

# 水泥基快硬瓷砖胶中铝酸盐复合胶凝体系的试验

卢红<sup>1</sup>, 武海龙<sup>2</sup>, 王卫华<sup>3</sup>

1. 福建工程学院 土木工程学院, 福建 福州 350118;
2. 凯诺斯(中国)铝酸盐技术有限公司, 天津 300457;
3. 华侨大学 土木工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 通过改变普通硅酸盐水泥与铝酸盐水泥二元体系的比例,测试瓷砖胶的早期、水养和热养拉伸胶粘强度的变化趋势,研究两种三元胶凝材料体系对瓷砖胶拉伸胶粘强度的影响.结果表明:以铝酸盐水泥为主的胶凝材料可满足胶粘强度技术要求.最后,结合其水化结果进行机理分析.

**关键词:** 硅酸盐水泥; 铝酸盐水泥; 瓷砖胶; 拉伸胶粘强度; 复合胶凝体系; 快硬性

**中图分类号:** TU 582

**文献标志码:** A

伴随干混砂浆市场的蓬勃发展,水泥基瓷砖胶已经得到了越来越广泛的应用,越来越多的家装公司和工装项目都已经普遍使用水泥基瓷胶作为粘合剂产品发挥粘帖瓷砖的作用<sup>[1-3]</sup>.伴随着瓷砖胶产品的普及,越来越多的专业化产品也被广大客户所要求,其中快硬性修补就是主要的应用方向之一.大型超市、酒店、购物中心、KTV 等场所,因为人流量大、闭门时间短,特别需要一种可以快速粘接并且可以尽快达到开放功能的瓷砖胶.本文研发以铝酸盐水泥基为主的瓷砖胶配方,以实现 6 h 拉伸粘接强度达到 0.9 MPa,工作时间保持在 30 min 以上,满足快速修补和快硬需求的快硬性瓷砖胶.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

采用国标 48 mm×48 mm 泰陶瓷砖作为测试用标准瓷砖,混凝土界面采用上海增司工贸公司的标准混凝土板作为测试用基材,各种添加剂采用市售典型产品.铝酸盐水泥(AC)采用凯诺斯公司郑州工厂生产的 Ternal CC 产品,浅黄色,主要矿物相为 CA,CA<sub>2</sub>,C12A7,比表面积为 350~400 m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>,1 d 抗压强度典型值为 53 MPa.普通硅酸盐水泥(OPC)采用上海海豹 P.O 42.5 等级产品,其主要成分的质量分数( $w$ )如表 1 所示.

表 1 普通硅酸盐水泥的成分表  
Tab. 1 Ingredient list of the ordinary portland cement

成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
$w/\%$	7.2	56.9	22.9	2.9	2.6	2.0	0.6	0.3

根据 JC/T 547-2005《陶瓷墙地胶粘剂》标准要求进行实验测试.瓷砖的处理方式遵循国家标准的要求,先将实验陶瓷砖浸水 24 h,沸水煮 2 h,105 °C 烘干 4 h,标准实验条件下至少放置 24 h,实验数据为 5 块瓷砖测试后的平均值.

### 1.2 瓷砖胶配比

采用水泥基瓷砖胶配方(质量分数):40%胶凝材料,48%砂,10%重钙粉,1%乙烯-醋酸乙烯胶粉,0.35%羟丙基甲基纤维素,缓凝剂,促凝剂适量,以 40 min 工作时间为基准调整.其中,胶凝材料总量为

收稿日期: 2014-06-16

通信作者: 卢红(1968-),女,讲师,主要从事建筑材料、混凝土外加剂的研究. E-mail:lh\_hong@163.com.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51208217); 华侨大学中青年教师科技创新计划资助项目(Z14J0020)

40%,分为二元胶凝材料体系和三元胶凝材料体系.二元胶凝材料体系中铝酸盐水泥质量分数分别为25.0%,22.2%,20.0%,18.0%,同时降低普通硅酸盐水泥的掺加量保持总体胶凝材料总量为40%;三元胶凝材料体系中有铝酸盐水泥主导体系和普通硅酸盐水泥主导体系.

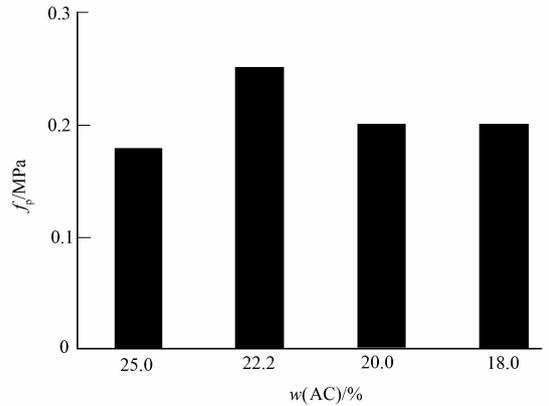
## 2 结果与讨论

### 2.1 二元胶凝材料体系对拉伸胶粘强度的影响

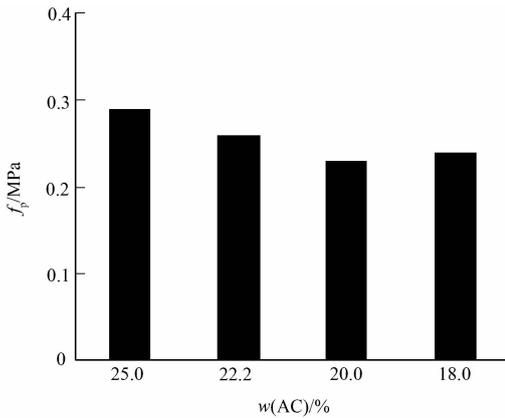
不同养护条件下,考察二元胶凝材料体系(OPC+AC)对拉伸胶粘强度( $f_p$ )的影响,如图1所示.

从图1(a)可知:标准养护6 h条件下,当复合的二元胶凝材料体系(OPC+AC)时,虽可以达到快速凝结硬化的效果,但改变铝酸盐水泥的掺量( $w$ ),从25.0%调整到18.0%,6 h拉伸胶粘强度均低于0.5 MPa,达不到标准要求的最低要求值.

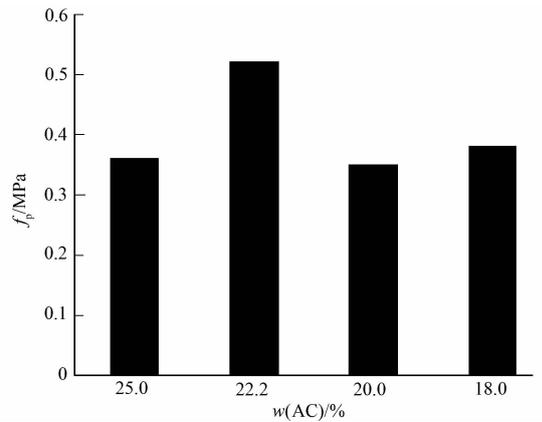
从图1(b)可知:水养6 h(初凝后水养至6 h)条件下,当铝酸盐水泥的掺量从25.0%调整到18.0%时,水



(a) 标养 6 h



(b) 水养 6 h



(c) 热养 6 h

图1 不同养护下 OPC+AC 二元体系对拉伸胶粘强度的影响

Fig. 1 OPC+AC binary cementitious system influence on tensile adhesive strength in different curing

养6 h的拉伸胶粘强度值随之降低,即从0.29 MPa降低到0.24 MPa.相比标养条件下,强度有所上升,普通硅酸盐水泥和铝酸盐水泥在水的养护作用下都会发生更充分的水化反应,生成更完全的水化产物.

从图1(c)可知:热养6 h(初凝后烘养至6 h)条件下,当铝酸盐水泥的掺量从25.0%调整到18.0%时,热养6 h的拉伸胶粘强度值和标准养护6 h的拉伸胶粘强度值呈一样的变化趋势.即实验数据先增加后减少,强度达到最高值为铝酸盐水泥的掺量22.2%,其强度0.52 MPa,而其他的掺量下的强度值集中在0.3~0.4 MPa区间内.

在使用铝酸盐水泥的应用场合中,通常被大家所提及的一个问题是强度倒缩或晶型转化<sup>[4]</sup>,在只有铝酸盐水泥存在的情况下,铝酸盐水泥会水化生成介稳状态的晶型 $CAH_{10}$ , $C_2AH_8$ .这两个晶型会在高温、高湿的情况下转化后的稳定晶型的 $C_3AH_6$ ,固相体积减少,孔隙率增加,强度降低,造成倒缩.

瓷砖胶的热养温度在70℃,这个温度值已经达到了晶型转化的条件.但是从测试结果看,强度倒缩的情况不但没有发生,拉伸胶粘强度还有增长.究其原因,这是因为在化学建材的使用场合中,通常都是胶凝材料共同复合使用.伴随着其他胶凝材料的引入,铝酸盐水泥中的活性矿物相,如CA, $C_{12}A_7$ , $C_4AF$ 等会与其他胶凝材料中的活性矿物相反应,不再生成介稳状态的晶型,因而在此没有发生热养后的强度倒缩,甚至瓷砖脱落等情况的发生<sup>[5]</sup>.

对于OPC+AC复合的二元胶凝材料体系,快速硬化做到了,但拉伸胶粘强度值均难于达到0.5 MPa的标准要求.因此,二元系统不足以满足早期的拉伸胶粘强度要求.根据对三元胶凝材料系统的研

究,当复合普通硅酸盐水泥,铝酸盐水泥和石膏时,对于铝酸盐水泥为主导的胶凝材料系统应能够满足标准要求<sup>[6]</sup>.

快硬性瓷砖胶存在一个突出矛盾,既要满足早期的强度的发展,又要满足工作时间的要求.在这种情况下,铝酸盐水泥主导的三元胶凝材料体系的优势得到体现,即足够的工作时间、初凝终凝时间间距短、强度的增长迅速.

## 2.2 三元胶凝材料体系对瓷砖胶性能的影响

三元胶凝材料体系(AC+OPC+C\$:石膏复合使用)是指在胶凝材料中,使用普通硅酸盐水泥(OPC)、铝酸盐水泥(AC)、石膏(C\$)三种材料复合,通过水化反应,最后生成钙矾石.在三元体系的复合使用过程中,有两种比例搭配,一种是以普通硅酸盐水泥为主的配方体系,另外一种是以铝酸盐水泥为主的配方体系,由于胶凝材料的比例不同,最后的水化产物比例亦有差异<sup>[7-8]</sup>,主要表现在钙矾石生成量的多少.并通过微观检测手段观察水化物物象,对三元胶凝材料体系复合机理进行分析.

采用的三元胶凝材料配方设计为两种,胶凝材料总量控制在瓷砖胶总重的40%以内.配方1是以普通硅酸盐水泥为主的三元体系,普通硅酸盐水泥22%、铝酸盐水泥12%、石膏6%;配方2是以铝酸盐水泥为主的三元体系,普通硅酸盐水泥11%、铝酸盐水泥20%、石膏8%.两配方中同时添加适量的缓凝剂和促凝剂以调整工作时间和凝结时间,可再分散乳胶粉和纤维素醚为普通瓷砖胶的典型掺量.实验测试结果,如图2所示.

从图2的结果可知:以普通硅酸盐水泥为主的三元配方抗压强度略低于以铝酸盐水泥为主的三元配方,AC为主的配方抗压强度值在1d就可以达到10MPa,突出表现了三元胶凝材料体系早强的技术特点.同时,抗压强度随着龄期的增加而增长,在标准环境养护到28d,抗压强度增长到20MPa.

在快硬型瓷砖胶体系中,拉伸胶粘强度指标对现场使用的指导意义更大,是更为关键的技术指标,因此对比了两种不同胶凝材料体系的拉伸胶粘强度的性能表现,图3是拉伸粘接强度的测试结果的性能表现.

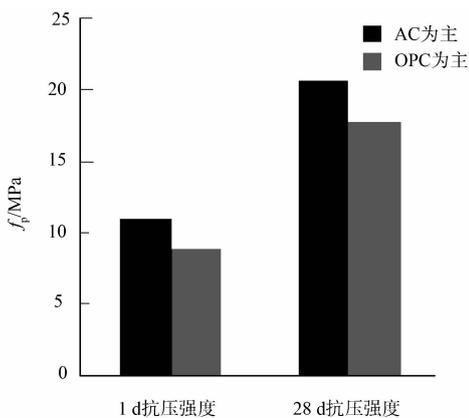


图2 三元体系瓷砖胶抗压强度

Fig. 2 Compressive strength of ceramic tiles adhesive with ternary cementitious system

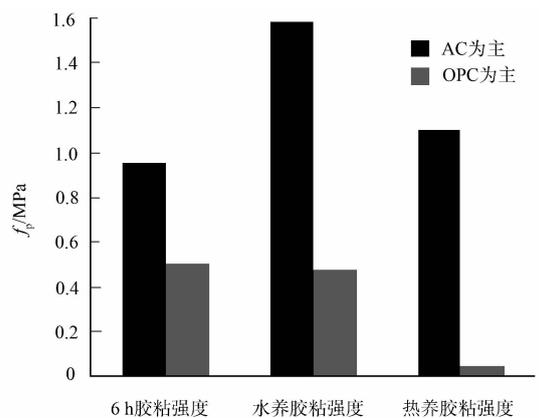


图3 三元体系瓷砖胶拉伸胶粘强度

Fig. 3 Tensile adhesive strength of ceramic tiles adhesive with ternary cementitious system

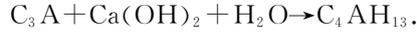
从图3的结果可知:以普通硅酸盐水泥为主的配方6h拉伸胶粘强度发展缓慢;水养拉伸胶粘强度没有增长;在热养拉伸胶粘强度损失很大,这是由于在热养的条件下,砂浆收缩变化很大,导致强度不发展,在苛刻使用条件下出现了极低的数值.以铝酸盐水泥为主的配方拉伸胶粘强度非常突出,性能优异.其6h强度值就可达到接近1MPa;随着瓷砖胶龄期增加和浸水养护,强度增长了约0.5MPa;在热养测试条件下,其拉伸胶强度大于1.0MPa.

## 3 机理分析

对铝酸盐水泥为主三元胶凝材料体系的早期水化进行了微观分析,以此来观察钙矾石的生成时间和早期水化的过程.

### 3.1 加水混合后微观结构

在砂浆加水后 3 min 后取样测试,通过扫描电镜观察水化进行的程度,如图 4 所示.从图 4 可以看出:在加水后的早期阶段,水泥中的活性矿物相开始进行溶解的过程,CA 相已经溶解,并与水生成水化铝酸四钙( $C_4AH_{13}$ ).水化铝酸四钙的生成有两个可能的来源,即普通硅酸盐水泥中  $C_3A$  相的水化和铝酸钙水泥中 CA 相的水化.由于  $C_3A$  相的活跃程度要大大的超过 CA 相,因此这里早期 3 min 的  $C_4AH_{13}$  的来源更多是从普通硅酸盐水泥中  $C_3A$  水化而来.即



同时,从图 4 可看出已经有钙矾石生成.由于  $C_3A$  和  $CaSO_4$  的溶解,早期有很少的钙矾石已经开始出现,这些早期形成的微量钙矾石覆盖在水泥颗粒表面,并且形状不完整,生成的量也比较少.

### 3.2 早期硬化后微观结构

在 6 h 后的瓷砖胶已经具有较高的拉伸胶粘强度,在这个时间点通过扫描电镜测试,观察水化产物的产生情况,如图 5 所示.从图 5 可以看出:在砂浆已经具有很高的拉伸粘结强度时,水化的砂浆内部有大量的钙矾石围绕水泥颗粒生长.即

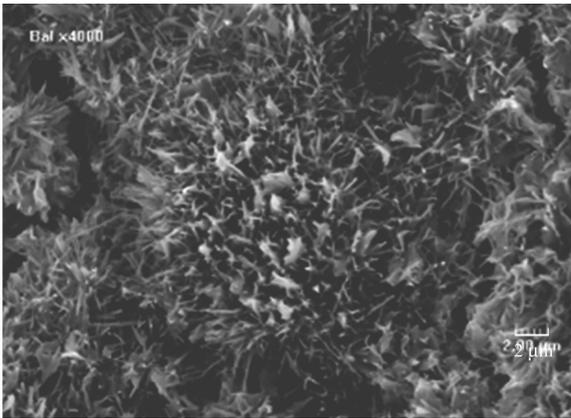


图 4 铝酸盐水泥颗粒表面覆盖的 SEM 图  
Fig. 4 SEM analysis of aluminated cement particle surface covering

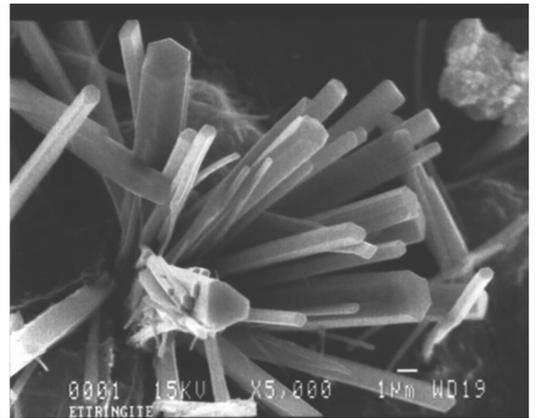


图 5 6 h 铝酸盐水泥为主三元胶凝材料体系 SEM 图  
Fig. 5 SEM analysis of aluminated cement dominance ternary cementitious system hydrate for 6 hours

钙矾石的生成让铝酸钙水泥、石膏、普通硅酸盐水泥的水化过程进行得充分、快速;随着  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  等的快速消耗,钙矾石得到更充分的溶解,反应式在不断向右进行的同时也在更多的溶解水化矿物相<sup>[9]</sup>.因此,硫酸钙、铝酸盐水泥和普通硅酸盐水泥不断的溶解,增加了各个离子的浓度,使成核的速度更加迅速.

在三元体系中,石膏种类对于水化产物的影响比较小,水化产物的汇总类是相同的,只是生成钙矾石和其他水化产物存在速度和数量的区别<sup>[10]</sup>.实验中采用的是半水石膏,其溶解速度和溶解度与体系中铝酸盐水泥和普通硅酸盐水泥匹配,可以达到较好的早期强度.

## 4 结论

通过研究二元、三元胶凝材料体系对瓷砖胶拉伸胶粘强度的影响,得到如下 3 点主要结论.

1) 二元胶凝材料体系(OPC+AC)通常应用在一些非苛刻需求的快速凝结硬化应用场合,拉伸胶强度值发展不能满足 6 h 的苛刻需求;二元胶凝材料体系没有负面的影响,强度保持良好,并且在烘养中强度增长明显.

2) 三元胶凝材料体系(AC+OPC+C\$:石膏复合使用)中,以铝酸盐水泥为主的配方拉伸胶粘强度表现突出,其 6 h 强度值接近 1 MPa;水养和热养下,强度值也有不同程度的提高,此配方可以满足快速凝结硬化低收缩需求的场合;胶凝材料的搭配可以使钙矾石的生成更加充分,并且不会影响开放时间的需求,调整缓凝剂的添加会更适应不同使用环境的温度要求,满足广泛的使用和施工面积或施工习惯

的取向<sup>[11]</sup>.

3) 从 SEM 微观分析图中可以看到,在水化早期,  $C_3A$  的溶解速度非常快,产物中有  $C_4AH_{13}$  生成,并且有少量的钙矾石开始覆盖在水泥颗粒表面;再进一步水化的过程中,伴随着大量钙矾石的出现发挥作用,在水化物孔隙中形成了骨架结构,体现出良好的性能.

#### 参考文献:

- [1] 科博尔. 先进的瓷砖薄层粘贴技术和瓷砖胶粘剂[J]. 新型建筑材料, 1999(2): 7-9.
- [2] 王培铭. 商品砂浆的研究与应用[J]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 11-14.
- [3] 隋同波, 文寨军. 我国特种水泥的发展及展望[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(5): 52-54.
- [4] 张汉文, 陈金川, 白瑞峰, 等. 矾土水泥混凝土强度下降问题的研究[J]. 硅酸盐学报, 1980, 8(3): 259-269.
- [5] BIER T A, AMATHIEU L. Calcium aluminate cement (CAC) in building chemistry formulations[C]// Con Chem International Exhibition and Conference Conference Proceedings. Düsseldorf: Verlag Für Chemische Industrie, 1997: 29-39.
- [6] 霍世金. 硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏三元复合胶凝材料试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2007: 35-42.
- [7] MATSCHEI T, LOTHENBACH B, GLASSER F P. Thermodynamic properties of portland cement hydrates in the system  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-CaCO_3-H_2O$ [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(10): 1379-1410.
- [8] 张量, 李伟. 高铝水泥和硅酸盐水泥复合体系凝结硬化性能的试验研究[J]. 新型建筑材料, 2012, 39(7): 85-88.
- [9] MAIER S. Ternary system; Calcium alumina cement-portland cement-gypsum[C]// Calcium Aluminate cements proceeding of Centenary Conference. Bracknell: IHS BRE Press, 2008: 512-526.
- [10] 王培铭. 硅酸盐水泥与铝酸盐水泥混合体系的研究和应用[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2013, 27(1): 139-143.
- [11] AMATHIEU L, BIER T A, SCRIVENER K L. Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition[C]// Proceedinds of the International Conference on Calcium Aluminate Cements. Edinburgh: IOM Communications Ltd. , 2001: 303-317.

## Study of Fast Harden Tile Adhesive Mortar with AC Based Binder System

LU Hong<sup>1</sup>, WU Hai-long<sup>2</sup>, WANG Wei-hua<sup>3</sup>

(1. College of Civil Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2. Kerneos (China) Aluminate Technologies Company Limited, Tianjin 300457, China;

3. College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Changing the ratio of the ordinary portland cement (OPC) to aluminate cement (AC) binary cementitious system ceramic tiles adhesive, the early tensile adhesive strength on conditions of water curing and hot curing were tested. Two types of ternary cementitious system influence on ceramic tiles adhesive tensile adhesive strength were investigated. The results show that aluminate cement dominance ternary cementitious system can meet the technical requests of adhesive strength. At last, the mechanism analysis of the hydration products of AC dominance ternary cementitious system is given.

**Keywords:** portland cement; aluminate cement; ceramic tiles adhesive; tensile adhesive strength; complex cementitious system; fast setting

(责任编辑: 黄仲一      英文审校: 方德平)