

石灰石粉改性瓷砖背胶性能研究

刘 庆

武汉市汉阳市政建设集团有限公司 湖北武汉 430050

摘要: 研究了石灰石粉改性瓷砖背胶在不同龄期、养护环境下的拉伸粘结强度, 以及石灰石粉对瓷砖背胶斯托默黏度的影响。结果表明: 石灰石粉的加入可改善瓷砖背胶耐水、冻融和热老化性能。随着石灰石粉掺量的增加, 瓷砖背胶的斯托默黏度逐渐增加, 但增加的幅度并不明显。瓷砖背胶 SEM 分析表明, 石灰石粉改性瓷砖背胶较改性前的瓷砖与砂浆的界面更加紧密, 不同养护条件的改性瓷砖背胶聚合物膜在砂浆表面附着的状态不同, 其中以热老化条件下最为致密。

关键词: 石灰石粉; 瓷砖背胶; 斯托默黏度; 拉伸粘结强度

Study on properties of ceramic tile back adhesive modified by limestone powder

Qing Liu

Wuhan Hanyang Municipal Construction Group Co., Ltd. Wuhan 430050, Hubei

Abstract: This study investigates the tensile bond strength of limestone powder-modified ceramic tile adhesive at different ages and under different curing conditions, as well as the effect of limestone powder on the viscosity of the adhesive. The results indicate that the addition of limestone powder can improve the water resistance, freeze-thaw resistance, and thermal aging performance of the ceramic tile adhesive. With an increase in the dosage of limestone powder, the viscosity of the adhesive gradually increases, but the increase is not significant. SEM analysis of the ceramic tile adhesive shows that the interface between the limestone powder-modified adhesive and the ceramic tile and mortar is tighter compared to the unmodified adhesive. The adhesion state of the modified adhesive polymer film to the surface of the mortar varies under different curing conditions, with the most compact adhesion observed under thermal aging conditions.

Keywords: Limestone powder; Ceramic tile back glue; Stormer viscosity; Tensile bond strength

引言

瓷砖背胶是我国近几年出现的一种新型瓷砖粘结材料, 通过在瓷砖背面涂刷一层瓷砖背胶, 增加一道瓷砖与胶粘剂之间的防水层, 可防止水分进入瓷砖胶粘剂毛细孔中, 达到防水和增强粘结力的双重作用^[1]。石灰石粉 (Limestone powder) 主要指石灰石经机械加工后的微细粉体, 是一种容易得到且廉价的材料, 经济环保。在国家标准 GB/T 51003-2014《矿物掺合料应用技术规范》中有规定石灰石粉可作为掺合料加入到砂浆或混凝土中, 利用其在水泥砂浆、混凝土中的填充效应、活化效应和微集料效应提高水泥砂浆、混凝土的强度, 大大降低水泥砂浆、混凝土生产的碳排放量。利用石灰石粉在水泥砂浆中填充效应、活化效应和晶核作用, 通过掺入石灰石粉灰来提升瓷砖背胶与水泥砂浆的粘接能力, 改善瓷砖背胶耐水、冻融性能。本研究探讨不同掺量的石灰石粉改性瓷砖背胶在不同龄期、养护条件下粘结强度的变化规律, 并通过 XRD 分析掺入石灰石粉后瓷砖背胶与粘结砂浆的反应机理。

一、试验部分

1.1 试验原料

水泥: P·O42.5 水泥, 安徽海螺水泥股份有限公司; 石英砂: 40~70 目, 70~120 目, 湖北楚商石英砂有限公司; 丙烯酸-苯乙烯聚合物乳液: TX-168, 山东金友来有限公司; 陶瓷砖 (吸水率 0.1%~0.5%): 规格为 50 mm×50 mm×7 mm, 晋江腾达陶瓷有限公司; 羟丙基甲基纤维素: 山东赫达股份有限公司; 石灰石粉: 武汉武新新型建材有限公司; 试验混凝土基板: 70 mm×70 mm×20 mm, 上海增司工贸有限公司, 符合 JC/T547-2017《陶瓷砖胶粘剂》要求。乳液性能见表 1, 石灰石粉的化学成分见表 2。

表 1 乳液的性能指标

颜色	相对密度	固含量%	pH 值	玻璃化温度/°C
白色	1.04	55	7~9	≤-20

表 2 石灰石粉的化学成分 (%)

CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	烧失量
52.60	1.17	0.33	0.09	45.58

1.2 试验仪器

LBV-V1 型拉伸粘接强度拉拔试验机, 北京天誉科技有限公司; XL30 TMP 型扫描电子显微镜 (SEM), 荷兰 Philips 公司; 斯托默黏度仪, TDS-300 型冻融试验机, 苏州市东华试验仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 瓷砖背胶试验配合比

瓷砖背胶的基础配比为:50%聚合物乳液+50%石英砂。掺入石灰石粉等量取代相应质量的石英砂,具体配合比见表3。

表3 石灰石粉改性瓷砖背胶配比

编号	乳液%	石英砂%	石灰石粉%
LP0	50	50	0
LP10	50	40	10
LP20	50	30	20
LP30	50	20	30
LP40	50	10	40
LP50	50	0	50

注:LP代表掺石灰石粉的瓷砖背胶,数值代表石灰石粉掺量。

1.3.2 试样成型制备

(1) 砂浆制备:将水泥、石英砂、羟丙基甲基纤维素、水按质量比1:1.5:0.004:0.22搅拌至黏稠状。

(2) 瓷砖背胶试块制备:用内框为50mm×50mm×5mm模具在刷涂有背胶的混凝土基底上进行刮涂,刮刀平整表面,立即脱模,瓷砖背面薄涂1层背胶,将其放在砂浆上并在瓷砖上放置(2000±15)g的压块,持续30s。按设计试验条件养护后粘上拉拔头。

1.3.3 测试方法

(1) 拉伸粘结强度:依据JC/T 547—2017,采用北京天誉科技有限公司拉伸试验机进行测试。当瓷砖背胶拉伸粘结强度测试的断裂面为瓷砖界面或基底界面时数据有效,否则重新测试。

(2) 斯托默黏度:依据GB/T 10247—2008《粘度测量方法》,采用斯托默黏度计对瓷砖背胶的黏度进行测量。

(3) SEM分析:采用荷兰PHIHIPS生产的PHIHIPS XL30TMP型扫描电子显微镜对瓷砖背胶粘界面进行SEM分析。

二、结果与讨论

2.1 不同掺量石灰石粉对改性瓷砖背胶的拉伸粘结强度

在标准养护条件下,不同掺量石灰石粉瓷砖背胶的7d、28d拉伸粘结强度实验结果显示,石灰石粉的掺入提高了瓷砖背胶在7d、28d标准养护条件下的拉伸粘结强度,但瓷砖背胶的拉伸粘结强度随石灰石粉掺量的增加呈现先上升后下降的趋势。石灰石粉掺量为40%时,瓷砖背胶在7d、28d的拉伸粘结强度均达到最大值为1.12MPa、1.35MPa,与LP0相比,分别提高了50.0%、33.7%。当

掺量为50%时,LP50的拉伸粘结强度均有所下降,是因为当石灰石粉的掺量为50%时,瓷砖背胶中的石英砂被石灰石粉完全取代,相较于LP40瓷砖背胶,未能较好的填充界面粘结砂浆大小不一的孔洞,不如40%掺量下的石灰石粉和石英砂共同作用时的填充效果,造成瓷砖背胶的拉伸粘结强度反而降低。当石灰石粉掺量一定时,瓷砖背胶28d龄期的粘结强度明显高于7d的粘结强度,一方面是因为养护7d时,与瓷砖背胶接触的界面砂浆的水化程度不如养护28d时充分,另一方面由于石灰石粉颗粒比石英砂细,可随聚合物膜的流动填充到水泥水化产物的空隙中,起到微集料的作用,导致瓷砖背胶28d的拉伸粘结强度高于7d。

2.2 不同养护条件下石灰石粉改性瓷砖背胶的拉伸粘结强度

依据瓷砖等材料实际使用环境,分别测试了浸水、冻融循环及后的石灰石粉改性瓷砖背胶的拉伸粘结强度,试验结果显示,随石灰石粉掺量的增加,瓷砖背胶经浸水和冻融循环后的拉伸粘结强度均提高。瓷砖背胶基础配方(LP0)的浸水强度仅为0.62MPa,冻融循环后拉伸粘结强度仅为0.52MPa,达到JC/T 547—2017规定的C1标准要求;冻融后拉伸粘结强度较浸水略低。随着石灰石粉掺量的增加,冻融循环后拉伸粘结强度的增长趋势与浸水后的相似,这是由于冻融养护条件是在浸水的基础上,水泥水化的程度相接近。当石灰石粉掺量为40%时,符合JC/T 547—2017规定的C2标准,瓷砖背胶在热老化条件下的拉伸粘结强度均符合C2的标准,高于标准养护条件下的拉伸粘结强度,瓷砖背胶的拉伸粘结强度达到最大。

2.3 石灰石粉改性瓷砖背胶的斯托默黏度

表4 掺合料JK-C瓷砖背胶斯托默黏度

编号	斯托默黏度/KU
LP0	93.5
LP10	96.2
LP20	97.6
LP30	99.8
LP40	102.2
LP50	105.8

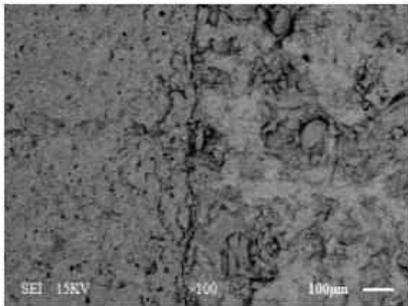
表4是石灰石粉掺量对瓷砖背胶斯托默黏度的影响情况,可知石灰石粉改性瓷砖背胶的斯托默黏度随石灰石粉掺量的增加而逐渐增大,石灰石粉掺量为50%时,此时瓷砖背胶的斯托默黏度为105.8KU,比空白组瓷砖背胶石灰

石粉的斯托默粘度 93.5KU 增加了 13.2%。这可能是由于石灰石粉的粒径小于石英砂,作为微集料填充于瓷砖背胶中,导致瓷砖背胶的网状结构更为致密,内聚力大不易离析,从而使斯托默粘度增大,即 LP50>LP40>LP30>LP20>LP10>LP0。

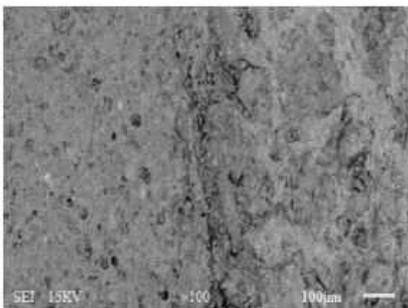
2.4 石灰石粉改性瓷砖背胶在不同养护条件下的 SEM 分析

试验采用 SEM 测试手段针对 LP0、LP40 瓷砖背胶与砂浆界面在不同养护条件下的微观结构进行研究。

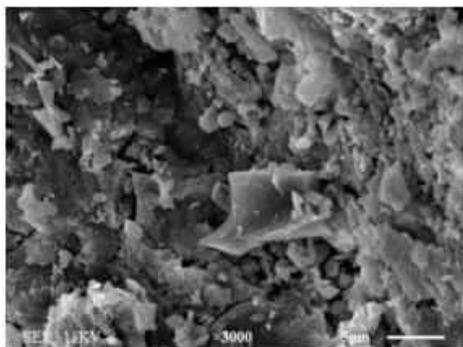
2.4.1 标准养护条件下瓷砖背胶界面 SEM 分析



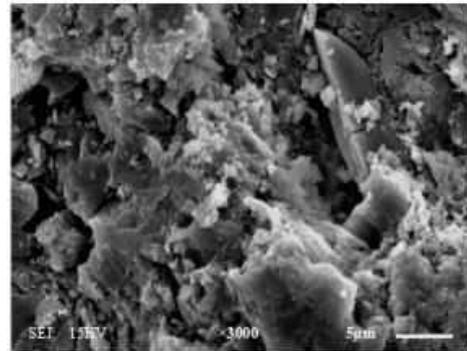
a)瓷砖-LP0-砂浆界面



b)瓷砖-LP40-砂浆界面



c)LP0-砂浆界面



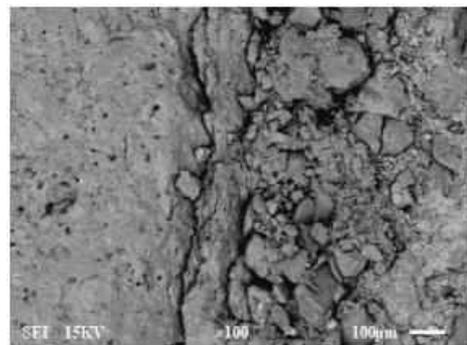
d)LP40-砂浆界面

图 4 标准养护条件下养护 28d 瓷砖背胶界面 SEM 图

图 4 为瓷砖背胶界面在 28 d 标准养护条件下的 SEM 图。可以看出,掺入石灰石粉后,瓷砖与砂浆的界面结合更致密。从图 4c)可以观察到 LP0 与砂浆界面处有少量的钙矾石和片板状的氢氧化钙,整体结构较好;从图 4d)可以看出 LP40 与砂浆界面存在层板状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和针棒状的钙矾石,与水化硅酸钙凝胶交织成网填充毛细孔隙,降低界面处的缺陷,石灰石粉颗粒能进入到孔隙中起到填充作用,且石灰石粉具有一定的火山灰活性,能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成凝胶改善界面结构,提高粘结界面的化学结合力,故而在宏观上表现为增强界面的粘结强度。

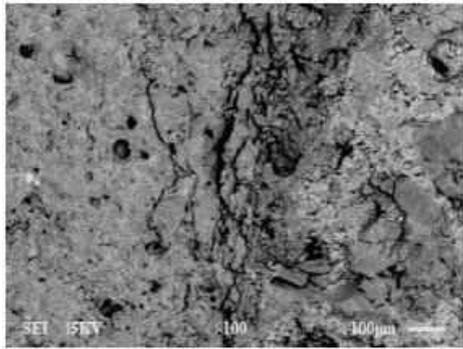
2.4.2 浸水养护条件下瓷砖背胶界面 SEM 分析

LP0、LP40 瓷砖背胶与砂浆界面在浸水养护条件下的微观形貌如图 5 所示。

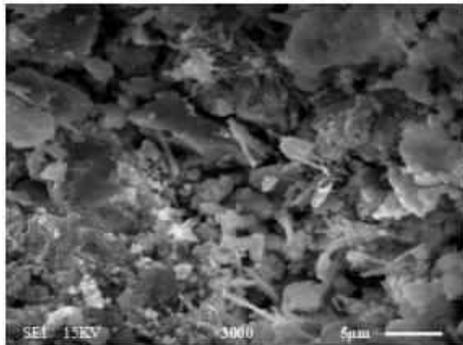


a)瓷砖-LP0-砂浆界面

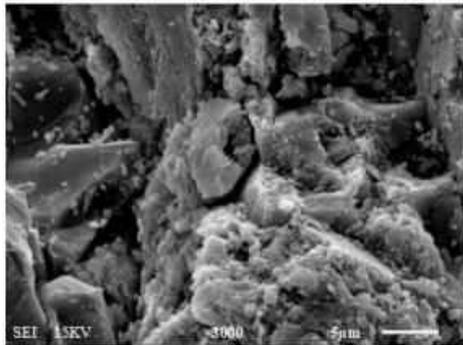
LP0、LP40 瓷砖背胶与砂浆界面在浸水养护条件下的
微观形貌如图 6 所示。



b)瓷砖-LP40-砂浆界面



c)LP0-砂浆界面

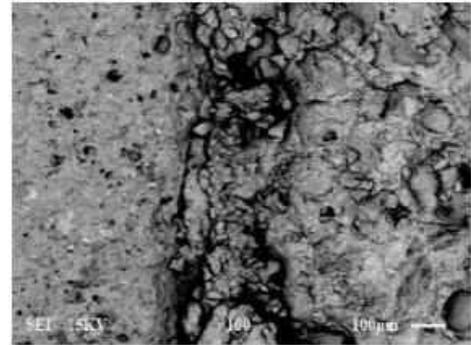


d)LP40-砂浆界面

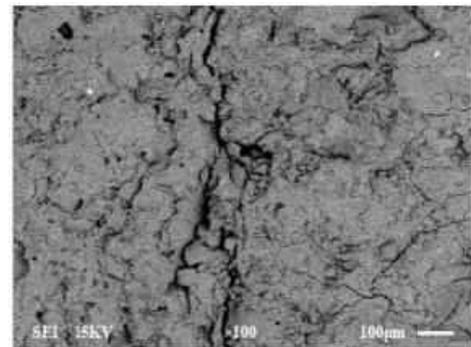
图 5 浸水养护条件下瓷砖背胶界面 SEM 图

从图 5 可以看出, 瓷砖与砂浆界面处出现了明显的裂缝。从图 5b) 可以看到, 掺入石灰石粉后, 瓷砖与砂浆界面裂缝逐渐变小, 界面结合得到了明显的改善。从图 5d) 可以观察到, LP40 与砂浆界面的水化产物丰富, 凝胶状水化硅酸钙中穿插着型针棒状钙矾石, 整体的界面结构优于未掺石灰石粉的瓷砖背胶界面, 故而在宏观上表现为 LP40 的掺入提高了瓷砖背胶在浸水养护的粘结强度。结合图 4 可知, 浸水养护条件下, 瓷砖背胶与砂浆界面的结构比标准养护条件的界面结构更疏松, 故瓷砖背胶在浸水养护条件下的粘结强度低于标准养护条件下的粘结强度。

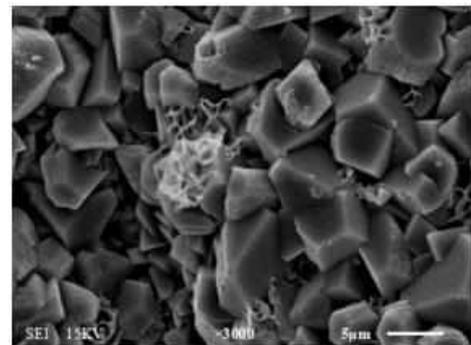
2.4.3 冻融循环养护条件下瓷砖背胶界面 SEM 分析



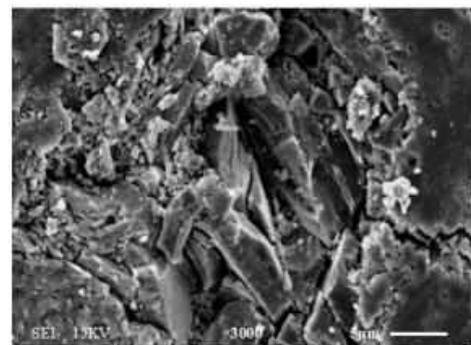
a)瓷砖-LP0-砂浆界面



b)瓷砖-LP40-砂浆界面



c)LP0-砂浆界面



d)LP40-砂浆界面

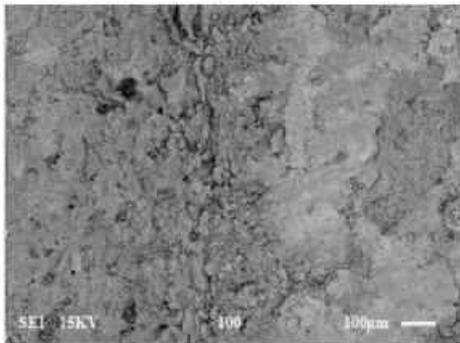
图 6 冻融循环养护条件下瓷砖背胶界面 SEM 图

从图 6a) 可以看出, 冻融养护时, 瓷砖与砂浆界面处

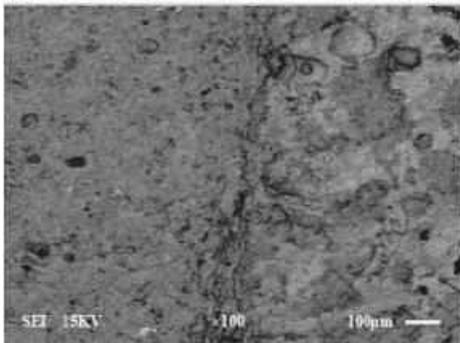
出现大的孔洞，界面十分疏松，结合度差。掺入石灰石粉后，瓷砖与砂浆界面在一定程度上得到了改善，仍有较多裂缝。LP40 与砂浆界面处可以看到板状氢氧化钙与凝胶，整体的界面结构优于未掺石灰石粉瓷砖背胶界面，这与掺入石灰石粉提升瓷砖背胶在冻融养护时的粘结强度相一致。冻融养护的界面结构比标准养护条件下的界面疏松很多，故而，冻融的粘结强度远低于标准养护的粘结强度。

2.4.4 热老化养护条件下瓷砖背胶界面 SEM 分析

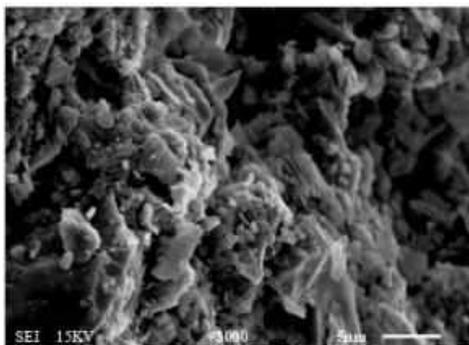
LP0、LP40 瓷砖背胶与砂浆界面在热老化养护条件下的微观形貌如图 7 所示。



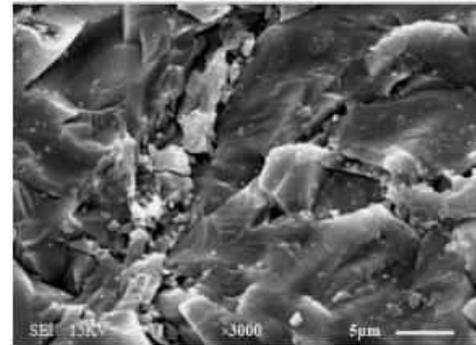
a)瓷砖-LP0-砂浆界面



b)瓷砖-LP40-砂浆界面



c)LP0-砂浆界面



d)LP40-砂浆界面

图 7 热老化养护条件下瓷砖背胶界面 SEM 图

图 7 为瓷砖背胶界面在热老化养护条件下的 SEM 图。从图 7b)可以看出，掺入石灰石粉后，瓷砖与砂浆界面处的接缝不在明显，界面结合更致密。LP40 瓷砖背胶与砂浆界面过渡区有大量的凝胶，整体结构紧密。一方面是石灰石粉的微集料效应，另外一方面是高温能激发石灰石粉的活性，使更多石灰石粉参与二次水化，生成大量的水化产物，使界面过渡层更加密实。说明石灰石粉的掺入提高瓷砖背胶在热老化养护条件下的粘结强度。

三、结论

(1) 改性瓷砖背胶的拉伸粘结强度在 7、28 d 标准养护、浸水、冻融循环和热老化条件下均随着石灰石粉掺量的增加而提高。

(2) 瓷砖背胶的黏度会随着石灰石粉掺量的增加而增大，但增长的幅度并不显著，可能的原因是石灰石粉吸收了瓷砖背胶中的水分，使瓷砖背胶黏度增长，但石灰石粉吸收的水分有限，导致其斯托默黏度的变化并不明显。

(3) 石灰石粉改性瓷砖背胶较改性前的瓷砖与砂浆的界面更加紧密，但不同环境条件下的改性瓷砖背胶聚合物膜在砂浆表面附着的状态不同，其中以热老化条件下的最为致密。

参考文献:

- [1]余璇,廖国胜,付毅群,等.瓷砖粘接材料的力学性能研究[J].中国胶粘剂,2020,29(1):41-44.
- [2]陈剑伟,李鸿坚,杨灿,等.瓷砖背胶的应用力学性能研究[J].中国胶粘剂,2017, 26(12):4.
- [3]丁天华,马文家,李文杰.单组分瓷砖背胶性能分析及应用研究[J].广东建材,2019,35(7):3.
- [4]李光球,陈晓龙,郭一锋.瓷砖背胶在瓷砖铺贴系统中的应用研究[J].新型建筑材料, 2016,043(9):69-72.
- [5]付毅群,廖国胜,龚瑾,等.粒化高炉矿渣粉改性瓷砖背胶的性能研究[J].新型建筑材料, 2020, 47(6):5.