

硅粉水泥石中微孔界面分形结构实验研究

朱卫华¹ , 印友法² 蒋林华³ 车黎明⁴

(1. 河海大学理学院 , 江苏 南京 210098 ;

2. Institute of Polymer Technology and Materials Engineering , Loughborough University , Loughborough , Leicestershire LE11 3TU , UK ;

3. 河海大学土木工程学院 , 江苏 南京 210098 ; 4. 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 (SAXS) 技术 , 对硅粉水泥石中微孔孔界面分形结构进行实验研究 . 结果表明 , 硅粉水泥石中微孔界面不具有分明的边界 , 而是有一个 2 nm 左右的电子密度缓变的过渡层 ; 微孔界面具有分形结构特征 , 分形维数与 3 接近 , 说明其孔界面是非常粗糙的 ; 水胶比、硅粉含量对孔界面分形维数具有显著的影响 , 笔者根据实验结果 , 从微观的角度进行了探讨性的解释 .

关键词 : 小角度 X 射线散射 ; 硅粉 ; 水泥石 ; 孔界面 ; 分形结构

中图分类号 : TU502 ; TQ172.71 + 9.9 **文献标识码** : A **文章编号** : 1000-198X (2004) 01-0071-05

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、化学性能产生重要的影响 . 多年来 , 对水泥石孔结构 , 如孔率、孔分布等的研究在不断地深入 . 目前 , 对水泥石中孔的研究已涉及孔的形貌、界面等方面 . 人们已经认识到水泥石的孔壁表面并不是光滑的 , 而是相当粗糙的 . 近几年来 , 分数维的概念逐渐被引入到水泥石孔结构的研究中 , 并取得了一些成果^[1] . 本文采用 X 射线小角散射 (SAXS) 技术 , 测定了硅粉水泥石中微孔孔界面分形维数 , 研究了水胶比、硅粉含量对分形维数的影响 , 并从微观的角度进行了探讨性的解释 .

1 X 射线小角散射确定孔界面结构参数的理论

1.1 孔界面分形维数的确定

材料中孔 - 固界面的结构特征对其 X 射线小角散射曲线有着重要的影响 . 在孔界面为光滑表面的情况下 , 其散射曲线遵从 Porod 定律^[2] (见图 1 中曲线 1) . 当出现下述两种情况时 , 材料的 X 射线小角散射行为将对 Porod 定律产生偏离 . (a) 材料中存在电子密度起伏 , 即固相本身并非是一个电子密度均匀体 . 这种情况将引起对 Porod 定律的正偏离 (见图 1 中曲线 2) ; (b) 孔界面不光滑 , 而是粗糙的 , 这种情况将引起对 Porod 定律的负偏离 (见图 1 中曲线 3) . 在这种情况下 , 孔界面处有一电子密度缓变的过渡层 . 如果孔界面具有分形结构特征 , 且分形维数为 D , 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材料的 X 射线小角散射分布公式为

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

式中 : I —— 散射 X 射线强度 ; k —— 散射波矢的大小 , $k = 4\pi \sin \theta / \lambda$, I_e —— 单个电子的散射强度 ; N_0 —— 常数 , 其值等于当 $D = 2$ 对应光滑表面) 时孔表面的面积 ; $\Gamma(5 - D)$ —— Γ 函数 ; $\Delta \rho$ —— 孔、壁两相的电子密度差 .

由此可见 , 测定 X 射线小角散射曲线后 , 由式 (1) 便可得到孔界面分形维数 D , 其值在 2 ~ 3 之间 . 该值与 3 越接近 , 表示其界面越粗糙 .

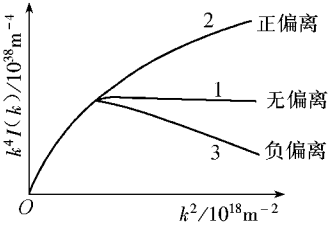


图 1 Porod 定律及其修正式示意图

Fig. 1 Illustration of Porod law and its modified form

1.2 孔界面过渡层厚度的确定

在孔界面为光滑表面的情况下,其散射曲线遵从 Porod 定律:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} I(k)k^4 = c \tag{2}$$

式中 c 为常数,即以 $k^4 I(k)$ 对 k 作图,在 k 较大时 $k^4 I(k)$ 值趋于常数,曲线趋于水平线(对应图 1 中无偏离).若孔、固两相界面有一个电子密度变化的过渡边界层,则应对 Porod 定律作如下修正:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} I(k)k^4 = c(1 - \lambda^2 \tau^2 k^2) \tag{3}$$

式中 τ 是界面过渡层厚度.以 $k^4 I(k)$ 对 k^2 作图,在 k 很大时得一倾斜直线,由其斜率可得到过渡层厚度 τ .

2 实验概述

2.1 实验设备与实验条件

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 2203E5 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 5 000 W.采用积分步进扫描,步宽 0.02° ,计数时间 10 s,测量角域范围为 $0.08^\circ \sim 2.00^\circ$.

2.2 材料与制备

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 0~20%(质量分数 $m' = \frac{m_{\text{SF}}}{m_{\text{c}} + m_{\text{SF}}}$)的唐山硅粉,水胶比 $m'' = \frac{m_{\text{W}}}{m_{\text{c}} + m_{\text{SF}}}$ 取 0.30~0.45(质量分数)共 4 个系列.所用硅粉的主要化学成分是呈非晶态的 SiO_2 (见表 1),粒径在 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 之间.用水泥净浆搅拌机拌料 3 min,成型为 3 条 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$ 的净浆试件.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,进行强度测试后立即置于烘箱内,在 $100^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 的条件下烘干 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 硅粉主要成分
Table 1 Main composition of silica fume

成分	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	IL
含量/%	92.98	0.59	0.82	0.97	0.53	3.37

3 结果与讨论

3.1 孔界面结构参数测定结果

图 2 是实验测得的部分硅粉水泥石试样的 Porod 图.图中显示了各试样都对 Porod 定理有显著的负偏离,从而说明水泥石中的孔不具有明显的边界,而是有一电子密度缓变的过渡层,其可能的原因是水化过程中,结合水局域地引起孔表面处电子密度不均匀,从固相的内部至孔的表面,固相材料的结构松散,电子密度将渐渐降低,从而使电子密度并非在孔表面处突变为零.实验测得各试样的过渡层厚度不相同,但均在 2 nm 左右.这表明在原子、分子的尺度上孔界面不是光滑的,而是粗糙的,此时粗糙的界面往往表现出局部与整体的自相似性,即具有分形特征.本实验测得的典型硅粉水泥石试样 $\lg I \sim \lg k$ 关系曲线如图 3 所示.定量分析表明, $\Delta(2\theta)$ 在较大的角域内,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吻合得很好(实验表明,不同的角域范围,即不同的孔径分布范围,其分形维数是不同的,本文是在相关系数与 1 相近的条件下,取尽可能大的角域来确定分形维数的),并且在这一范围内 X 射线的强度变化达 3 个数量级左右.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分形维数的数值与 3 接近,这与文献[1]报道的用吸附法测定的结果相接近.这说明用 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,它们是凹凸不平、非常粗糙的.

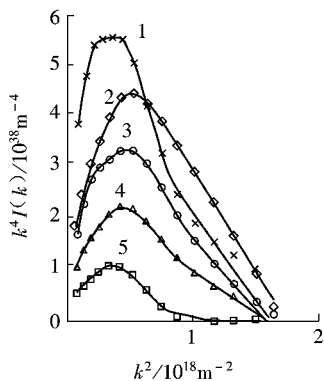


图 2 部分水泥石试样 Porod 图
Fig.2 Porod curves for some samples

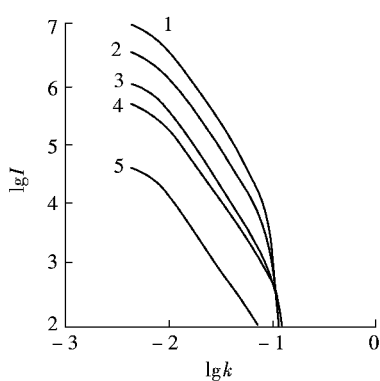


图 3 部分水泥石试样 lg I ~ lg k 关系曲线
Fig.3 lg I ~ lg k curves for some samples

3.2 水胶比、硅粉含量对孔界面分维的影响

图 4 和图 5 是水胶比、硅粉含量与孔界面分维的关系,由图可见：

a. 孔界面分维随硅粉含量的变化有一转折点,从图 5 可看出,此转折点有可能在 0~5% 之间的某一值。由于本实验所掺硅粉含量大于 5%,所以下面的讨论以 5% 为分界值进行讨论。当硅粉含量小于 5% 时,试样的孔界面分维均随硅粉的增加而减小,这表明此时硅粉将对孔-固界面起部分平滑作用。

b. 当硅粉含量大于 5% 时,无论水胶比取何值,随着硅粉含量的增加,孔界面分维值也增加。这表明随着硅粉含量的增加,水泥石中孔界面变得越来越粗糙。

c. 在硅粉含量相同的情况下,孔界面分维随着水胶比的增加而下降。这表明随着水胶比的增加,孔界面的粗糙程度下降。

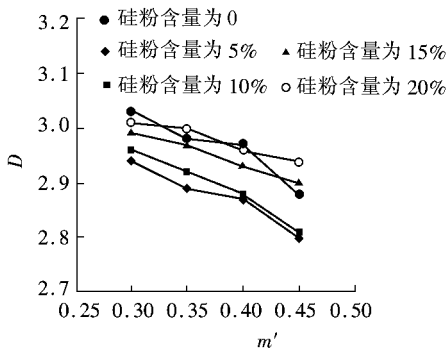


图 4 孔界面分维 D 与水胶比 m' 的关系
Fig.4 Relationship between fractal dimension D and water-binder ratio m'

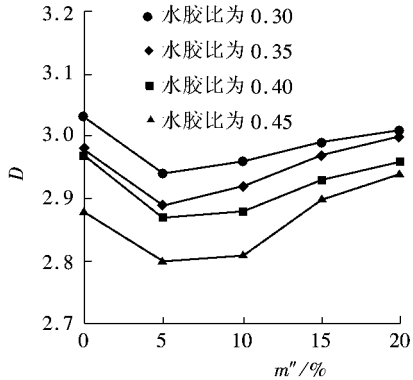


图 5 孔界面分维 D 与硅粉含量 m'' 的关系
Fig.5 Relationship between fractal dimension D and silica fume content m''

上述水胶比、硅粉含量对孔界面分维的影响与其水化过程微观机理是密切相关的,其可能的解释如下：

a. 在同一水胶比下,由于水泥颗粒之间存在较大的孔,所以当硅粉含量较小时,其相当部分填充在这些大孔中,此时虽然硅粉的反应条件较好,但参与活化反应的数量较少,因而对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的影响较小。图 6 是一张有关硅粉对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 影响的 X 射线衍射图谱。由图 6 可知,当硅粉含量较大时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量明显地减少,但当硅粉含量较小时,这种影响相对较小。由图 6 可推知,当硅粉含量小于 5% 时,确实对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的影响不大,在这种情况下,硅粉主要起物理填充作用,而参与活化反应的数量较少。另外,有部分硅粉填充在水泥颗粒外部水化产物的间隙之中,使得其界面变得相对平滑,反映在孔界面分维上,其分维值下降。当硅粉含量增大时,除了上述的物理填充外,有较多的硅粉与水泥颗粒表面处的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (结晶程度高) 发生反应,生成水化硅酸钙 (CSH) 凝胶 (结晶程度差),结果使得界面又变得较为粗糙,表现在分维上,其值增大。

b. 水胶比较大且硅粉含量相同时,由于浆体中水的含量较高,使得水泥颗粒表面处的结晶 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可能增多,从而导致水泥颗粒表面 (即相应的孔界面) 粗糙程度下降,这是水胶比增大,界面分维减小的可能原因。

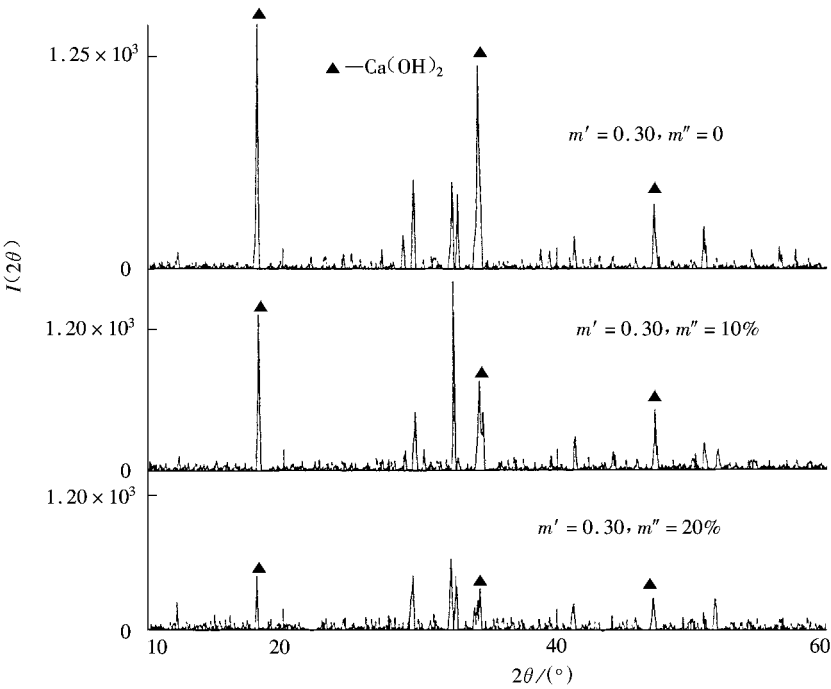


图 6 部分 28 d 龄期水泥浆体 XRD 图谱

Fig.6 XRD curves for some samples at age of 28 d

c. 当水胶比较小时,水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的结晶程度下降,存在部分无定形的非晶态 $\text{Ca}(\text{OH})_2$.在孔表面处,由于这种非晶态 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的存在将导致其界面粗糙程度提高,也即其孔界面分维提高.

因此,孔界面分维的变化反映了水泥水化的变化及微结构的形成过程,而微结构与水泥石的强度等宏观性能有着非常密切的关系.进一步的研究表明,当硅粉含量较大时(本文的实验数据是大于 5%),抗压强度随孔界面分维的增加而呈现明显增加的趋势.因此,孔界面分维将可能成为描述水泥石或混凝土结构的一个非常重要的结构参数.

4 结 论

a. 硅粉水泥石中微孔界面具有分形结构特征,并且分形维数的数值接近于 3,这表明其界面是非常粗糙的.

b. 当硅粉含量较小时(本文实验数据为小于 5%),硅粉主要起物理填充作用,只有少量的硅粉参与活化反应,另外,还有部分硅粉填充在水泥颗粒外部水化产物的间隙之中,使得其界面变得相对平滑,孔界面分维值有所下降;当硅粉含量较大时(本文实验数据为大于 5%),无论水胶比取何值,随着硅粉含量的增加,孔界面分维值增加,其可能的原因是有较多的硅粉与水泥颗粒表面处的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,生成水化硅酸钙(CSH)凝胶,结果使得界面变得更加粗糙,表现在分维上,其值增大.

c. 在相同硅粉含量的情况下,孔界面分维随着水胶比的增加而下降,可能的原因是水胶比增大时孔表面处结晶度高的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 增多,从而使孔界面粗糙程度下降.水胶比较小时,在孔表面处,由于非晶态 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的存在导致其界面粗糙程度提高,也即其孔界面分维提高.

d. 当硅粉含量较大时(本文的实验数据是大于 5%),抗压强度随孔界面分维的增加而呈现明显增加的趋势,孔界面分维将有可能成为描述水泥石或混凝土结构的一个非常重要的结构参数.

参考文献:

[1] 陆平.水泥材料科学导论[M].上海:同济大学出版社,1991.164—190.
[2] 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,1989.432—434.
[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] 朱卫华, 印友法, 蒋林华, 等. 硅粉水泥石中孔比表面积及其与强度的相关性[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2001, 29(3): 76—79.

Experimental study on micropore interface fractal structure of silica fume cement paste

ZHU Wei-hua¹, YIN You-fa², JIANG Lin-hua³, CHE Li-ming⁴

(1. College of Sciences, Hohai Univ., Nanjing 210098, China;

2. Institute of Polymer Technology and Materials Engineering, Loughborough University,
Loughborough, Leicestershire LE11 3TU, UK;

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

4. Hydraulic Research Institute, Songliao Water Conservancy Commission, Changchun 130061, China)

Abstract: The experimental study is carried out by use of the small angle X-ray scattering technology. The results indicate that the boundary of the micropore interface of silica fume cement paste is not clear, but there exists a transition zone with slow variation of electronic density, the thickness of which is about 2nm, that the interface is of the fractal structure characteristics, the fractal dimension being close to 3, showing the high roughness of the pore interface, and that the water-binder ratio and the content of silica fume have evident effects on the fractal dimension. Finally, some explanations of the experimental results are given from the microscopic angle.

Key words: small angle X-ray scattering; silica fume; cement paste; pore interface; fractal structure

欢迎订阅
欢迎投稿



(也可直接汇款至编辑部订阅
另加收 6.00 元邮资费)

全国水利系统优秀期刊 中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊
中国期刊全文数据库收录期刊 中国核心期刊(遴选)数据库统计源期刊
万方数据——数字化期刊群入网期刊 中文科技期刊数据库收录期刊

水利经济

双月刊 A4 开本 彩色封面 64 页 2004 年全年定价 36.00 元 全国各地邮局均可订阅

中国标准连 ISSN 1003—9511

续出版物号: CN 32—1165/F

国外发行: 北京 782 信箱

(中国出版对外贸易总公司)

国内邮发代号: 28—252

编辑部地址: 210098 南京市西康路 1 号

联系电话: (025) 83786350

电子信箱: jj@hhu.edu.cn

银行账号: 南京工行宁海路分理处

4301011409001024513