

硅粉水泥石中的孔比表面积及其与强度的相关性

朱卫华¹, 印友法¹, 蒋林华², 车黎明³

(1. 河海大学数理系, 江苏 南京 210098 2. 河海大学土木工程学院, 江苏 南京 210098;
3. 水利部松辽水利委员会水利科学研究院, 吉林 长春 130061)

摘要 采用 X 射线小角散射技术, 对硅粉水泥石中孔比表面积作了实验研究. 研究表明: 所测硅粉水泥石中孔的比表面积是相当大的, 其值在 $70 \sim 190 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 之间; 孔界面具有分形特征, 分形维数与 3 接近, 因此孔界面是非常粗糙的, 比表面积与孔界面分形维数有着明显的相关性; 水胶比增加比表面积减少, 硅粉含量增加, 比表面积增大; 水泥石的抗压强度与比表面积存在较好的相关性, 抗折强度与比表面积之间则呈现出一种较为复杂的关系.

关键词 小角度 X 射线散射, 硅粉, 水泥石, 比表面积, 强度

中图分类号 :TQ172.1+3 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-198X(2001)03-0076-04

水泥石中存在着大量大小不同、形状各异的孔, 这些孔是水泥石结构的一个重要组成部分, 并对其宏观的物理、力学性能产生重要的影响. 因此对孔结构的研究可为设计水泥混凝土及新一代的水泥基材料提供理论基础. 多年来, 对水泥石孔结构, 如孔率、孔分布等的研究在不断深入. 目前, 对水泥石中孔的研究已涉及到孔的形貌、界面等方面. 人们已认识到, 水泥石的孔壁表面并不是光滑的表面, 而是相当粗糙的, 具有分形结构特征. 水泥石孔结构相当发达, 具有很大的比表面积. 本文采用 X 射线小角散射 (SAXS) 技术, 测定了硅粉水泥石中孔比表面积, 同时对比表面积与孔界面分维和强度的相关性进行了讨论.

1 X 射线小角散射确定孔比表面积的理论

1.1 相关距离

根据电磁波的散射理论, 散射的成因是由于被辐照物体内存在结构的不均匀性(如微孔). 相关距离 a_c 是体系中不均匀性的一种量度. 对于稀疏两相散射体系, 相关距离 a_c 与 SAXS 散射强度 $I(k)$ 通过 Debye 方程相联系^[1]:

$$I(k)^{-\frac{1}{2}} = A + A k^2 a_c^2 \quad (1)$$

式中, A 是一常数. 由式 (1) 可知, 如果作出 $I(k)^{-\frac{1}{2}} \sim k^2$ 图可得一直线, 由直线的斜率可确定相关距离 a_c .

1.2 比表面积的确定

设材料中孔的表面积为 $S (\text{m}^2)$, 散射体系的总体积 $V (\text{cm}^3)$, 则比表面积^[2]:

$$S_V = \frac{S}{V} = \pi P(1-P) \frac{\lim_{k \rightarrow \infty} I(k) k^4}{\int_0^\infty I(k) k^2 dk} \times 10^4 \quad (2)$$

Langman 等指出, 平均孔半径 $\bar{r}$ 、相关距离 a_c 及孔隙率 P 之间的关系^[2]:

$$P = 1 - \frac{3a_c}{4\bar{r}} \quad (3)$$

式中平均孔半径可通过测定孔径分布求得.

1.3 孔界面分形维数的确定

如果孔表面具有分形结构特征, 在孔之间的干涉可以忽略的条件下, Bale 和 Schmidt^[3]根据小角散射和分形理论导出了 X 射线小角散射的强度公式:

$$K(k) = \frac{\pi N_0 (\Delta\rho)^2 I_e I (5 - D) \sin[\pi(D - 1)/2]}{k^{6-D}} \tag{4}$$

式中： I —— 散射 X 射线强度； k —— 散射波矢， $k = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ； I_e —— 单个电子的散射强度； D —— 孔界面分形维数，其取值在 α （对应理想的光滑曲面）和 3 （对应极端粗糙的面）之间； N_0 —— 常数，其值等于当 $D = 2$ 时孔表面的面积； $\Delta\rho$ —— 孔、固两相的电子密度差。由此可见，测定 X 射线小角散射曲线后，由式（4）便可得到孔界面的分形维数 D 。

2 实验概述

2.1 实验设备与测试条件

本实验用的 X 射线小角散射仪是日本理学（Rigaku）电机株式会社生产的 $D/\max-rB$ 型 X 射线衍射仪，配有理学 2203 E5 型四狭缝准直小角测角仪。入射狭缝 0.04 mm ， $\text{CuK}\alpha$ 辐射，功率 $50\text{ kV} \times 100\text{ mA}$ 。采用积分步进扫描，步宽 0.02° ，计数时间 10 s 。

2.2 材料与强度测试

实验用水泥为 525 普通硅酸盐水泥，减水剂为大连第二有机化工厂生产的 NF 型高效减水剂，浆体中掺有 $0 \sim 20\%$ 的唐山硅粉，水胶比取 $0.30 \sim 0.45$ 共 4 个系列。所用硅粉的化学成分如表 1 所示。粒径约在 $0.1 \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 之间，大约比水泥细 $50 \sim 100$ 倍，比重 2.2 g/cm^3 ，自然容重仅为 250 kg/m^3 。用水泥净浆搅拌机拌料 3 min ，成型 3 条 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 16\text{ cm}$ 净浆试件。试件成型后 24 h 移入标准养护槽内养护至标准龄期（ 28 d ）后取出进行强度测试。强度测试后的试件立即置于烘箱内，在 $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的条件下烘 12 h 。最后将试件磨成粉末并压成薄片状小角散射试样。

表 1 硅粉的化学成分
Table 1 Chemical compositions of silica fume

成分	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	烧失量	K ₂ O	Na ₂ O
含量/%	92.98	0.59	0.82	0.97	0.53	3.37	微量	微量

3 结果与讨论

3.1 比表面积测定结果与分析

根据式（1）绘出部分试样的 Debye 图（图 1）。为清楚起见，在图 1 中只画了 1/10 个实验点。定量回归分析表明，所有硅粉水泥石试样的 SAXS 曲线都能很好地符合式（1）所示的 Debye 方程。由式（1）（2）（3）确定的各试样的比表面积的值在 $70 \sim 190\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 之间，同其它方法^{〔4〕}所测之值在量级上是相同的。实验中发现，相关距离和平均孔半径对比表面积有非常重要的影响，而不同的测量方法和数据处理方法，其所测结果往往是有差别的。因此，不同的方法所测的比表面积往往有较大的差别，但水泥石中孔内比表面积是比较大的这一结论是相同的，这表明水泥石中微孔结构是相当发达的。由图 2、3 可知，硅粉含量、水胶对比比表面积有较显著的影响。水胶比增加，比表面积减小，这与水胶比增大时，大孔增加而小孔减小的情况是相一致的；比表面积随硅粉含量增加而增加，其原因是硅粉的增加有利于孔的细化，小孔增加，从而比表面积也随之增加。

3.2 比表面积与孔界面分维的关系

据式（4）定量分析表明，在 $\alpha(2\theta)$ 约为 1.4° 角域内，水泥石试样的 SAXS 散射曲线均与 Bale 等提出的具有分形结构散射体系的曲线符合得相当好，并且在这一范围内 X 射线的强度变化达 3 个数量级以上。因此，水泥石试样中孔界面确实具有分形结构特征。实验测定的各试样孔界面的分形维数的数值与 3 接近，这与文献〔4〕报道的用吸附法测定的结果比较接近，说明用 SAXS 方法测定水泥石中孔界面的分形维数是可行的。测定结果说明水泥石中的孔界面不能作为一个光滑的曲面来看待，它们

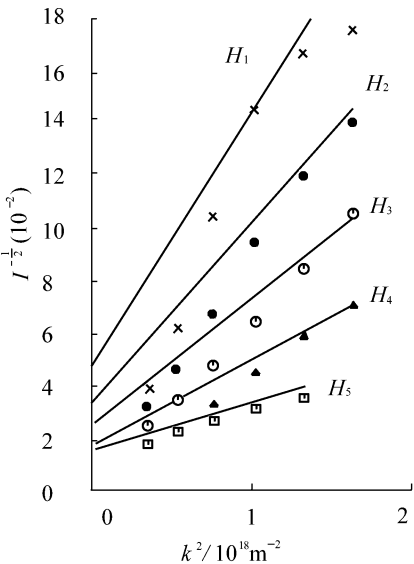


图 1 部分硅粉水泥石试样的 Debye 图
Fig.1 Debye curves of part samples of silica fume cement paste

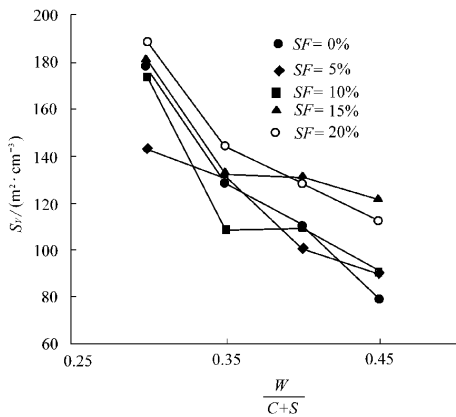


图 2 水胶比与比表面积的关系

Fig.2 Relationship between the ratio of water and binder and pore specific surface area

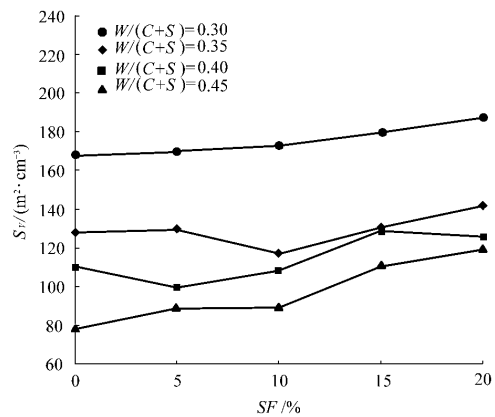


图 3 硅粉含量与比表面积的关系

Fig.3 Relationship between silica fume content and pore specific surface area

是凹凸不平、非常粗糙的。当孔表面具有分形结构的特点时,由于孔表面存在分子尺度上的凹凸不平,且具有多层次的嵌套结构,因而其比表面积显著地大于表面光滑时的比表面积。在孔径及孔率相同的条件下,孔界面分维越大,则孔界面的这种嵌套结构越复杂,比表面积也就越大。因此,在前述条件下,比表面积将随孔界面分维的增加而增大。图 4 是孔界面分形维数和比表面积之间的关系图,由图 4 可见,实验数据虽具有较大的离散性,但却存在十分明显的趋势,即比表面积随孔界面分维的增加而增加,这也是与分维的物理意义相符的。同时,还认为水泥石中孔具有很大比表面积的原因之一在于其具有分形特征的非常粗糙的孔界面。

3.3 比表面积与强度的关系

影响硬化水泥浆体强度的因素是相当复杂的,而且各种因素还具有相互依存的关系。其中一种代表性的说法是由于水化产物,特别是 CSH 凝胶具有巨大的比表面积所致。孔表面因有吸附水而有从外界吸引其它离子以达到平衡的倾向,因此能相互吸引,构成空间网架,从而具有强度,其本质属于范德华力。另一种说法认为,硬化水泥浆体的强度可归结于晶体的连生,由化学键产生强度。其实影响强度的因素是多方面的,除了上面提到的两种情况,还应与水化产物的聚集情况以及颗粒尺寸有关,而这与水化程度、孔隙及孔分布有关,另外孔的存在还会引起应力集中,而应力集中的程度又与孔的形状有关。水泥石中孔表面积很大,所以其对应的表面能将对强度有重要的影响。图 5 和图 6 是本实验中测得的比表面积与强度之间的关系曲线。图 5 显示出比表面积与抗压强度之间存在较显著的相关关系。随着比表面积的增加,抗压强度呈增加的趋势。虽然图 5 中实验数据的离散性较大,但线性回归分析表明,抗压强度 σ_c 随比表面积的变化关系可以较好地用一个线性关系来描述,相应的回归方程为

$$\sigma_c = 15.6 + 0.40S_v \quad (5)$$

其中抗压强度以 MPa 为单位,抗压强度与比表面积的相关系数为 0.94,这说明两者的相关性是非常显著的。事实上,比表面积增大意味着微孔增加、大孔减少、孔径分布向小孔方向移动,它们之间是相互关联的。本研究表明比表面积对强度有重要的影响。

图 6 显示了比表面积与抗折强度之间的关系:当比表面积小于约 $130 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 时,抗折强度随比表面积的增加似乎线性增加,虽然离散性较大,但其趋势还是比较明显的;当比表面积在 $130 \sim 150 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 时抗折强度有所下降;当比表面积大于约 $150 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 时抗折强度随比表面积的增加又呈增大的趋势。这表明,抗折强度除了与比表面积有关外,还与孔的形状等其它因素密切相关,有待于进一步研究。

4 结 论

a. 硅粉水泥石中孔的比表面积是相当大的,这说明其微孔结构相当发达;孔界面具有分形特征,其分形

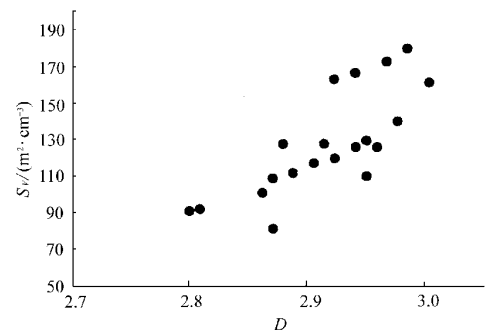


图 4 孔界面分形维数与比表面积的关系

Fig.4 Relationship between surface fractal dimension and pore specific surface area

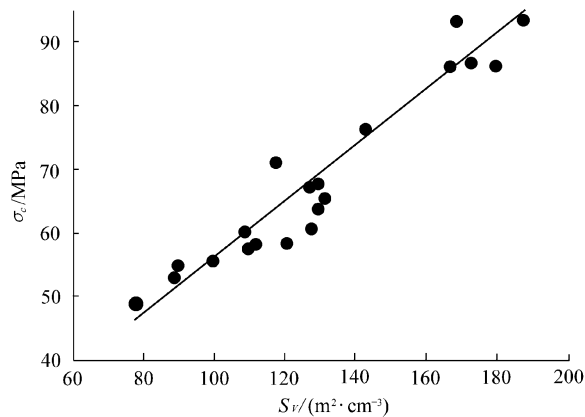


图 5 抗压强度与比表面积的关系

Fig.5 Relationship between pore specific surface area and compressive strength

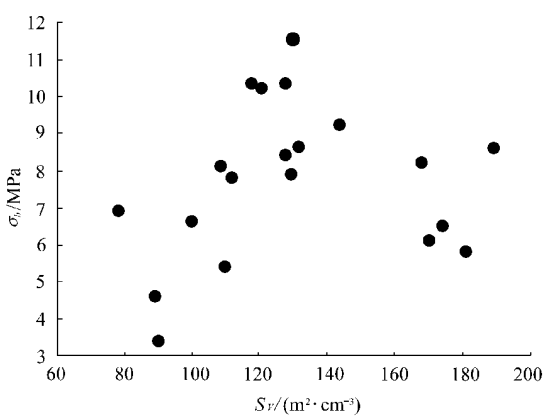


图 6 抗折强度与比表面积的关系

Fig.6 Relationship between pore specific surface area and bending strength

维数与 3 接近,因此水泥石中孔界面是非常粗糙的,且比表面积与分形维数之间存在着较好的相关性,即随着孔界面分形维数的增加,孔比表面积也增加;孔界面具有分形特征是水泥石微孔具有较大比表面积的原因之一。

b.水胶比、硅粉含量对微孔比表面积有明显的影响,水胶比增加比表面积减少,硅粉含量增加,比表面积增大,其原因是水胶比增加,其大孔增加,硅粉含量增加导致微孔数目的增加。

c.比表面积和抗压强度之间存在着良好的相关性,随着比表面积的增加,抗压强度增大;比表面积与抗折强度之间的关系较为复杂,有待于进一步研究。

参考文献：

[1] 裴光文,钟维烈,岳书彬.单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射[M].济南:山东大学出版社,1989.401.
[2] 黄胜涛.固体 X 射线学(下册)[M].北京:高等教育出版社,1988.197 ~ 264.
[3] Bale H D ,Schmidt P W. Small-angle X-ray scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties[J]. J Phy Rev Lett , 1984(6) 596 ~ 602.
[4] 陆平.水泥材料科学导论[M].上海:同济大学出版社,1991.175 ~ 190.

A Study of Pore Specific Surface Area and Its Correlation with the Strength of Silica Fume Cement Paste

ZHU Wei-hua¹ , YIN You-fa¹ ,JIANG Lin-hua² ,CHE Li-ming³

(1. Dept. of Mathematics and Physics ,Hohai Univ. ,Nanjing 210098 ,China ;

2. College of Civil Engineering , Hohai Univ. ,Nanjing 210098 ,China ;

3. Institute of Research ,Songliao River Conservancy Commission ,Changchun 130061 ,China)

Abstract : An experimental study on the micropore specific surface area of silica fume cement paste is carried out by use of small angle X-ray scattering. The test results show that pore specific surface area of silica fume cement paste is very large(70 ~ 190 m²/cm³) and the pore surface is very rough , the fractal dimension is about 3 ,and the correlation of micropore specific surface area with fractal dimension is remarkable. The higher the silica fume content , the larger the value of pore specific surface area ; the higher the ratio of water and binder , the smaller the value of pore specific surface area. The compressive strength is closely correlated with pore specific area ;however , the relationship between pore specific surface area and bending strength is not clear.

Key words 'small angle X-ray scattering ;silica fume ;paste matrix ;specific surface area ;strength