

# 纳米 SiO<sub>2</sub> 对水泥基材料密实填充性能的影响

徐 迅<sup>a,b</sup>, 卢忠远<sup>a,b</sup>

(西南科技大学 a. 材料科学与工程学院; b. 先进建筑材料四川省重点实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要:为提高水泥基材料的密实度,研究将纳米 SiO<sub>2</sub> 掺入水泥基材料后对混合体系粉体性能的影响,探讨混合体系内的颗粒附着、填充情况。研究表明:数量众多的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒包围在水泥熟料颗粒周围,使得水泥标准稠度用水量大幅增加,且使凝结时间大为缩短;掺入纳米 SiO<sub>2</sub> 的水泥基材料的堆积密实度达到 54%,能够获得更密实的水泥基材料,进而更好地促进强度发展。

关键词:纳米二氧化硅;水泥基材料;堆积密实度

中图分类号:TQ172 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2010)05-0055-04

## Effect on Packing and Filing Performance of Cement-based Materials Containing with Silicon Dioxide Nano-particles

Xu Xun<sup>a,b</sup>, Lu Zhongyuan<sup>a,b</sup>

(a. School of Materials Science and Engineering; b. Key Laboratory for Building Materials of Sichuan Province, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** In order to improve the packing and filing performance of cement-based materials, the effect of silicon dioxide nano-particles on the powder performance of mixed system was researched, and the adhesive and filling condition among particles of mixed system was explored. The results showed that the numerous particles of silicon dioxide nano-particles surrounded the particles of cement clinker which rapidly increased water requirement of normal consistency. And the packing density of mixed system was improved when the silicon dioxide nano-particles were added, which also promoted the strength of the harden paste of cement-based materials.

**Key words:** silicon dioxide nano-particles; cement-based materials; packing density

水泥是大量颗粒的集合体,是一种粉体物料。在水泥静特性中,与颗粒集合形态无关的基本特性有粒度和粒度组成、颗粒密度、颗粒形状、化学组成、表面化学性质等;与颗粒集合形态有关的堆积特性有充填特性、附着性和团聚性、粉体压、颗粒间的摩擦性、颗粒的组成、颗粒的热、电、光等特性<sup>[1]</sup>。

收稿日期:2009-10-18, 修回日期:2010-02-23。

第一作者简介:徐迅(1977-),男,硕士,讲师,主要从事先进建筑材料研究。电话:13881161762, E-mail:xuxun@swust.edu.cn。

本文中研究纳米 SiO<sub>2</sub> 对水泥基材料密实填充性能的影响,利用比表面积计算纳米 SiO<sub>2</sub> 掺入水泥基材料后与熟料颗粒间的附着情况,并探讨对标准稠度用水量的影响;利用紧密堆积模型分析纳米 SiO<sub>2</sub> 掺入水泥基材料后的填充情况,并探讨对强度发展的影响。

## 1 实验部分

将四川省双马水泥有限公司提供的硅酸盐水泥熟料,在 500 mm×500 mm 试验球磨机磨细至 Blaine 比表面积为 350 m<sup>2</sup>/kg 左右;将四川省双马水泥有限公司提供的二水石膏,在试验球磨机磨细至 Blaine 比表面积为 300 m<sup>2</sup>/kg 左右;采用浙江舟山明日纳米材料有限公司提供的纳米 SiO<sub>2</sub> 和贵州省遵义铁合金厂提供的硅灰其物理性质见表 1,化学成分见表 2。3 种试样的质量配比见表 3。

表 1 纳米 SiO<sub>2</sub> 和硅灰的物理性质

Tab. 1 Physical properties of silicon dioxide nano-particles and silica fume

| 物料                  | w(SiO <sub>2</sub> )/% | d/nm | S/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | ρ/(g·cm <sup>-3</sup> ) |
|---------------------|------------------------|------|--------------------------------------|-------------------------|
| 纳米 SiO <sub>2</sub> | 99.9                   | 15   | 165                                  | 2.10                    |
| 硅灰                  | 96.6                   | 120  | 28                                   | 2.28                    |

表 2 纳米 SiO<sub>2</sub> 和硅灰的化学成分

Tab. 2 Chemical composition of silicon dioxide nano-particles and silica fume

| 物料                  | w/%              |       |                                |                                |       |                  |                   |
|---------------------|------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------------------|
|                     | SiO <sub>2</sub> | CaO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O |
| 纳米 SiO <sub>2</sub> | 99.9             | ≤0.02 | ≤0.01                          | ≤0.01                          | ≤0.02 | ≤0.01            | ≤0.01             |
| 硅灰                  | 96.6             | 0.23  | 0.41                           | 0.49                           | 0.30  | 0.70             | 0.26              |

表 3 水泥试样配比表

Tab.3 Mix proportion of the samples

| 水泥试样 | w/% |      |                     |    |
|------|-----|------|---------------------|----|
|      | 熟料  | 二水石膏 | 纳米 SiO <sub>2</sub> | 硅灰 |
| C    | 95  | 5    | 0                   | 0  |
| NS   | 90  | 5    | 5                   | 0  |
| SF   | 90  | 5    | 0                   | 5  |

水泥标准稠度用水量按照 GB/T1346—2001 进行测试。

在水胶质量比固定为 0.40 时,用水泥净浆搅拌机将表 3 中的 3 种水泥试样制成浆体,在 20 mm×20 mm×20 mm 的试模内浇注,随后在振实台上振动 120 s 成型。在温度为(20±2)℃和相对湿度大于 90%的湿空气中养护 24 h,脱模后放入温度为(20±1)℃的水中养护到规定龄期(1、3、7、28 d)。每个龄期的抗压强度试件为 6 块,取 6 块的平均值为抗压强度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 掺入水泥基材料的分布情况

当掺入硅灰的质量分数为 10%时,每一个水泥熟料颗粒就被 50 000~100 000 个硅灰颗粒所包围<sup>[2]</sup>。Chatterji<sup>[3]</sup>曾计算过每一个水泥熟料颗粒周围大约有 100 000 个硅灰颗粒。这个数字只是一个估计值,具体多少与熟料颗粒的粒径大小、硅灰颗粒的粒径大小以及硅灰的掺量有关。

本文配比下的纳米 SiO<sub>2</sub>(或硅灰)颗粒在熟料颗粒周围的分布情况估算如下:

各种物料的平均粒径及比表面积见表 1, 纳米 SiO<sub>2</sub> 或硅灰的质量分数为 5%, 假设混合体系总质量为 1 000 g。依据下式:

$$S=4\pi r^2=\pi d^2, \quad (1)$$

式中:  $S$  为比表面积;  $r$  为颗粒的平均半径;  $d$  为颗粒的平均粒径。

计算出每一个熟料颗粒被纳米 SiO<sub>2</sub> 或硅灰小颗粒所包围的颗粒数目,结果见表 4。

表 4 一个熟料颗粒被包围的颗粒数

Tab. 4 Counts of particles surrounding one clinker particle

| 物料                  | $d/\text{nm}$ | $S/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ | 1 kg 物料的<br>颗粒数      | 一个熟料颗粒被<br>包围的颗粒数 |
|---------------------|---------------|------------------------------------|----------------------|-------------------|
| 水泥熟料                | 26 000        | 0.350                              | $1.65\times 10^{11}$ | —                 |
| 纳米 SiO <sub>2</sub> | 15            | 165                                | $1.17\times 10^{10}$ | $7.1\times 10^7$  |
| 硅灰                  | 120           | 28                                 | $3.10\times 10^{16}$ | $1.9\times 10^5$  |

由表 4 可以看出:有众多的纳米 SiO<sub>2</sub> 或硅灰的细小颗粒包围在熟料颗粒周围。由于 SiO<sub>2</sub> 和硅灰颗粒细小,表面能高,可能和熟料颗粒间存在弱的分子力作用,较易吸附在熟料颗粒周围。

通常在水泥浆体中,需水量来源于两方面:一方面是填充水,这部分水填充在水泥颗粒之间的空隙中,对浆体流动性没有影响;另一方面是表层吸附水,这部分水在水泥颗粒表面形成水膜,水膜的厚度对浆体的流动性起着决定性作用<sup>[4]</sup>。

填充水的多少受到水泥基材料堆积密实度的影

响。超细颗粒的掺入减小了水泥基材料的空隙率,置换出一部分填充水,减少了填充水的数量。表层吸附水的多少与水泥基材料的比表面积有关。同时,超细颗粒的加入增大了水泥基材料的比表面积,那么就会引起表层吸附水的增加。整个水泥基材料的需水量由这两方面作用共同决定。

纳米 SiO<sub>2</sub> 和硅灰都是非常细小的颗粒,比表面积也相当大,它们的掺入虽然减少了一部分填充水,但却大大增加了表层吸附水,综合起来就引起水泥基材料需水量的增加。由于纳米 SiO<sub>2</sub> 比硅灰还要细小,所以纳米 SiO<sub>2</sub> 的掺加将引起水泥基材料需水量增加的更多。

### 2.2 纳米 SiO<sub>2</sub> 对标准稠度用水量的影响

3 种水泥试样的标准稠度用水量和凝结时间结果见表 5。

表 5 3 种水泥试样的标准稠度用水量和凝结时间

Tab.5 Water requirement of normal consistency and setting time of three samples

| 水泥试样 | 标准稠度需水量<br>$w(\text{H}_2\text{O})/\%$ | 初凝时间/<br>(h:min) | 终凝时间/<br>(h:min) |
|------|---------------------------------------|------------------|------------------|
| C    | 25.4                                  | 3:18             | 4:38             |
| NS   | 37.1                                  | 2:21             | 3:35             |
| SF   | 26.9                                  | 4:07             | 5:10             |

由表 5 可知:随着纳米 SiO<sub>2</sub> 的掺入,标准稠度用水量大幅增加;而硅灰的掺入,只是略微增加了标准稠度用水量。

从前面的颗粒分布情况分析看出:纳米 SiO<sub>2</sub> 或硅灰的掺入,使得众多的纳米 SiO<sub>2</sub> 或硅灰的细小颗粒包围在水泥熟料颗粒周围。由于颗粒细小,表面能高,可能和水泥熟料颗粒间发生弱的化学键作用,较易吸附在熟料颗粒周围。它们的掺入虽然减少了一部分填充水,但却大大增加了表层吸附水,综合起来就引起水泥基材料需水量的增加。由于纳米 SiO<sub>2</sub> 比硅灰还要细小,所以纳米 SiO<sub>2</sub> 的掺加将引起水泥基材料需水量增加的更多。

### 2.3 纳米 SiO<sub>2</sub> 对混合体系堆积密实度的影响

对于水泥基材料而言,火山灰质材料与硅酸盐水泥的不同点主要存在 3 个方面<sup>[4]</sup>: 1) 更小的密度:火山灰质材料的密度一般为 2.0~2.4 g/cm<sup>3</sup>, 大约是硅酸盐水泥的 65%~77%; 2) 更小的粒径:同硅酸盐水泥颗粒比较,火山灰质材料的颗粒更加细小,如硅灰颗粒粒径一般为 0.1~0.2 μm, 磨细粉煤灰颗粒粒径一般为 2~3 μm; 3) 火山灰的活性:火山灰质材料能够与 Ca(OH)<sub>2</sub> 反应生成 C-S-H 凝胶。

Goldman 和 Bentur<sup>[5]</sup>研究了掺有硅灰和炭黑的胶凝体系,发现火山灰质材料的微填充效应可能比火山

灰效应更重要。天然的(如硅灰)或磨细的(如粉煤灰等)火山灰质材料颗粒通常比水泥颗粒细小,因此它们的填充密实效应与火山灰效应同等重要。

固体颗粒混合物的空隙主要由水和空气所填充,固体颗粒混合物体系填充密实度的提高,可以使浆体的空隙率降低、填充水量减少、抗压强度提高以及微观结构更加均匀密实。颗粒混合物具有高的堆积密实度已成为水泥基复合材料获得超高性能的关键,例如活性粉末混凝土的开发<sup>[6]</sup>。

Aim 和 Goff 利用数学模型研究了粒径分布对颗粒混合物体系密实度的影响,建立了分析水泥基材料堆积密实度的模型。Aim 和 Goff 模型采用平均粒径表示每种细颗粒材料的粒度分布特性,虽然较为简略,但能方便直观地得到掺有火山灰质材料水泥基二元体系的堆积密实度。按照 Aim 和 Goff 模型<sup>[4]</sup>,在掺有火山灰质材料的水泥基二元系统中,存在一个最大堆积密实度。此时,火山灰质材料的最大体积分数  $y_p^*$  可用下式计算:

$$y_p^* = \frac{1 - (1 + 0.9d_p/d_c)(1 - \varepsilon_0)}{2 - (1 + 0.9d_p/d_c)(1 - \varepsilon_0)} \quad (2)$$

当  $y_p < y_p^*$  时,系统的堆积密实度  $\eta$  可以用下式计算:

$$\eta = \frac{1 - \varepsilon_0}{1 - y_p}; \quad (3)$$

当  $y_p > y_p^*$  时,系统的堆积密实度  $\eta$  可以用下式计算:

$$\eta = \frac{1 - \varepsilon_0}{y_p + (1 - y_p)(1 + 0.9d_p/d_c)(1 - \varepsilon_0)}, \quad (4)$$

式中:  $d_p$  为火山灰质颗粒的平均粒径;  $d_c$  为水泥颗粒的平均粒径;  $y_p$  为火山灰质材料的体积分数;  $\varepsilon_0$  为单一材料时的空隙率。

根据 Aim 和 Goff 密实模型,计算出掺加纳米 SiO<sub>2</sub> 或硅灰的水泥基材料的堆积密实度见图 1 (取  $\varepsilon_0 = 0.50$ )。

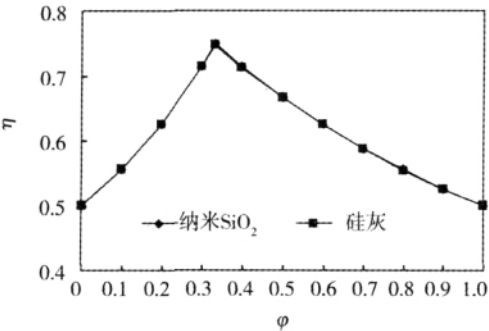


图 1 掺加纳米 SiO<sub>2</sub> 或硅灰的体积分数对水泥基材料的堆积密实度影响

Fig. 1 Effect of volume fraction of silicon dioxide nano-particles or silica fume on packing density of cement-based materials

从图 1 中可知:对于掺入纳米 SiO<sub>2</sub> 或硅灰的水泥基材料的二元颗粒体系,其获得最佳堆积密实度时,纳米 SiO<sub>2</sub>、硅灰所占的体积分数分别为 33.3% 和 33.2%,且此时对应的堆积密实度分别为 75.0% 和 74.8%,可见掺加纳米 SiO<sub>2</sub> 或硅灰等超细材料对提高水泥基材料固体混合料的堆积密实度有显著影响。纳米 SiO<sub>2</sub> 和硅灰在体积分数相同时对混合体系堆积密实度的影响相差不大。

本文中纳米 SiO<sub>2</sub> 和硅灰在各自混合体系中的堆积密实度见表 6。

表 6 掺入纳米 SiO<sub>2</sub>(或硅灰)的混合体系堆积密实度  
Tab. 6 Packing density of cement-based materials system containing silicon dioxide nano-particles or silica fume

| 试样                  | 质量分数 w/% | 体积分数 $\varphi$ /% | $\eta$ /% |
|---------------------|----------|-------------------|-----------|
| 纳米 SiO <sub>2</sub> | 5        | 7.4               | 54.0      |
| 硅灰                  | 5        | 6.9               | 53.7      |

Lange<sup>[7]</sup>等研究了水泥颗粒在起初混合时的密实状况对水泥性能的影响,指出密实度的提高能促进水化、提高强度、降低孔隙率,并使水泥石微观结构变得更加均一而密实。所以掺入纳米 SiO<sub>2</sub> 能够获得更加密实水泥基材料,进而促进强度更好的发展。

2.4 纳米 SiO<sub>2</sub> 对水泥净浆抗压强度的影响

3 种水泥试样的净浆抗压强度结果见表 7。从表可见:纳米 SiO<sub>2</sub> 在 3 d 龄期时对水泥强度的增长影响最大,同时后期也能保持较高增长。硅灰同样在 3 d 龄期时对水泥强度的增长影响最大,但后期(尤其 7 d 龄期以后)对水泥强度增长微小。与硅灰相比,掺入纳米 SiO<sub>2</sub> 在中后期对水泥石的强度增长贡献更大。

表 7 3 种水泥试样的净浆抗压强度  
Tab. 7 Compressive strength of three samples

| 试样 | $\sigma$ / MPa |      |      |
|----|----------------|------|------|
|    | 3 d            | 7 d  | 28 d |
| C  | 32.5           | 48.8 | 65.3 |
| NS | 41.0           | 58.2 | 77.3 |
| SF | 36.8           | 51.0 | 66.8 |

从前面的密实填充情况分析看出,纳米 SiO<sub>2</sub> 或硅灰的掺入,提高了水泥基材料的堆积密实度,它们的掺加将会促进水泥强度的发展。由于纳米 SiO<sub>2</sub> 在质量分数相同的情况下,密实度更高,因而更好地促进了水泥基材料强度的发展。

3 结论

本文中研究了纳米 SiO<sub>2</sub> 掺入水泥基材料后对混合体系粉体性能的影响,通过探讨混合体系内的颗粒附着情况、填充情况等,得出以下结论:

· 粉体纳米技术 ·

1) 众多的纳米  $\text{SiO}_2$  或硅灰颗粒包围在水泥熟料颗粒周围,对水泥的标准稠度用水量产生很大影响。在掺量为 5% 时, 纳米  $\text{SiO}_2$  的掺入使得标准稠度用水量急剧增加,而硅灰的掺入只是略微增加了标准稠度用水量。

2) 对于掺入纳米  $\text{SiO}_2$  或硅灰的水泥基材料的二元颗粒体系, 在质量分数为 5% 的情况下, 掺入纳米  $\text{SiO}_2$  的混合体系的堆积密实度为 54.0%, 掺入硅灰的混合体系的堆积密实度为 53.7%, 掺入纳米  $\text{SiO}_2$  能够更好的促进强度发展。

3) 在水灰质量比为 0.40 和掺量为 5% 的情况下, 纳米  $\text{SiO}_2$  在 3 d 龄期时对水泥强度的增长影响最大, 同时后期也能保持较高增长。与硅灰相比, 掺入纳米  $\text{SiO}_2$  在中后期对水泥石的强度增长贡献更大。

致谢:感谢先进建筑材料四川省重点实验室培育基金(08zxyp01)对本研究工作的支持!

#### 参考文献(References):

- [1] 韩仲琦. 从粉体技术观点看水泥工业[J]. 水泥技术, 2001(5): 7-9
- [2] PETER C Hewlett. Lea's chemistry of cement and concrete[M]. 4th ed. [S. l.]: Hodder Headline Group, 1998
- [3] CHATTERJI S, THAULOW N, CHRISTENSEN P. Pozzolanic activity of by-product silica fume from ferro-silicon production[J]. Cement and Concrete Research, 1982, 12(6): 781-784
- [4] ZHANG Chengzhi, WANG Aiqin, TANG Mingshu, et al. The filling role of pozzolanic material[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(6): 943-947
- [5] GOLDMAN A, BENTUR A. Properties of cementitious systems containing silica fume or nonreactive microfillers [J]. Advanced Cement Based Material, 1994(1): 209-215
- [6] 谢友均, 刘宝举, 龙广成. 水泥复合胶凝材料体系密实填充性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(6): 512-517
- [7] LANGE F, MORTEL H, RUDERT V. Dense packing of cement pastes and resulting consequences on mortar properties[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(10): 1481-1488

欢迎订阅中国科技核心期刊

### 《当代化工》(月刊)2011 年征订启事

《当代化工》杂志是经国家新闻出版总署、科技部批准,国内外公开发行的石油和化工类科技月刊。主要报道国内外石油和化工领域最新科技成果、应用技术、行业现状和发展趋势等。其办刊宗旨:展示前沿化工,介绍最新成果,铺就成才之路,构筑供需桥梁。

《当代化工》设有“专家论坛”、“科研与开发”、“石油化工”、“工业催化”、“化工设计”、“综合评述”、“分析测试”、“粉体工程”、“微机与自动化”、“化工环保”、“行业精英”、“节能减排”、“国内外动态”等栏目。

《当代化工》的读者对象为石油和化工行业科研院所的研究、设计、情报信息咨询等工程技术人员,石油和化工企业的技术管理人员,高等院校的师生以及化工与相关产品等经销商人士。是石化行业从业人员了解前沿新技术、新产品开发动态、应用推广、市场动向的窗口,是信息时代企业决胜市场的战略资源。

本刊自 1972 年创刊以来,深受国内外业内读者、作者厚爱与好评,是中国科技核心期刊。已被美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、中国期刊网、中国学术期刊网(光盘版)、中国学术期刊综合评价数据库、中文科技期刊数据库、万方数据库等国际国内著名检索机构收录,并被美国、俄罗斯、法国、印度等国家图书馆和全国各地图书馆、相关单位订阅和收藏。

本刊印刷精美、质量上乘、影响面广,是您在石油和化工行业提升企业形象、提高产品知名度的最佳选择。欢迎来函来电洽谈广告业务,广告经营许可证:第 2101004106027 号。以我之媒,扬您美名!

《当代化工》为月刊,ISSN 1671-0460, CN 21-1457/TQ, 单价 15.00 元,全年 12 期共 180.00 元;邮发代号:8-24,全国各地邮局均可订阅;也可直接与杂志社联系征订。

电话:024-86389066; 13840588841

传真:024-86389066

网址:www.cccim.com

邮箱:ddhg88@sina.com

|      |      |                       |      |      |                          |
|------|------|-----------------------|------|------|--------------------------|
| 邮政汇款 | 收款单位 | 当代化工杂志社               | 银行汇款 | 收款单位 | 当代化工杂志社                  |
|      | 地址   | 沈阳市大东区珠林路 240-1 号 4 门 |      | 开户行  | 建行沈阳沈海支行                 |
|      | 邮编   | 110043                |      | 帐号   | 2100 1416 2010 5952 1689 |

附言:注明订阅份数,联系人姓名、电话、地址、邮编。