. 2. Pp. 189–200.

25. Bizzozero J. Hydration and Dimensional Stability of Calcium Aluminate Cement-Based Systems. Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Switzerland, 2014.

26. Taylor H. *Cement Chemistry*; Thomas Telford: London, UK, 1996.

27. Bentz D.P. Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996. Vol. 80. Pp. 3–21. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02785.x.

28. Kamali S., Moranville M., Garboczi E., Prené S., Gérard B. Hydrate dissolution influence on the Young's modulus of cement pastes. Conference: Fracture Mechanics of Concrete Structures FraMCoS-VAt: Vail, Colorado, USA. 2004. Pp. 631–638.

Information about the author

Soloviev, Vadim G. PhD, Assistant professor. E-mail: SolovievVG@mgsu.ru. National Research Moscow State University of Civil Engineering (NRU MSUCE). Russia, 129337, Moscow, Yaroslavskoye shosse, 26.

Shvetsova, Victoria A. Postgraduate student. E-mail: ShvetsovaVA@mgsu.ru. National Research Moscow State University of Civil Engineering (NRU MSUCE). Russia, 129337, Moscow, Yaroslavskoye shosse, 26.

Received 12.04.2025

Для цитирования:

Соловьев В.Г., Швецова В.А. Структурообразование и свойства смешанного вяжущего с цитратом натрия и поликарбоксилатным пластификатором // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2025. № 11. С. 48–58. DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-11-48-58

For citation:

Soloviev V.G., Shvetsova V.A. Hardening and properties of a mixed binder with sodium citrate and polycarboxylate ether plasticizer. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2025. No. 11. Pp. 48–58. DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-11-48-58