



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101821214 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

(21) 申请号 200880022938. 6

地址 德国卡尔斯鲁厄

(22) 申请日 2008. 07. 16

(72) 发明人 G · 布彻尔 P · 斯蒂莫曼

U · 楚维克 K · 加布维

(30) 优先权数据

102007035258. 3 2007. 07. 27 DE

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 12. 30

代理人 邓毅

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/005786 2008. 07. 16

(51) Int. Cl.

C04B 7/345 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/015771 DE 2009. 02. 05

审查员 李阳

(73) 专利权人 卡尔斯鲁厄技术研究院

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

单相水硬性粘合剂、它的生产方法以及使用它制成的建筑材料

(57) 摘要

本发明涉及含有硅、钙、氧和氢原子的一种单相水硬性粘合剂,这些原子被安排在包括具有大于 $Q^{1.5}$ 的平均交联度的硅酸盐结构单元和硅烷醇基团之中。没有或有一部分的钙原子被一个金属原子 $M[6]^{x+}$ 取代,该金属原子与氧至少六倍配位和 / 或没有或有一部分的硅原子被一个 $M[4]^{y+}$ 金属原子取代,该金属原子与氧进行四面体配位。以下 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ 具有值为 0.2 至 2.0 的摩尔比,并且该粘合剂具有按重量计 3.5% 至按重量计 20% 的水含量。本发明还涉及含有这种粘合剂的一种混合物。本发明进一步涉及用于生产所述粘合剂或含有所述粘合剂的一种混合物的方法,该方法是通过将具有交联度 Q^0 至 Q^2 的硅酸盐构造单元的一种起始材料以及任选的其他材料、与具有交联度 Q^3 至 Q^4 的硅酸盐构造单元的一种固体硅酸盐原料进行反应性地研磨并且可任选地将该单相水硬性粘合剂干燥至按重量计 3.5% 至按重量计 20% 的 H_2O 含量。本发明还涉及通过使所述粘合剂或含有所述粘合剂的一种混合物与粘结并且随后将其硬化而生产的一种建筑材料。

1. 一种含有硅、钙、氧和氢原子的单相水硬性粘合剂,这些原子是处于包括具有大于 $Q^{1.5}$ 的平均连结性的硅酸盐结构单元和硅烷醇基团的一种安排之中,其中没有或有一部分钙原子被一个金属原子 $M[6]^{x+}$ 取代以便与氧以六重或更高地进行配位和 / 或没有或有一部分的硅原子被一个 $M[4]^{y+}$ 金属原子取代以便与氧进行四面体配位,以下

$[CaO+(x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2+M[4]^{y+}O_{y/2}]$ 的摩尔比为

具有 0.2 到 2.0 的一个值并且该粘合剂含有按重量计 3.5% 至 20% 的 H_2O 。

2. 如权利要求 1 所述的单相水硬性粘合剂,所述摩尔比

$[CaO+(x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2+M[4]^{y+}O_{y/2}]$

具有 0.3 至低于 1.0 的一个值。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的单相水硬性粘合剂,其中一部分的钙原子被 Na、K、Li、Mg、Sr、Ba、Mn、Fe[+II] 或 Al[+III] 原子所取代。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的单相水硬性粘合剂,其中一部分的硅原子被 Al、Ge、B、P、Fe、Be 或 Ti 原子所取代。

5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的单相水硬性粘合剂,它在加入水之后反应成水合物,其中按重量计大于 50% 的水合物是硅酸钙水合物,该硅酸钙水合物具有的摩尔比

$[CaO+(x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2+M[4]^{y+}O_{y/2}]$

是小于 1.5。

6. 一种混合物,包含如权利要求 1 至 5 中任一项所述的一种单相水硬性粘合剂。

7. 如权利要求 6 所述的混合物,含有按重量计至少 10% 的该单相水硬性粘合剂。

8. 用于生产含有如权利要求 1 至 5 中任一项所述的一种单相水硬性粘合剂的一种方法,该方法是通过

- 反应性地研磨含有钙、硅、以及以结构水、结晶水或羟基的形式存在的氧和氢原子连同具有连结性 Q^0 至 Q^2 的硅酸盐结构单元的一种第一起始材料与具有连结性 Q^3 至 Q^4 的硅酸盐结构单元的处于一种固体硅酸盐原料形式的一种第二起始材料,并且

- 只要含水量是按重量计大于 20%,将该单相水硬性粘合剂干燥至按重量计 3.5% 至按重量计 20% 的 H_2O 含量。

9. 用于生产含有如权利要求 1 至 5 中任一项所述的一种单相水硬性粘合剂的方法,该方法是通过

- 将一种材料连同具有连结性 Q^0 至 Q^2 的硅酸盐结构单元与具有连结性 Q^3 至 Q^4 的硅酸盐结构单元处于一种固体硅酸盐原料形式的一种第二起始材料进行反应性研磨,该材料在反应性研磨过程中形成了含有钙、硅、以及以结构水、结晶水或羟基的形式存在的氧和氢原子的一种第一起始材料,并且

- 只要含水量按重量计大于 20%,将该单相水硬性粘合剂干燥至按重量计 3.5% 至按重量计 20% 的 H_2O 水含量。

10. 用于制造如权利要求 6 或 7 所述的一种混合物的方法,该方法通过

反应性地研磨多种原料,这些原料

含有如权利要求 8 所述的一种第一起始材料或如权利要求 9 所述的在反应性研磨过程中形成该第一起始材料的一种材料,

并且含有如权利要求 8 或 9 所述的一种第二起始材料以及另外的材料,并且,

- 只要该单相水硬性粘合剂的 H_2O 含量是按重量计大于 20%，将该混合物干燥至包含于其中的单相水硬性粘合剂具有按重量计 3.5% 至按重量计 20% 的 H_2O 含量。

11. 根据权利要求 8 至 10 中任一项所述的方法，其中将石英或石英砂用作该第二起始材料。

12. 如权利要求 8、10 或 11 所述的方法，其中该第一以及第二原料是一起存在于一种材料之中。

13. 一种建筑材料，该材料是通过将如权利要求 1 至 5 中任一项所述的单相水硬性粘合剂或如权利要求 6 或 7 所述的混合物与水凝结并且然后进行硬化来生产的。

14. 如权利要求 13 所述的建筑材料，包括碱敏感的添加剂类。

单相水硬性粘合剂、它的生产方法以及使用它制成的建筑材料

[0001] 本发明涉及一种单相水硬性粘合剂、包含这种粘合剂的一种混合物、用于生产该粘合剂以及混合物的一种方法、连同使用该粘合剂或混合物生产的一种建筑材料。

[0002] 水硬反应性描述了粘合剂与水之间的一种反应,这样就形成了一种固体材料。这一过程的定义是在常规已知的水硬性粘合剂(例如波特兰水泥)的基础上得出的。根据 Härig, G ünther, in Klausen, Technologie der Baustoffe [Technology of Building Materials], C. F. M üller Verlag, Heidelberg, 1996, p. 53, 水硬性粘合剂在加入水之后在空气中以及同样在水中会硬化。根据 H. F. W. Taylor, The chemistry of cements, Academic Press, London 1964, p. 2 et seq., 水泥是一种水硬性粘合剂,它与水混合形成一种糊浆(水泥浆),独立地开始变硬并且由于在水和水泥中所存在的化合物之间的化学反应而硬化成水泥石。在该过程中,变硬和硬化既不取决于干燥也不取决于同来自空气中的 CO_2 的反应。因此,该反应会在空气中以及同样在水中发生。

[0003] 此外,潜在的水硬性粘合剂(所谓的火山灰粘合剂)是已知的。根据 Härig (见上文),它们只有在一种活化剂的存在下在加入水之后才变硬。为了开始该凝结反应,例如加入消石灰或波特兰水泥,然而将不存在独立的反应。

[0004] 常规性已知的基于硅酸盐的水硬性粘合剂不包含任何的分子水,它们的水硬组分在其总化学式中不包括氢,并且这些水硬组分大部分是由结晶的碱(土)硅酸盐构成的。根据 H. F. W. Taylor, The chemistry of cements, Academic Press, London 1964, p. 2 et seq., 水硬活性相的硅酸盐离子是以单个分离的形式或单体的硅酸盐四面体 (Q^0) 的形式存在的。一个例外是稀有相的 belinite,它是一种环硅酸盐并且含有氯。在 belinite 中,每个硅酸盐四面体通过共同的氧原子与另外的两个硅酸盐四面体 (Q^3) 相连接。所有常规性已知的基于硅酸盐的水硬性粘合剂都包含至少为二的 $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ 摩尔比。

[0005] 这些水硬性粘合剂以不同方式单独地或与其他材料混合用作水泥用于生产固体建筑材料例如混凝土、灰浆或专门的粘合剂。此外,另外两种类型的主要为更高缩合的硅酸盐以及非晶相(但是并非水硬性的)的粘合剂具有技术重要性,即一方面是水玻璃以及另一方面是潜在水硬的或火山灰材料,例如高炉矿渣、飞灰、等等。

[0006] 1. 水泥是通过在大约 1,450°C 下将碳酸钙与一种硅酸盐载体一起燃烧而成的一种产物,该产物称为(水泥)烧结块并且实质上是由水硬反应性烧结块相的硅酸三钙(铝铁岩, Ca_3SiO_5)、硅酸二钙(贝利特,特别是 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) 以及在一个下级水平的铝酸三钙 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 和铁酸铝酸钙 (calcium aluminate ferrite) $\text{Ca}_4(\text{Al}, \text{Fe})_4\text{O}_{10}$ 构成的。通过研磨和加入另外的材料,特别是石膏或硬石膏作为反应阻滞剂,获得了所谓的波特兰水泥 (CEM I)。CEM I 经常与潜在水硬性硅酸盐一起研磨成 CEM II 至 CEM V 类型的水泥。研磨产生了一个更高的表面,该表面加速了水硬反应的速度。根据 DIN 1164, 波特兰水泥的构成为: 61%至69%的氧化钙 CaO 、18%至24%的二氧化硅 SiO_2 、4%至8%的氧化铝 Al_2O_3 、以及1%至4%的氧化铁 Fe_2O_3 。

[0007] 2. 此外,生产了所谓的水玻璃。这些都是由碱性氧化物以及 SiO_2 制成的固体的、

但水溶性的玻璃,它们通过在大约 1,400℃下熔融。水玻璃是作为浓缩的强碱溶液或粉末来使用。

[0008] 3. 此外,可以使硅酸盐起始材料通过与一种碱液的反应而反应成为一种粘合剂,其中碱性氢氧化物被用作碱液。所生成的产物通常被称为地质聚合物,然而它仅有很小的经济重要性。

[0009] 类型 2 和 3、水玻璃以及地质聚合物类仅在有限的程度在开始提及的定义的意义上被视为水硬性粘合剂,因为它们或者已经作为溶液存在(即,不是固体),或者相应地不会在水中由于它们的高水溶性(碱性硅酸盐)变硬或是作为固体材料不是反应性的并且需要添加剂(例如 CEM I)或碱液以便启动水硬反应。它们的制造不仅既需要多种特别的起始材料而且还需要对应的几个费力的程序步骤,这使得它们的生产很昂贵。同时,由于非常高的 pH 值它们与不同添加剂的相容性是极其受限的,并且不可能有效地影响反应速度,该速度通常非常慢,特别是,不可能使其加速。由于受限的可加工性(慢硬化、强碱性反应)以及低强度,它们的应用范围是有限的。

[0010] 所熟知的并且最常用的水硬性粘合剂是水泥,特别是波特兰水泥。根据 H. F. W. Taylor, Cement chemistry, Academic Press, London 1990, p. 64 et seq., 用于在高达约 1,450℃的温度下以每 kg 水泥烧结物 +1,761kJ 的理论反应焓制造预生产的水泥烧结物所需的燃烧过程使用了尤其大量的能量。所需能量的最大一份被源于石灰石、石灰性粘土或其他石灰质材料的碳酸钙的烧结(或脱碳酸气)所耗用。该反应释放 CO₂ 并且造成整个反应以每 kg 水泥烧结物 +2,138kJ 的反应放热焓的强烈吸热的方式进行。

[0011] 制造 1kg 的波特兰水泥需要约 1.2kg 的石灰。此外,为了产生水硬反应烧结物相的铝铁盐、贝利特、铝酸三钙以及铁酸铝酸钙,必须将起始材料部分地熔融。作为热损失、研磨能量等理论上所需的能量的总和,最终产物波特兰水泥的结果是每 kg 约 +4,300kJ 的实际总能量消耗。

[0012] 在波特兰水泥的制造过程中,从含碳酸钙的材料中释放出相当大量的 CO₂, 该量总计达到每 kg 烧结物约 850g 的 CO₂。

[0013] 波特兰水泥与水的反应导致固化作用(硬化)。根据 H. F. W. Taylor, Cement chemistry, Academic Press, London 1990, p. 218, 生产出了 C-S-H 凝胶,即结晶不良的硅酸钙水合物,连同铝酸钙水合物以及氢氧钙石 Ca(OH)₂。后者是凝结反应的一个必然结果并且发生的比例为按凝结物(即硬化的水泥石)的重量计 20%。

[0014] 不可能实质性地降低在总体上波特兰水泥中并且具体地是在预产物烧结物中的钙的总含量,因为否则的话水硬反应性将会强烈地降低。以 Ca : Si 摩尔比所表达的钙的总含量(顺带说它与 (CaO) : (SiO₂) 的摩尔比是相同的)总是在 3.0+/-0.2。在由波特兰水泥制得的水泥石中存在的 C-S-H 凝胶的粘合剂基质(它基本上是由硅酸三钙 Ca₃SiO₅ 的反应产生的)具有 1.7 至 1.8 的 Ca : Si 摩尔比。水合作用后,过量的 CaO 作为氢氧钙石 Ca(OH)₂ 存在。

[0015] 氢氧钙石仅在一个较小程度上对建筑材料的机械稳定性有所贡献。但是,氢氧钙石确定了在水泥的使用寿命中建筑材料的 pH 值,于是它是约 pH 12.5。首先通过氢氧钙石缓冲了酸侵蚀;然而一旦将其消耗,例如被 CO₂ 转变成 CaCO₃, pH 值会降低并且由 C-S-H 凝胶制得的粘合剂基质会受到侵蚀并且分解。

[0016] 有可能通过产生一种尽可能致密的结构来抑制该反应并且因此减缓材料的转变。然而,氢氧化钙本身的溶解将产生新的侵蚀机会。由氢氧化钙对水泥中 pH 值的缓冲因此代表了一种对于结构钢的有限的腐蚀保护。与此相对比,由氢氧化钙产生的高碱度阻止了在水泥结合的建筑材料中使用碱 (base) 或碱敏感的添加物,例如有机纤维。大于 9.5 的 pH 值会满足腐蚀保护。

[0017] 波特兰水泥在其凝结时释放出高的反应焓,它基本上是在形成氢氧化钙时产生的并且导致在大型的、巨大的或体积大的建筑单元中的热聚集。每单位时间的温度积聚可以通过颗粒增大、添加剂或使用飞灰稀释降低反应速率而被减小。然而,这也降低了强度的发展。

[0018] 水泥石的强度是由主要成分 C-S-H 凝胶来确定的,它按重量计仅为约 50%。因此,用于生产由波特兰水泥制得的水泥石的确定强度的组分的有效能量消耗是约 8,600kJ/kg。水泥石的另一半(基本上是铝酸钙水合物和氢氧化钙)几乎无助于材料或建筑材料的强度,并且就强度而言,它是一种不希望的副产物。可以随后通过混合微硅石或潜在水硬物质而在技术体系中降低氢氧化钙的量。过量的氢氧化钙然后通过消耗微硅石缓慢地反应成另外的硅酸钙水合物。然而,该方法是费力并且昂贵的。

[0019] 此外,C-S-H 凝胶可以结合不同量的钙。当钙的含量增加时,相关联硅酸盐结构单元的连接性会降低并且它们对建筑材料的强度连同它们的化学稳定性的贡献也会降低。在凝结的波特兰水泥石中,C-S-H 凝胶是以 1.7 至 1.8 的 Ca : Si 摩尔比存在的。与此相对比,硅酸钙水合物存在于 0.5 至 3.0 的 Ca : Si 摩尔比范围内。这通过天然发生的或合成生产的固体材料来证明的。

[0020] 由于所提到的原因,更合理的是将目标对准总体上在硬化的水硬性粘合剂中并且具体是在由波特兰水泥制得的水泥石中具有低钙含量的 C-S-H 凝胶。然而,在旋转窑中的波特兰水泥烧结块的生产过程中钙含量的略微减少已经导致了更低反应性的硅酸钙以及特别是导致了贝利特含量的增加。钙含量的进一步减少造成水硬非活性的产物,如硅灰石 β -CaSiO₃、假硅灰石 α -CaSiO₃、或硅钙石 Ca₃Si₂O₇。以此方式,即在“烧结块途径”中,不可能获得低钙的水硬性粘合剂。

[0021] 在 CaO-SiO₂-H₂O 体系中,存在着具有小于 2.0 并且特别是小于或等于 1.0 的 Ca : Si 摩尔比的纯的硅酸钙水合物。天然发生的矿物,例如雪硅钙石-11 β 、雪硅钙石-14 β 、硬硅钙石、 α -C₂SH 或索伦石 [根据 Young-Hwei Huang、Suolunite、a new mineral、American Mineralogist 53(1968)、p. 349] 连同合成产物是已知的。由于它们的摩尔比 Ca : Si,这些化合物具有在 Q⁰ 和 Q³ 之间的连结性并且在某些情况下包含硅烷醇基团,然而,从这些相的任一个中均不知水硬反应性或潜在水硬行为。

[0022] 此外,存在着多种化合物,其中钙离子被部分取代: $M^{(+II)}H_xM^{(+I)}_{(2-x)}[SiO_4]$, 其中 $M^{(+II)}$ = 碱土金属并且 $M^{(+I)}$ = 碱金属。在这种情况下,也发生了与以上所提及的纯的硅酸钙水合物类似的 Ca : Si 摩尔比以及因此类似的连结性,并且在某些情况下发生了硅烷醇基团。从这些相的任一个中亦不知道水硬反应或潜在的水硬行为。

[0023] 在 Mechano-radicals produced from ground quartz and quartzglass, Powder Tech. 85(1995)p. 269 中, Hasegawa 等人描述了在石英的研磨过程中发生的变化,这是通过分光镜法检测石英表面上的缺陷部分。在此过程中,没有生成水硬相。

[0024] 在 Modification of kaolinite surfaces through mechano-chemical activation with quartz : a diffuse reflectance infrared fourier transform and chemometrics study, Appl. Spectroscopy 60 (2006), p. 1414, Carmody 等人证明了通过将高岭土表面与石英一起研磨高岭土表面的变化。这种情况不产生一个新的水硬反应性的相。

[0025] 在 Mechanism for performance of energetically modified cement versus corresponding blended cement, Cem. Concr. Res. 35 (2005), p. 315 中, Justnes 等人描述了水泥与石英一起进行研磨以及两种混合搭配物中发生的颗粒大小的降低。再一次地, 没有生成新的相。石英明确地被称为一种非反应性填充剂。

[0026] M. Senna, Incipient chemical interactions between fine particles under mechanical stress a feasibility of producing advanced materials via mechanochemical routes, Solidstate Ionics 63-65 (1993) p. 3-9, 披露了处于非常细微的颗粒形式的氧化物以及氢氧化物 (例如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 SiO_2) 在羟基基团或水的影响下通过研磨均化在它们的表面的变化, 这也称为软机械化学。在此工程中可以观察到晶体结构 (无定形化作用) 的破坏以及氢氧化物的脱水。这些发现是由于在燃烧非水硬活性的陶瓷的热处理中清晰的变化而获得的。

[0027] WO 2007/017142 A2 披露了用于制造贝利特粘合剂的一种方法。贝利特不包括任何连接到氧上的氢并且具有 Q^0 的连结性。

[0028] DE 22 22 545 B2 披露了用于生产硬硅钙石型含水硅酸钙的一种方法, 该硬硅钙石是结晶的。由于水硬性生产, 在这份专利中所描述的非晶相的预产物是不会水硬性硬化的一种水合物。

[0029] EP 0 500 840 B1 披露了 tectoalumo 硅酸盐水泥连同一种相关的生产方法, 这种 tectoalumo 硅酸盐具有 Q^4 的连结性。此外, 对应化合物的水硬性硬化不是基于形成 C-S-H 相。

[0030] 根据 DE 195 48 645 A1, 它描述了用于从拆建材料中生产次级原材料的一种方法, 水泥拆建材料是通过研磨来活化的。然而, 进行的研磨使得不形成水硬产物而是形成了可以用作水泥原料混合组分的一种产物。如果使用混凝土拆建材料, 该起始组分此外包括一种硫酸盐载体, 该载体作为反应产物应该阻止了单相产物的生产。

[0031] 从这些开始, 本发明的目的是提出一种单相水硬性粘合剂、含此种粘合剂的一种混合物、用于生产建筑材料以及该混合物的方法、连同使用该粘合剂或混合物生产的没有前面提及的缺点和限制的一种建筑材料。

[0032] 具体来说, 所要提供的是一种基于硅酸盐的单相水硬性粘合剂以及一种含有此种粘合剂的混合物, 与常规的波特兰水泥和水硬或潜在水硬性粘合剂相比, 它分别,

[0033] - 降低了粘合剂的生产过程中所消耗的能量, 即, 它是在低温下生产的,

[0034] - 降低了 CO_2 排放量,

[0035] - 在水合作用过程中显示出了热量的一个更低的总释放或更均一的释放, 并且

[0036] - 获得了更高的建筑材料的以及相应地使用这种粘合剂制得的材料的耐久性以及强度。

[0037] 这个目的是通过权利要求 1 关于单相水硬性粘合剂的特征、通过权利要求 6 关于

混合物的特征、通过权利要求 8 至 10 中任一项关于生产方法的特征、以及通过权利要求 14 关于建筑材料的特征来实现的。从属权利要求各自描述了本发明的有利的实施方案。

[0038] 本发明的水硬性粘合剂是一种含钙、硅、氧和氢的水硬活性的硅酸盐化合物。其他的元素也可以是该粘合剂的组分并且根据它们的结合类型进行区分：碱金属（具体是钠）、碱土金属（具体是镁）、或其他二价的阳离子（具体是 Fe^{+II} 以及锰）、三价阳离子（具体是 Al^{+III} ）作为 $\text{M}[6]^{x+}$ 与氧以六重或更高配位相结合，其中 $\text{M}[6]^{x+}$ 部分地取代了钙。被氧四面体配位的元素，具体是磷、铝或 Fe^{3+} ，形成了氧阴离子并且作为磷酸根、铝酸根或铁酸根以 $\text{M}[4]^{y+}$ 结合到四面体的位置上，部分地取代了硅。两性铝对两种变体均适合，就像镁一样。指数 $x+$ 和 $y+$ 分别表示相关阳离子的电荷。

[0039] 本发明水硬性粘合剂的化学计算被限定为由 0.2 至 2.0 范围的 $\text{Ca} : \text{Si}$ 摩尔比，特别优选 0.3 到低于 1.0。组分氧、氢和钙以及另外的元素分别提供了电荷的均等。在一部分的钙或硅原子分别被取代基 $\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2}$ 和 $\text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}$ 取代的情况下，将表示为改变的摩尔比 $[\text{CaO} + (x/2) \cdot (\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}]$ 而非简单的摩尔比 $\text{Ca} : \text{Si}$ ，它与 $(\text{CaO}) : (\text{SiO}_2)$ 摩尔比相同。

[0040] 根据 X-射线衍射研究（X-射线粉末衍射法），粘合剂证明是 X-射线非晶相的。

[0041] 硅酸盐离子由氧四面体构成，其中心被四面体配位的硅占据。因此四面体结构的硅酸盐是通过共同的氧原子彼此相连。硅原子可以被铝原子以更高的比例取代并且被硼、锆、钛、铁、铍或磷原子以更低的比例取代。在本发明的水硬性粘合剂中硅酸盐原子结构的特征是可变的四面体连接。

[0042] 使用 ^{29}Si 固态 NMR 核磁共振光谱法的研究显示了宽的硅酸盐连结性的分布：NMR 信号发生了对于 Q^0 （单体的硅酸盐四面体）通过 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 至 Q^4 的典型化学位移。指数表示与所观察的四面体通过共同的氧原子相连的相邻四面体的数目： Q^1 表示一个硅酸盐二聚物或在具有 Q^2 链连接的一个链安排中的终端硅酸盐四面体； Q^3 和 Q^4 分别对应具有三和四个硅酸盐四面体作为相邻物的硅酸盐四面体。所发现的单相水硬性粘合剂的分布宽度具有大于 $\text{Q}^{1.5}$ 的平均连结性并且不仅证明了存在不同类型的连结性 Q^n 而且是多个单独的连接类型的一种高度的无序性。

[0043] 有可能由其他形成网络的元素的原子来部分地取代硅原子，具体是铝、硼、锆、磷、铁、铍或钛。最多可以达到 1 : 2 的 $\text{Al} : \text{Si}$ 摩尔比的铝的取代具有特别的适用性。

[0044] 钙原子以 Ca^{2+} 的形式作为负电荷的硅酸盐单元的结合搭配物而存在。有可能用 Na 、 K 、 Li 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Mn 、 Fe^{+II} 或 Al^{+III} 原子部分地取代它们。

[0045] 氢原子以硅烷醇基团的形式并且可任选地作为分子水或作为氢氧化物而存在；这种存在可以通过红外或拉曼光谱法来检测，其中已经发现了 Si-OH （硅烷醇基）的振动模式。除此之外，可以检测到 Ca-OH 和 H-O-H 的振动模式。

[0046] 本发明的单相水硬性粘合剂的总计的 H_2O 含量（水含量）与已知的粘合剂如水泥烧结块是相反的。它包括与氧-氢键结合的粘合剂的部分，其中 H_2O 含量是在按重量计 3.5% 至按重量计 20% 之间。

[0047] 因此，本发明涉及由水硬活性的硅酸钙组成的一种单相水硬性粘合剂。与波特兰水泥相比，这种粘合剂分别包括更少的钙以及更少的取代钙的元素，这样 $[\text{CaO} + (x/2) \cdot (\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}]$ 摩尔比是更低的。本发明的单相水硬性粘

合剂可以定性地由与波特兰水泥相同的起始材料来生产,但是它们的用量与其不同。此外,生产过程要求较低的温度,这就意味着降低了能量消耗和二氧化碳的释放。

[0048] 此外,本发明涉及含有一定比例的本发明的单相水硬性粘合剂的一种混合物。优选地,该比例是按重量计至少 10%,具体是按重量计至少 25%,尤其优选按重量计至少 50%。

[0049] 如从波特兰水泥中已知,凝结以及还有硬化是通过与水进行混合并且可任选地在水中发生。水合作用产生了一种机械性固态的建筑材料。本发明的水硬性粘合剂的水硬反应不产生氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,在任何时候都不能通过 X-射线衍射将它检出。此外,与波特兰水泥的水合过程相比进行该凝结反应释放了更少的热量。正如所已知的在波特兰水泥的情况下,通过取代不同的元素、改变加工(例如,研磨)以及通过表面活化添加剂(例如有机添加剂)可以在宽的范围内调节凝结速度。然后可以在几分钟的一段时间之后或仅在几天之后达到水合作用热量的最大值。

[0050] 在凝结过程中,本发明的水硬性粘合剂反应成一种硅酸钙水合物(C-S-H相),它具有至少 0.2 并且小于 1.5 的摩尔比。在此过程中,硅酸盐结构单元的连结性在分子水平上改变,固化作用在宏观水平发生。

[0051] 取决于起始材料的组成,该水合产物可以任选地包括另外的碱金属、碱土金属或其他元素,这样产生了一种硅酸钙水合物,它具有小于或等于 1.0 的 Ca : Si 摩尔比。与此相对照,凝结的波特兰水泥由一种 C-S-H 凝胶(水泥凝胶)构成(它具有 1.7 到 1.8 的 Ca : Si 摩尔比)并且此外包括氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

[0052] 由于不含氢氧化钙、由于与用波特兰水泥制得的水泥石相比更低的 Ca : Si 摩尔比、并且由于硅酸盐结构单元的更高的连结性,通过根据本发明的凝结反应制造的建筑材料比波特兰水泥石在化学上更稳定。28 天之后所测得的抗压强度超过 $20\text{N}/\text{mm}^2$ 。这个值是在表明对于强度为 32.5、42.5,和 $52.5\text{N}/\text{mm}^2$ 的 3 个不同等级的水泥的欧洲标准 EN 197 的数量级的范围内。

[0053] 如果本发明的粘合剂包含小于 1% 的 Na_2O ,它可以与碱敏感的添加剂(如具有低的碱耐久性的无机或有机纤维)一起反应成一种本发明的建筑材料。

[0054] 本发明的单相水硬性粘合剂或含有本发明的单相水硬性粘合剂的混合物的生产是通过将一种预产物与一种固体硅酸盐原料共研磨(反应性研磨)来进行的,该预产物含有钙、硅、氧和氢并具有单聚的或二聚的硅酸盐结构单元(即,一种硅酸钙水合物),该固体硅酸盐原料具有一种高连结性(例如,石英或石英砂)。

[0055] 在这种情况下,该第一起始材料的特征是化学元素钙、硅、氧和氢(它们以结构水、结晶水或 OH 基团的形式存在)连同单聚的或二聚的硅酸盐单元。

[0056] 该第二起始材料是硅质的固体材料,特征是 Q^3 至 Q^4 的硅酸盐四面体的高连结性。

[0057] 在一个具体的实施方案中,两种起始材料均存在于一种共同材料之中。

[0058] 此外,在本实施方案的一个具体变体中,进一步加入这些起始材料之一以便获得某一组成,特别是相对于在本发明范围内的一个所希望的 Ca : Si 摩尔比。此外,为了进行这种调整可以加入少量的水。

[0059] 在另一个实施方案中,使用了多种基础材料(它们首先在研磨过程中反应成的第一起始材料)以及该第二起始材料。这优选地是通过一个批次来进行,该批次包括对氢氧

钙石 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及二氧化硅气凝胶（非晶相的 SiO_2 ）进行研磨。首先，氢氧钙石以及二氧化硅气凝胶反应成一种第一起始材料，即一种 C-S-H 相，然后它与该第二起始材料（更多的高聚合物二氧化硅气凝胶）反应成为本发明的粘合剂。

[0060] 当在一个研磨机上研磨这些起始材料时，优选在加强的剪切和压力作用下，例如在一个盘式振动磨机中、一个球磨机或一个辊式研磨机中，制成了本发明的单相水硬性粘合剂。这两种反应物形成了一种新材料，它具有大于 $Q^{1.5}$ 的平均连结性。该第二起始材料将在共研磨的过程中解聚合。由此制得的单相粘合剂包括具有硅烷醇基团的硅酸盐结构单元，当该粘合剂与水混合时这些单元会进行水硬反应并且导致凝结以及固化作用。

[0061] 这些起始材料（反应物）的类型和组成与共研磨的参数一起确定了粘合剂的精确的组成、结构以及水硬性。具体来说，例如，如果将一种合成硅酸钙水合物用作具有 1.0 到 1.2 的 $\text{Ca} : \text{Si}$ 摩尔比的第一起始材料，则钙含量导致以不同速度进行硬化反应的产物。

[0062] 总的来说，该第一起始材料是通过使用以下说明的这些方法之一制得的：

[0063] - 在一种热力方法中，首先在高达 700°C 的温度下通过将多种碱化合物、碱土化合物与硅酸盐一起烧结来生产碱 / 碱土硅酸盐。一个随后的使用水的处理步骤将通过与结晶水的结合而产生所希望的碱 / 碱土硅酸盐水合物。从 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 SiO_2 和 H_2O 生产 $\text{CaNa}_2\text{SiO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 将用作一个实例：

[0064] $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaNa}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$ 。

[0065] $\text{CaNa}_2\text{SiO}_4 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaNa}_2\text{SiO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

[0066] 在一个在加压的高压釜中、在 140°C 至 300°C 下的水热方法中，将含钙的原料（例如 CaO 、 CaCO_3 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）和含硅的原料（例如石英、硅石、云母、长石类、旧混凝土类、玻璃类或炉渣类）直接与水或与水蒸气在一个加压的高压釜中进行反应。有可能加入一种碱液，优选 NaOH 或 KOH 。碱液将 pH 值调整至在 11 与 13 之间，增加了反应速度并且允许使用慢反应的硅化合物作为原料。

[0067] - 在一个机械化学方法中，将含钙的原料（例如 CaO 、 CaCO_3 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）以及含硅的原料在一个研磨机中进行研磨，再一次可任选地加入一种碱液。在非反应性的体系中，例如 CaO 与石英砂的研磨，必须按照上述的水热处理步骤。

[0068] - 除了该点之外，第一起始材料的生产通过水泥烧结物的水合作用或通过溶胶凝胶法是可能的。

[0069] 石英、石英砂或另一种原料、第二原料或一种合成产物用作一种第二起始材料（硅酸盐载体）。这些材料的实例是硅酸盐玻璃类、长石类或灰渣类。

[0070] 此外，有可能一起形成两种起始材料或它们已经存在于混合的形式中：

[0071] a) 原位形成：该第一起始材料仅在研磨的过程中形成并且然后将与过量的或附加的高聚合物第二起始材料进行反应。

[0072] b) 混合的起始材料：两种起始材料已经在一种混合物中一起存在并且直接地进行反应性研磨。

[0073] 在另一个实施方案中，有可能通过使用高炉矿渣、飞灰类、天然火山灰类或常规（波特兰）水泥来生产复合粘合剂。如果根据本发明制得的水泥反应非常迅速（反应控制）或如果起始材料的混合物含有大于所需量的钙的话，后者是特别有意义的。

[0074] 由本发明的水硬性粘合剂制得的水合产物包括具有低 $\text{Ca} : \text{Si}$ 摩尔比的硅酸钙水

合物、并且因此比波特兰水泥石中的 C-S-H 凝胶在化学上更稳定,这是因为不形成氢氧钙石并且与波特兰水泥石相比这些硅酸盐结构单元具有更高的连结性。此外,在粘合剂与灰浆或混凝土中的骨料的接触点上不存在气候敏感的氢氧钙石,这样在灰浆和混凝土的连接处不形成薄弱点。如果本发明的粘合剂包括小于 1% 的 Na_2O ,由此制得的粘合剂结构对于次级发生的碱硅酸盐反应就是更为不敏感的,这样可以使使用碱敏感的骨料。

[0075] 以下将通过相关实施方案进行详细说明本发明。

[0076] 实例 1

[0077] 具有 1.2 的 Ca : Si 摩尔比的一种机械化学法生产的硅酸钙水合物相 (C-S-H(I)) 和石英 (精细研磨的、洗涤并且煅烧的) 用作起始材料。

[0078] 该 C-S-H(I) 相是根据 Saito 等人的 Mechanochemical synthesis of hydrated silicates by room temperature grinding, Solid State Ionics, 101-103 (1997), p. 37, 机械化学合成的,其中二氧化硅气凝胶、CaO 和 H_2O 按照水 : 固体为 10 的质量比在一个球磨机中进行研磨 (研磨时间 32 小时,每 20 分钟停止 10 分钟) 并且随后在 60°C 干燥 120 小时。

[0079] 接着,将 C-S-H(I) 相与石英以 1 : 1 (每种 1.1g) 的质量比在一个盘式振动研磨机中一起研磨 180 秒。除了改变颗粒大小之外,该研磨过程特别地引起了在产生本发明的水硬性粘合剂的这些起始材料之间的一种反应。

[0080] 这些起始材料的 BET 表面积平均是对于 C-S-H(I) 为 $68\text{m}^2/\text{g}$ 并且对于石英平均为 $2\text{m}^2/\text{g}$,而研磨产物具有的值为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0081] 在 IR 谱中,对本发明粘合剂的起始材料之间的反应进行了跟踪。首先,研磨清楚地减弱了 C-S-H(I) 的 Si-O 主带在 960cm^{-1} 处的伸缩振动以及 Si-O-Si 带在 668cm^{-1} 的振动并且两者随着强处理而完全消失。石英的 (Si-O) 在 1078cm^{-1} 和 1173cm^{-1} 的伸缩振动也消失了,然而,测量到了在 1095cm^{-1} 和 1165cm^{-1} 的变宽和减弱的带,即石英被解聚。在 OH 伸缩振动的范围内,在研磨之后出现了由硅烷醇基团引起的另外的谱带。

[0082] 此发现通过 ^{29}Si 固态 NMR 研究得到确认。具有 1.2 的 Ca : Si 摩尔比的 C-S-H(I) 清楚地含有 3 比 2 比例的 Q^1 和 Q^2 硅酸盐种类。在研磨之后,存在一个扩展的 Q^2 信号、恒定的 Q^1 以及新的 Q^3 。 Q^4 减小,这证明了 SiO_2 的解聚。

[0083] X-射线衍射的结果同样也证明了该反应。总的来说,X-射线非晶相物的比例随着研磨时间的增加而增大。具有 1.2 的 Ca : Si 摩尔比的 C-S-H(I) 在 $11.45\text{ \AA}$ 的特征性基础反射当研磨时间较短时与其他反射一起在强度上明显降低了。弱的但是仍然可识别的反射出现了移动;例如分别是从 $3.05\text{ \AA}$ 和 $2.8\text{ \AA}$ 至 $3.02\text{ \AA}$ 和 $2.84\text{ \AA}$ 。

[0084] 通过一个热传导率热量计对水硬性粘合剂的水合作用进行跟踪。由于湿润热,在注入水之后直接释放出了最大的热量。然后热量释放几乎完全退去以便最终在大约 25 分钟的最小值之后上升到 4 小时到 5 小时之后到一个第二最大值。此后,热释放缓慢减少并且在 40 至 100 小时之后逐渐接近零线。

[0085] 硬化之后,证明了新形成的 C-S-H 相的 Q^2 NMR 信号在凝结建筑材料的波谱中占优势地位。还有可能通过 X-射线粉末衍射在 $3.05\text{ \AA}$ 和 $2.8\text{ \AA}$ 的反射通过 X-射线衍射图中检测新形成的 C-S-H 相,连同在 $17\text{ \AA}$ 和 $11.5\text{ \AA}$ 之间形成的一个宽反射。两种测量均证明了与起始材料 C-S-H(I) 相比在凝结的建筑材料中形成了具有更低 Ca : Si 摩尔比的一种硅酸钙水合物。

[0086] 最后,在纯的凝结建筑材料的 IR 谱中,C-S-H 相的 (Si-O) 伸缩振动是在 970cm^{-1} , 这对应于 < 1 的 Ca : Si 摩尔比,以及因此对应于与波特兰水泥相比的一个更高的聚合作用。此外,在 668cm^{-1} 的 Si-O-Si 带是清楚地可识别的。

[0087] 以 0.3 的水与粘合剂的比例并且通过向一份的粘合剂中加入三份的沙,28 天之后抗压强度超过了 20N/mm^2 。

[0088] 实例 2

[0089] 含具有 1.0 的 Ca : Si 摩尔比的 C-S-H(I) 相以及石英的水热合成的混合物被用作起始材料用于研磨。

[0090] 首先,将描述该混合物的水热合成。为此目的,将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和石英首先在一个盘式振动研磨机中粉碎 180 秒并且进行均化。将 90ml 的微孔过滤水 (millipore water) 和 10ml 的 1M-NaOH 加入到 30g 的此种混合物中。然后将该总量在 190°C 下在一个由特氟纶制得的不锈钢包装的高压釜中进行 8.5 小时的水热处理。

[0091] 粉末衍射图示出了除了主相 C-S-H(I) 和石英之外,该水热合成的混合物包含少量的 11 Å - 雪硅钙石、 α - C_2SH 、氢氧化钙石、和 CaCO_3 。

[0092] C-S-H(I) 没有基础反射并且因此比在实例 1 中所使用的 C-S-H 相是更少结晶性 (即,更无序)。在 0.305nm 的反射具有最高的强度,此外在 0.28nm 所发生的反射具有在 0.305nm 的反射的 40% 到 50% 的强度。在红外光谱中,C-S-H(I) 被表征为在 972cm^{-1} 的一个强并且宽的谱带,它对应于 (Si-O) 伸缩振动。同样包含在该混合物中的石英的 Si-O 伸缩振动是在 1078cm^{-1} 。

[0093] 随后,将 2.2g 的此种混合物在一个盘式振动研磨机中研磨 180 秒并且由此转移到一个含有本发明的水硬性粘合剂的本发明的混合物中。

[0094] 研磨之后,C-S-H 的主带变宽而没有任何可见的频率变化。Si-O 伸缩振动的另一个宽主带在 1102cm^{-1} 处具有一个最大值。这表明作为研磨的结果的石英的解聚合。研磨之后,在 OH 伸缩振动的范围内出现了由硅烷醇基团引起的附加的谱带。

[0095] 这一发现由 ^{29}Si NMR 光谱证实,研磨过程之后的测量产生了 $Q^{1.8}$ 程度的平均硅酸盐聚合作用,它具有在 Q^0 (化学位移高达 -70ppm) 至 Q^2 (化学位移高达 -90ppm) 范围内的一个非常宽的信号分布。

[0096] 在 X-射线粉末衍射图中,研磨之后仅有非常弱的可识别的 C-S-H 反射。与实例 1 类似,存在着分别在 0.305nm 和 0.28nm 至 0.302nm 和 0.284nm 的轻微反射移动。这些反射的强度使它们本身达到均衡。在研磨过程中第二相 (像氢氧化钙石、方解石以及 α - C_2SH) 被完全破坏。总之,在研磨之后小角散射显然是减小了;样品得到了均化。

[0097] 随后,将含有本发明的水硬性粘合剂的本发明的混合物与水进行混合。粘合剂通过加入水进行水合 (水:粘合剂的质量比 = 1.0)。在比例配置 (混合) 水之后的最初几秒钟,观察到了湿润热的释放。在一段非常小的净热释放的期间 (所谓的静止期间) 之后,实际的水合作用过程已经在几分钟至几小时时间之后开始。以 0.3 的水与粘合剂的比例并且通过向一份的粘合剂中加入三份的沙,28 天之后抗压强度超过了 20N/mm^2 。

[0098] 在 X 射线粉末衍射图中 C-S-H 的量值强烈地增加。除了在 0.305nm 和 0.28nm (C-S-H(I)) 处的反射之外,在 1.9nm 和 1.2 之间存在一个宽的反射,它对于具有小于 1 的 Ca : Si 摩尔比的 C-S-H 相的水和产物而言是典型的。

[0099] 实例 3

[0100] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和气相二氧化硅被用作起始材料。首先,将 17.7g 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 14.3g 的气相二氧化硅在一个使用氧化锆球的摇摆混合器中进行强烈混合并被压实(体积减小)。该混合物的 BET 比表面积是 $87\text{m}^2/\text{g}$ 。接着,将 4g 的此种混合物各自进行不同的研磨并且反应成本发明的粘合剂。这在盘式振动研磨机、在碳化钨研磨管中分别进行了 60 秒(研磨之后比表面积是 $17.5\text{m}^2/\text{g}$) 和 180 秒 ($4.2\text{m}^2/\text{g}$),并且在球磨机、在二氧化锆研磨管中分别进行了 60 分钟 ($5.8\text{m}^2/\text{g}$) 和 180 分钟 ($3.0\text{m}^2/\text{g}$)。

[0101] 以 IR 分光计跟踪本发明的粘合剂的形成。 O-Si-O 的初始频率 $\nu_2 471\text{cm}^{-1}$ 在气相二氧化硅中变成了 478cm^{-1} ,同时线变宽了。这通过 Si 四面体的内在变形得到证明,该变形来自改变的 Si 四面体的环境,即,一种降低的连接性。对应于氢氧钙石中的 OH 基团的平衡振动的在 388cm^{-1} 处的谱带在研磨过程中消失了。同时,在 3660cm^{-1} 处的氢氧钙石的 OH 振动失掉了一些强度并且最终也消失了。这一发现证明了存在氢氧钙石的破坏。

[0102] 此外,新形成的粘合剂通过在 1000cm^{-1} 处的新的宽的并且非常强的谱带变得可见。作为气相二氧化硅的 (Si-O) 振动已知的在 1105cm^{-1} 和 1205cm^{-1} 处的主要红外谱带仅作为一个肩峰被识别,这证明了气相二氧化硅的解聚合以及作为随后研磨结果的具有 (Ca-O-Si) 键的新相的产生。在 OH 伸缩振动的范围内,研磨之后出现了由硅烷醇基团引起的附加的谱带。

[0103] 通过一个热流量热仪对在 30 小时的时间内进行的所有四个批次的水合作用进行了跟踪。增加的研磨时间加速了水合反应。以 0.3 的水与粘合剂的比例并且通过向一份的粘合剂中加入三份的沙,28 天之后抗压强度超过了 $20\text{N}/\text{mm}^2$ 。

[0104] 实例 4

[0105] C-S-H(I) 、 $-\text{C}_2\text{SH}$ 、 $10\text{ \AA}$ -雪硅钙石和石英的一个水热合成混合物被用作研磨的起始材料。

[0106] 为了合成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和石英的水热合成混合物,将 1M 的 NaOH 和 H_2O 的溶液在一个钢质高压釜中于 160°C 水热处理 4 小时。

[0107] 定量 X-射线分析显示水热合成的混合物的构成为:按重量计 37% 的非晶 C-S-H 相、按重量计 50% 的 $-\text{C}_2\text{SH}$,按重量计 12% 的石英、连同少量的 $10\text{ \AA}$ -雪硅钙石、氢氧钙石和 CaCO_3 。在红外光谱中,非晶相的 C-S-H(I) 被表征为在 945cm^{-1} 处的一个强并且宽的谱带,它对应于 (Si-O) 的伸缩振动。 $-\text{C}_2\text{SH}$ 的 Si-O 伸缩振动是在 985cm^{-1} 处。另一个在 754cm^{-1} 处的谱带也是典型的 $-\text{C}_2\text{SH}$ 并且对应于 Si-O(H) 的伸缩振动。

[0108] 将 52g 的该混合物与 52g 的沙子进行混合并且随后在一个盘式振动研磨机中研磨 720 秒并且由此转变为含有水硬性粘合剂的本发明的混合物。X-射线衍射图显示除了石英之外不存在结晶的组分。使用 Rietveld 法的定量相分析和内标法显示该粘合剂的组成为:按重量计 55% 的非晶相和按重量计 45% 的石英。

[0109] 研磨之后, C-S-H 的主带显著地变宽了。尽管 $-\text{C}_2\text{SH}$ 的 Si-O 伸缩振动带仍然是清楚可见的,在 754cm^{-1} 处的 $-\text{C}_2\text{SH}$ 的 (Si-O(H)) 伸缩振动带不再存在。 H- 原子促成的 $-\text{C}_2\text{SH}$ 的所有谱带或者是不存在或者是明显地减弱了。新的是在 3200cm^{-1} 和 3750cm^{-1} 之间的一个吸收,它对应于由硅烷醇基团造成的新发生的谱带。石英的最强谱带 (1078cm^{-1} 和 1177cm^{-1}) 分别迁移到 1095cm^{-1} 和 1165cm^{-1} ,这证明了一种部分的解聚合作用。

[0110] 该粘合剂通过加入水进行水合（水：粘合剂的质量比 = 1.0）。在按比例配置（混合）水之后的最初几秒钟，观察到了湿润热的释放。在一段非常小的净热释放的期间（所谓的静止期间）之后，实际的水合作用过程已经在几分钟至几小时的时间之后开始，在 5 至 10 小时之后最大的热释放达到。以 0.3 的水比粘合剂的比例并且通过向一份的粘合剂中加入三份的沙，28 天之后抗压强度超过了 20N/mm^2 。

[0111] 通过 X 线衍射检测到新形成的具有约 1.0 的 Ca : Si 摩尔比的 C-S-H 相。