doi:10.16018/j.cnki.cn32-1650/n.202503001

酒石酸与聚羧酸减水剂在高贝利特硫铝酸盐水泥中的复合效应

李其洛,樊　宇,陈逸群,郭　伟
(盐城工学院 材料科学与工程学院,江苏 盐城　224051)

摘要:本文研究了酒石酸(TA)与聚羧酸减水剂(PCE)复配对高贝利特硫铝酸盐水泥(HBCSA)净浆的流动度、凝结时间、力学性能、水化进程、微观形貌的影响。结果表明:TA和PCE复配,延长了HBCSA水泥的凝结时间,缩短了水泥初凝时间和终凝时间的间隔,增加了HBCSA水泥的流动度;0.25%TA和0.4%PCE复配,提高了水泥28 d的抗折强度和抗压强度;TA和PCE的复合效应延缓了HBCSA水泥的水化进程,降低了水泥的水化放热速率,提高了水泥的累计放热量;PCE的加入,延长了钙矾石(AFt)纵向尺寸,增加了细针状AFt数量的同时增加了AFt的总生成量。

关键词:高贝利特硫铝酸盐水泥;酒石酸;水化;聚羧酸减水剂;钙矾石
中图分类号:TU525.9　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1671-5322(2025)03-0001-01

高贝利特硫铝酸盐水泥(high belite calcium sulphoaluminate cement,HBCSA)是中国科学家在硫铝酸盐水泥(CSA)的基础上,提高了硅酸二钙($2CaO\cdot SiO_2$,简写为C_2S)的占比,减少了硫铝酸钙($3CaO\cdot 3Al_2O_3\cdot CaSO_4$,简写为$C_4A_3\$$)的占比,研制而成的一种低碳水泥[1-3]。相比于生产CSA水泥,生产HBCSA水泥能有效节约铝矾土的用量,降低烧成温度,减少碳排放;另外,HBCSA水泥还具有较强的力学性能和体积稳定性,只是由于流动度较差,凝结硬化较快,往往不能满足炎热地区大型施工现场的施工需求。因此施工过程中往往需要在HBCSA水泥中加入减水剂和缓凝剂,其中减水剂可以改善水泥的流变性,缓凝剂主要对CSA系水泥凝结时间的延长有促进作用[4]。

施工过程中,常用于改善HBCSA水泥工作性能的减水剂有聚羧酸减水剂(PCE),缓凝剂有酒石酸(TA)、柠檬酸(CA)、硼砂(B)等。刘晓勇等[5]研究发现,在25 ℃和60 ℃时,柠檬酸对HBCSA水泥凝结时间的延长有显著的促进作用,主要原因是柠檬酸使水泥的早期水化作用受到抑制,从而钙矾石(AFt)的长径比降低,尺寸缩小。王琴等[6]研究发现掺入硼酸不会降低HBCSA水泥的早期强度,掺入葡萄糖酸钠和柠檬酸虽对水泥的工作性能有较好的改善作用,但是会影响水泥的早期强度,这是由于柠檬酸和葡萄糖酸钠会对水泥液相中的Al^{3+}和Ca^{2+}产生吸附作用的络合作用,延缓了AFt早期的形成。Huang等[7]研究了酒石酸对CSA水泥2 h到2 a的水化反应和性能变化,发现酒石酸对水泥的缓凝作用强于柠檬酸、葡萄糖酸钠和硼砂,当TA掺量为1%时其初凝时间达到了183 min,远长于柠檬酸的82 min,TA也是通过抑制AFt和氢氧化铝(AH_3)的形成达到对水泥的缓凝效果;另外,低掺量(≤0.75%)的TA对水泥的28 d强度发展没有负面影响,但是高掺量(≥1%)的TA会降低水泥早期和长期的强度,最长会影响CSA水泥2 a的力学性能。Jing等[8]将PCE和缓凝剂复配加入到HBCSA水泥中,发现PCE和柠檬酸、硼酸复配不仅延长了水泥的凝结时间,还增加了水泥的流动度,降低了水泥30 min内的流动度损失;另外,PCE和柠檬酸、β-CD复配还降低了AFt的生成量,延缓了水泥28 d的水化,但PCE和硼砂复配不仅不会抑制水泥的早期的水化,还会促进水泥28 d的水化。

本文主要针对TA和PCE复配对HBCSA水泥

收稿日期:2025-04-10
作者简介:李其洛(2000—),男,江苏南京人,硕士生,主要研究方向为材料加工。

工作性能、力学性能、水化规律和微观形貌进行深入研究,通过流动度、凝结时间、力学性能、水化热、XRD、SEM扫描电镜等测试手段和测试指标,研究TA和PCE复配对HBCSA水泥性能和水化的综合影响。

1　试验原材料和配合设计

试验原材料主要有:HBCSA水泥,比表面积为586.63 m^2/kg,由唐山北极熊建材有限公司生产,化学组成和矿物组成的质量分数分别如表1、表2所示;聚羧酸高效减水剂,由江苏苏博特新材料股份有限公司生产,液态,固含量为20%,本文用PCE表示;酒石酸,天津科密欧有限公司生产,相对分子质量为150.09,含量≥99.5%,本文用TA表示。根据文献[9-10],TA在HBCSA水泥中具有显著的缓凝效果,当TA掺量≥0.3%时,不利于水泥早期强度的发展;当TA掺量过低,对水泥凝结时间的调控作用又较差。因此本文采用0.25%的TA掺量进行实验研究,设计的配合比如表3所示。

表1　HBCSA水泥的化学组成
Table 1　Chemical composition of HBCSA cement　%

化学组成	质量分数
CaO	45.70
SiO_2	17.34
Al_2O_3	16.05
Fe_2O_3	1.00
MgO	4.40
SO_3	14.77
TiO_2	0.70

表2　HBCSA水泥的矿物组成
Table 2　Mineral composition of HBCSA cement　%

矿物组成	质量分数
$C_4A_3\$$	40.98
C_2S	34.26
$CaSO_4$	16.78
C_4AF	2.85
CaO	2.06
other	3.07

表3中,试验用的HBCSA水泥为800 g,按照水灰比0.28得到加水量为224 g,按照0.25%的TA掺量得到TA掺量为2 g,加入的PCE量分别为水泥质量的0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%,从而得到PCE掺量分别为0.8、1.6、2.4、3.2、4.0、4.8 g。

表3　实验配合比设计
Table 3　Experimental mix proportion design　g

编号	水泥	水	T_A	P_{CE}
空白组	800	224	0	0
0	800	224	2	0
1	800	224	2	0.8
2	800	224	2	1.6
3	800	224	2	2.4
4	800	224	2	3.2
5	800	224	2	4.0
6	800	224	2	4.8

2　实验方法和结果分析

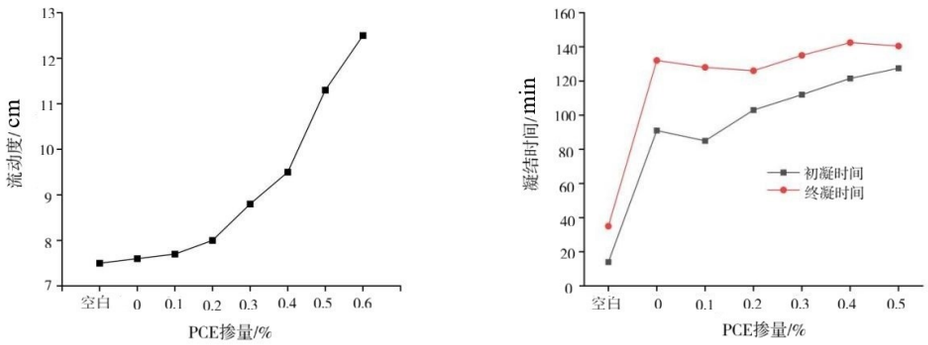
2.1　流动度和凝结时间

按照表3的配合比,将水、外加剂、水泥称重并均匀搅拌混合后,分别按照《混凝土外加剂匀质性试验方法(GB/T 8077—2012)》[11]、《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法(GB/T 1346—2001)》[12]进行混凝土流动度测试和水泥凝结时间测试,结果如图1所示。

由图1a可知,单掺0.25%TA(编号0)时,水泥的流动度为76 mm;随着PCE的加入,复掺体系的流动度逐渐提高;当PCE掺量超过0.2%(编号2)时,水泥的流动度开始大幅提高;当PCE掺量为0.5%(编号5)时,水泥流动度达到了113 mm,相比于空白组提高了51%,相比于单掺TA提高了49%。由图1b可知,单掺0.25%TA(编号0)时,水泥初凝时间达到91.5 min,终凝时间达到了132.3 min,凝结时间得到了显著延长,相比于空白组分别延长了731%和327%;加入PCE后水泥凝结时间呈现先略微降低,后慢慢延长的趋势;当PCE掺量超过0.2%(编号2)时,随着PCE掺量的增加,水泥的初凝与终凝时间间隔逐渐缩短,初凝时间逐渐趋近于终凝时间。

2.2　抗折强度与抗压强度

按照所需配比将水、外加剂、水泥称重并均匀搅拌混合后,经20 mm×20 mm×80 mm的试模振动成型后,放入温度在(20±1)℃、相对湿度≥90%的标准恒温恒湿养护箱中养护至规定龄期。试样养护24 h后脱模,放入(20±1)℃水中养护至规



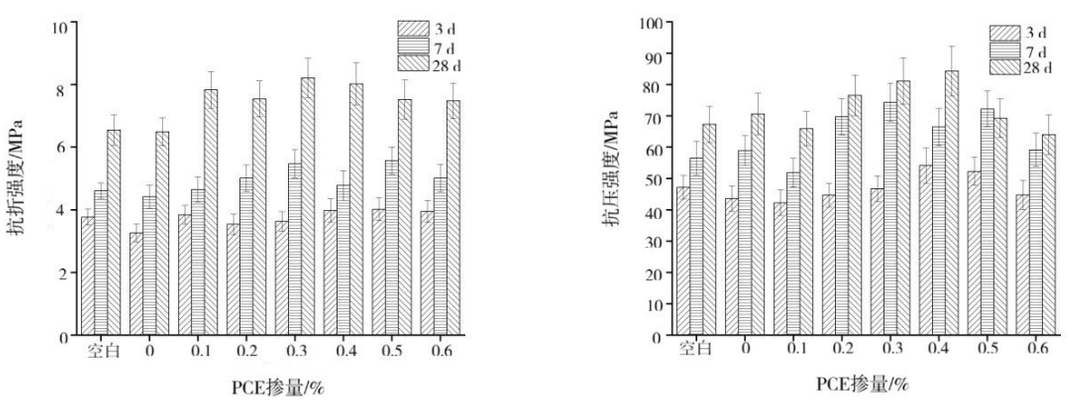
a　流动度　　b　凝结时间

图 1　TA 复配 PCE 对 HBCSA 水泥流动度和凝结时间的影响

Fig. 1　The effect of compound PCE on the fluidity and setting time of HBCSA cement

定龄期，按照《水泥胶砂强度检验方法（GB/T 17671—1999）》[13]测试其抗折、抗压强度，结果如图 2 所示。恒温标准养护箱如图 3 所示，水泥抗压夹具如图 4 所示。

由图 2a 可知，相比于空白组，单掺 0. 25%TA（编号 0）的水泥各龄期的抗折强度都略微降低，加入 PCE 后水泥各龄期的抗折强度都有所提高，其中 28 d 的抗折强度增幅最大；当 0. 25%TA 和 0. 3%PCE（编号 3）复配时，水泥的 28 d 抗折强度达到了 8. 23 MPa，相比于空白组提升了 26%，相比于单掺 0. 25%TA 提升了 28%。由图 2b 可知，单掺 0. 25%TA 后水泥的 3 d 抗压强度略微降低，7 d 和 28 d 的抗压强度略微提高，说明单掺 TA 会影响 HBCSA 水泥早期的抗压强度；加入 PCE 后，当 PCE 掺量超过 0. 2% 时，水泥的 7 d 和 28 d 抗压强度相比于单掺 0. 25%TA 有明显上升趋势；当 PCE 掺量为 0. 4% 时，水泥的 3 d 和 28 d 抗压强度分别达到 51. 5 MPa 和 81. 3 MPa，比单掺 TA 的抗压强度分别增长了 22% 和 13. 8%；当 PCE 掺量大于 0. 4% 时，水泥的 28 d 抗压强度又明显下降；PCE 掺量为 0. 5% 时，水泥 28 d 抗压强度仅有 68. 5 MPa。说明要选取适量的 PCE 和 TA 复配才能达到提高水泥综合性能的效果。



a　抗折强度　　b　抗压强度

图 2　TA 复配 PCE 对 HBCSA 水泥抗折强度和抗压强度的影响

Fig. 2　The effect of TA compound with PCE on the flexural strength and compressive strength of HBCSA cement

2. 3　水化放热分析

HBCSA 水泥的水化包含 2 个水化放热峰，第一放热峰发生在 0~30 min，主要是水泥颗粒的溶解和水化产物的形成；第二放热峰发生在 1. 5~2. 5 h，主要是被水化产物包裹的水泥颗粒的进一步水化和大量水化产物的生成。

水泥水化放热的测定采用 TAM-Air 8 通道恒温量热仪。实验首先将外加剂按照不同比例溶



图3　恒温标准养护箱

Fig. 3　Constant temperature standard curing box

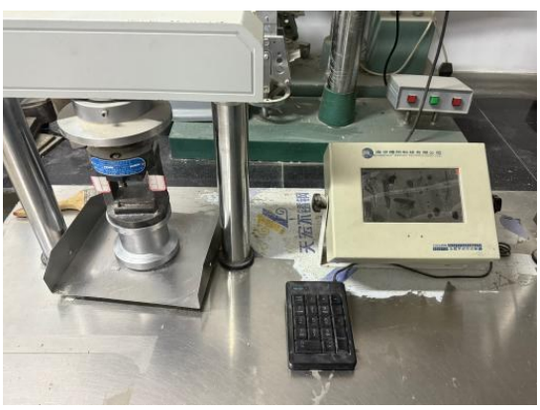


图4　水泥抗压夹具

Fig. 4　Cement compressive fixture

于拌合水;称取HBCSA水泥4 g,按照水灰比为0.28与溶液均匀混合后置于20 ml的安瓿瓶中;将安瓿瓶置于TAM-Air 8通道恒温量热仪中测量并记录数据,得到0.25%TA复配不同掺量PCE对HBCSA水泥水化放热速率和累计放热量的影响,如图5~6所示。

由图5可以观察到,与空白组相比,随着PCE

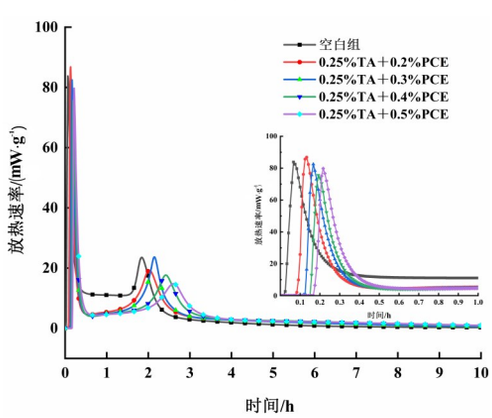


图5　TA复配PCE对HBCSA水泥水化放热速率的影响

Fig. 5　The effect of TA compound PCE on the hydration heat release rate of HBCSA cement

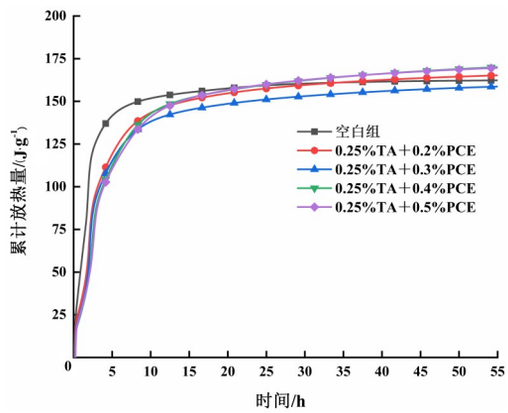


图6　TA复配PCE对HBCSA水泥水化累计放热量的影响

Fig. 6　The effect of TA compound PCE on the cumulative hydration heat release of HBCSA cement

掺量增加,水泥第一放热峰出现时间逐渐延缓,说明TA和PCE复配会延缓水泥0~30 min内的水化。30 min后水化进入诱导期,诱导期时的水化速率也低于空白组,说明TA和PCE复配会减缓水泥早期1.5 h内的水化速率。1.5 h后,水泥进入水化加速期,水化第二放热峰开始出现,且第二放热峰形成时间都迟于空白组;当PCE掺量大于0.3%时,水泥水化第二放热峰的放热速率随着PCE掺量的增加而下降;当PCE掺量为0.3%时,掺入外加剂组分的水化放热速率与空白组基本持平,其他组分的水化速率都有所降低,说明TA和PCE复配不仅不会加快水泥的水化放热速率,还会延缓水泥的水化进程。

由图6可知,在0~20 h内,空白组的累计放热量高于外加剂复配体系;20 h后0.25%TA复配0.4%PCE的水化样和0.25%TA复配0.5%PCE的水化样累计放热量逐步增加;30 h后0.25%TA复配0.4%PCE水化样的累计放热量达到最大,且与前文抗压强度规律相印证。因此,综合工作性能、力学性能、水化热等测试结果,选取0.25%TA复配0.4%PCE的水化样进行后续微观形貌研究。

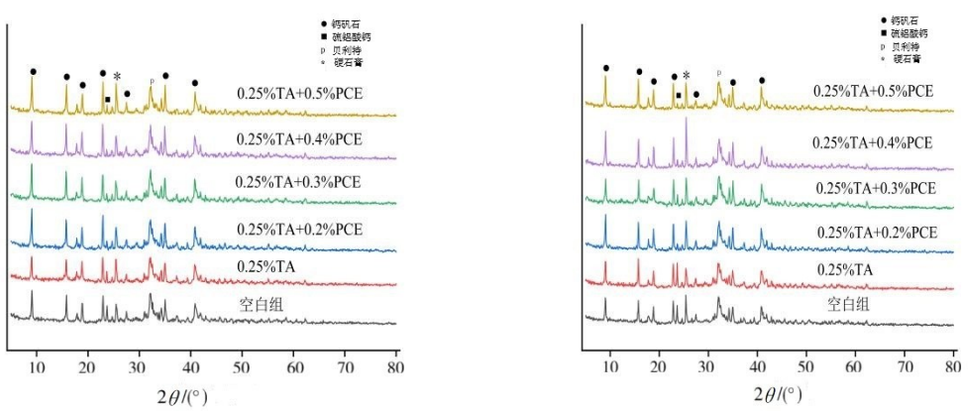
2.4　水化产物分析

按照表3的配合比,将水、外加剂、水泥称重并均匀搅拌混合,经振动成型与标准养护箱养护至规定龄期;将水化样从无水乙醇中取出,用40 ℃的烘箱烘干后,研磨成粉;采用荷兰PANalytical B.V生产的X PERT3 POWDER多晶X射线衍射仪,在步宽0.02°、角度0~80°时使用Highscoreplus软件,测试水泥水化产物的矿物组成,得

到 0. 25%TA 复配不同掺量 PCE 的 HBCSA 水泥水化样的 XRD 图谱，如图 7 所示。

由图 7a 可知，HBCSA 水泥的早期水化产物主要为 AFt。与空白组相比，单独加入 TA 后，AFt 衍射峰都有不同幅度的降低，但 $C_4A_3\$$ 衍射峰强度不变，说明单独加入 TA 不仅不能促进 $C_4A_3\$$ 的溶解，还会抑制 AFt 的生成，延缓了 HBCSA 水泥的早期水化。加入 PCE 后，各水化样的 AFt 衍射峰都有不同幅度的增长，其中 0. 25%TA 复配 0. 3%PCE 的 3 d 水化样 AFt 衍射峰强度降低，与水化累计放热量规律一致；0. 25%TA 复配 0. 4%PCE 的 3 d 水化样 AFt 衍射峰强度最高，说明 0. 25%TA 复配 0. 4%PCE 有利于 HBCSA 水泥 3 d 龄期 AFt 的生成。由图 7b 可以看出，单掺 TA 会降低 HBCSA 水泥 28 d 的 AFt 衍射峰。加入 PCE 后，AFt 衍射峰明显增高，掺入 0. 2%PCE 时，AFt 衍射峰强度大幅提高；PCE 掺量为 0. 3% 时，AFt 衍射峰强度降低；PCE 掺量增加到 0. 4% 时，AFt 衍射峰强度进一步升高。

对编号为空白、0 和 4，养护龄期为 3、28 d 的水化样采用 Rietveld 精修法进行半定量分析，结果如表 4~5 所示。由表 4 可知，3 d 的各水化样在单独加入 TA 后，水泥中 AFt 含量降低了 1. 6%，$C_4A_3\$$ 含量升高了 0. 5%，与水化热放热速率的结果一致，TA 的掺入延缓了 $C_4A_3\$$ 的水化；加入 PCE 后，AFt 含量比单独掺入 TA 升高了 4%，与衍射峰强度变化规律一致，说明加入 PCE 后，虽然降低了水泥早期的水化速率，但加深了水泥早期的水化程度，$C_4A_3\$$、石膏和 C_2S 的含量都有不同程度的降低。由表 5 可知，28 d 的各水化样在单独掺入 TA 后，水泥中 AFt 含量减少了 2. 2%，$C_4A_3\$$ 和 C_2S 含量分别增加了 1. 6% 和 0. 5%；掺入 0. 4%PCE 后，AFt 含量比单掺 TA 增加了 4. 1%，C_2S 含量降低了 3%，说明在长龄期，PCE 和 TA 复配主要是促进了 C_2S 的水化，使得水泥中 AFt 的含量增加，水化程度加深。



a　3 d 水化样　　b　28 d 水化样

图 7　TA 复掺 PCE 的 HBCSA 水化样 XRD 图谱

Fig. 7　XRD patterns of HBCSA hydration samples with TA and PCE co-added

整体来看，适量 PCE 和 TA 复配在早期 3 d 主要促进了 $C_4A_3\$$ 和石膏的水化，在 28 d 主要促进了 C_2S 的水化。因此，适量的 TA 和 PCE 复配可以同时促进 HBCSA 水泥早期和长期性能的发展。

2. 5　微观形貌分析

按照表 3 的配合比，将水、外加剂、水泥称重并均匀搅拌混合，经振动成型与标准养护箱养护至规定龄期；将水化样从无水乙醇中取出，用 40 ℃的烘箱烘干；取尺寸为 5~8 mm 表面平整的样品，经过渡金处理，使用美国 FEI 生产的 Nova Nano SEM 450 扫描电子显微镜，对水化产物微观形态进行形貌观察，结果如图 8 所示。

表 4　3 d 各水化样 Rietveld 半定量分析表

Table 4　Rietveld semi-quantitative analysis table of each hydration sample at 3 days　　%

编号	AFt	$C_4A_3\$$	$CaSO_4\cdot 2H_2O$	β-C_2S	$Ca(OH)_2$
空白	38. 2	7. 1	8. 1	46. 2	0. 4
0	36. 6	7. 6	8. 5	46. 6	0. 7
4	40. 6	6. 5	7. 4	45. 3	0. 2

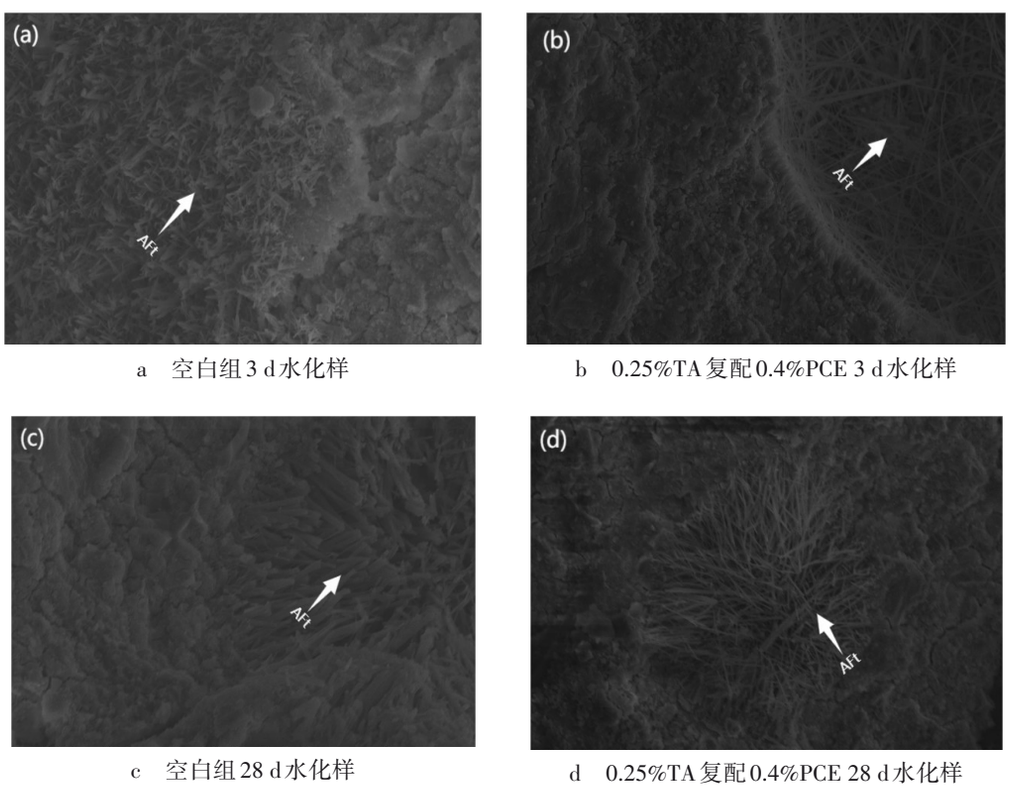
由图 8a 可知，空白组 3 d 的水化样观察到了细密的短针状 AFt，AFt 的晶体长度为 3~5 μm、宽

表5　28 d各水化样Rietveld半定量分析表
Table 5　Rietveld semi-quantitative analysis table of each hydration sample at 28 days　%

编号	AFt	$C_4A_3\$$	$CaSO_4\cdot 2H_2O$	$\beta-C_2S$	$Ca(OH)_2$
空白	40.4	5.6	5.6	48.0	0.4
0	38.2	7.2	5.6	48.5	0.5
4	42.3	6.0	5.9	45.5	0.3

度在300 nm左右,晶体较短;由图8b可知,在0.25%TA和0.4%PCE复掺入水泥后,AFt沿AH_3的边缘生长,呈细针线状,且长度增加,达到5.5~8 μm,AFt互相交织得更为紧密;由图8c可知,28 d空白组的水化样中可以观察到柱状的AFt,且短针状的AFt减少,AFt的晶体长度在4.5~6 μm、宽度在450 nm左右;由图8d可知,0.25%TA和0.4%PCE复掺入水泥后,相对于28 d的空白组,AFt的长度增加了,达到5.5~7.5 μm,宽度有所缩短,在400 nm左右。

显然,TA和PCE的复配增加了AFt的长度,细化了AFt的尺寸;细针状AFt数量增加,提高了水化样的致密程度,使水泥的抗压强度得以提高。



a　空白组3 d水化样　　b　0.25%TA复配0.4%PCE 3 d水化样

c　空白组28 d水化样　　d　0.25%TA复配0.4%PCE 28 d水化样

图8　SEM扫描电镜
Fig. 8　SEM scanning electron microscope

3　结论

本文研究了0.25%的TA和不同掺量的PCE复配,对HBCSA水泥工作性能、力学性能、水化进程、微观形貌的影响,得到主要结论如下:

1)0.25%TA和0.4%PCE复配会大幅度延长HBCSA水泥的凝结时间。随着PCE掺量的增加,水泥的流动度持续增加,水泥的凝结时间持续延长,初凝时间和终凝时间的间隔不断缩短。

2)0.25%TA和0.4%PCE复配会增加HBCSA水泥7 d和28 d的力学性能。当PCE掺量为0.4%时,水泥的28 d抗压强度达到81.3 MPa;当PCE掺量为0.3%时,水泥的28 d抗折强度达到了8.23 MPa。

3)0.25%TA和0.4%PCE复配,降低了HBCSA水泥的水化放热速率,延缓水泥的水化进程,增大水泥的累计放热量,加深了水化程度。

4)0.25%TA和0.4%PCE复配,增加了HBCSA水泥3 d和28 d的AFt生成量,细化了AFt的尺寸,增加了细针状AFt的数量,提高了水化样的致密度,促进了水泥28 d强度的发展。

参考文献：

[1] 张五怡，聂松，徐名凤，等. 高贝利特硫铝酸盐水泥活化研究进展[J]. 硅酸盐通报，2022，41(9)：2979-2992.

[2] 贺维龙. 电解锰渣协同钡渣制备贝利特-硫铝酸盐水泥的研究[D]. 贵阳：贵州大学，2022.

[3] 刘猛，夏瑞杰，刘勇，等. 高贝利特硫铝酸盐水泥的矿物组成及其影响因素[J]. 材料科学与工程学报，2022，40(5)：829-834.

[4] 郑娟，李辉，徐名凤，等. 海水对高贝利特硫铝酸盐水泥水化过程和力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报，2021，40(9)：2898-2904.

[5] 刘晓勇，张晴，庞晓凡. 缓凝剂对高贝利特硫铝酸盐水泥凝结时间与水化热的影响[J]. 河南科技大学学报(自然科学版)，2020，41(1)：49-55，7.

[6] 王琴，李时雨，潘硕，等. 不同缓凝剂对高贝利特硫铝酸盐水泥性能的影响及机制[J]. 建筑材料学报，2020，23(2)：239-246，254.

[7] HUANG G P，ZHAO J，GUPTA R，et al. Influence of tartaric acid dosage on the early-age and long-term properties of calcium sulfoaluminate belite cement composites[J]. Construction and Building Materials，2022，356：129257.

[8] JING H，XU M G，GAO M，et al. Effect of compounding retarder and PCE on the early properties and hydration of high-belite sulphoaluminate cement[J]. Applied Sciences，2022，12(21)：10731.

[9] TELESCA A ，MARROCCOLI M ，COPPOLA L ，et al. Tartaric acid effects on hydration development and physico-mechanical properties of blended calcium sulphoaluminate cements[J]. Cement and Concrete Composites，2021，124：104257.

[10] 陈明旭，李来波，赵丕琪，等. 酒石酸对3D打印硫铝酸盐水泥基材料凝结及流变性能的影响[C]//中国硅酸盐学会水泥分会第七届学术年会论文集. 哈尔滨，2018：70.

[11] 国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会. 混凝土外加剂匀质性试验方法：GB/T 8077—2012[S]. 北京：中国标准出版社，2013.

[12] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局. 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法：GB/T 1346—2001[S]. 北京：中国标准出版社，2004.

[13] 国家质量技术监督局. 水泥胶砂强度检验方法：GB/T 17671—1999[S]. 北京：中国标准出版社，1999.

The Combined Effect of Tartaric Acid and Polycarboxylate Superplasticizer in High-belite Calcium Sulfoaluminate Cement

LI Qiluo，FAN Yu，CHEN Yiqun，GUO Wei

（School of Materials Science and Engineering，Yancheng Institute of Technology，Yancheng Jiangsu　224051，China）

Abstract：This study investigates the effects of the compounding of tartaric acid (TA) and polycarboxylate superplasticizer (PCE) on the fluidity, setting time, mechanical properties, hydration process, and micromorphology of high-belite calcium sulfoaluminate cement (HBCSA) paste.The results show that the compounding of TA and PCE prolongs the setting time of HBCSA cement, shortens the interval between the initial setting time and final setting time of the cement, and increases the fluidity of HBCSA cement. The compounding of 0.25% TA and 0.4% PCE improves the 28-day flexural strength and compressive strength of the cement.The synergistic effect of TA and PCE retards the hydration process of HBCSA cement, reduces the hydration heat release rate of cement, and increases the total hydration heat release of the cement.The addition of PCE extends the longitudinal dimension of ettringite (AFt), increases the number of fine acicular AFt, and simultaneously enhances the total production of AFt.

Keywords：high belite calcium sulphoaluminate cement；tartaric acid；hydration；polycarboxylate superplasticizer；ettringite

（责任编辑：邵　茗）