

表面强化及功能化

硅粉表面改性及其分散效果评价

郭丽萍¹, 雷东移^{1a}, 陈波², 吴樾^{1a}

(1.东南大学 a.材料科学与工程学院 b.江苏省土木工程材料重点实验室 c.先进土木工程材料协同创新中心, 南京 211189; 2.南京水利科学研究院 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 南京 210029)

摘要: **目的** 降低原状工业硅粉颗粒的团聚现象和聚集效应, 提高其分散性, 改善掺硅粉水泥基材料的力学及界面过渡区性能。**方法** 采用表面化学修饰和机械分散两种改性方法, 对硅粉进行表面改性。利用表面电位测试、紫外光谱分析、激光粒度分析、扫描电镜测试等试验手段, 评价了改性前后硅粉颗粒的表面电位和减水剂分子吸附量、颗粒粒度分布, 以及硅粉颗粒和硬化硅粉-水泥净浆的微观形貌。采用棱柱体试件, 研究了改性硅粉对水泥-硅粉净浆抗折与抗压强度的影响。**结果** 用氨丙基三乙氧基硅烷及磁力搅拌工艺对原状工业硅粉进行表面改性后, 硅粉表面电位由-21 mV 变为+3 mV, 高性能聚羧酸减水剂吸附量提高了 60%, 硅粉中纳米级微细颗粒数量显著增加, 大颗粒团聚现象明显降低, 硅粉颗粒的分散性明显改善; 改性硅粉使水泥-硅粉净浆的力学性能提高了 11%~24%。**结论** 采用氨基硅烷和磁力搅拌工艺对原状硅粉表面改性后, 硅粉表面的电位由负值变为正值, 减水剂吸附量显著增大, 颗粒团聚性降低, 纳米级颗粒数量增多, 在水泥中分散性改善, 水泥-硅粉水化产物的界面过渡区性能改善, 掺硅粉水泥浆体的力学性能明显提高。

关键词: 硅粉; 表面改性; 分散性; 氨基硅烷**中图分类号:** TB32; TV431 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)07-0146-06**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.07.020

Surface Modification and Dispersibility Evaluation of Silica Fume

GUO Li-ping¹, LEI Dong-yi^{1a}, CHEN Bo², WU Yue^{1a}

(1.a.School of Materials Science and Engineering, b.Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, c.Collaborative Innovation Centre for Advanced Civil Engineering Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2.State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China)

ABSTRACT: The work aims to improve mechanical and interfacial transition zone (ITZ) properties of silica fume-doped cementitious materials by reducing agglomeration and aggregation of silica fume particles and enhancing dispersibility. The surface of silica fume was modified in the methods of chemistry graft reaction and mechanical dispersion. Then surface potential, superplasticizer adsorption capacity and particle size distribution, and microstructure of the silica fume particles and hardened silica fume-based cement paste were characterized in such test methods as surface potential measurement, ultraviolet spectrum analysis, laser particle size analysis and scanning electron microscope. Prism specimens were employed to evaluate the effects

收稿日期: 2017-12-10; 修订日期: 2018-03-16

Received: 2017-12-10; **Revised:** 2018-03-16**基金项目:** 国家重点研发计划课题 (2016YFC0401610); 国家自然科学基金项目 (51778133, 51739008, 51438003); 江苏省自然科学基金项目 (BK20151072); 江苏省六大人才高峰 B 类项目 (JZ-004)**Fund:** Supported by the National Key R&D Program of China (2016YFC0401610), the National Natural Science Foundation of China (51778133, 51739008, 51438003), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20151072) and the Plan of Six Peak Talents in Jiangsu Province (JZ-004)**作者简介:** 郭丽萍 (1979—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为纤维增强水泥基复合材料。**Biography:** GUO Li-ping (1979—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: fiber reinforced cementitious composites.

of modified silica fume on flexural strength and compressive strength of cement-silica fume paste. After the surface was modified with aminopropyltriethoxysilane and magnetic stirring process, surface potential of silica fume changed from -21 mV to $+3\text{ mV}$, adsorption capacity to high performance polycarboxylate-based superplasticizer increased by 60%. Quantity of nano-scale fine particles in the silica fume increased significantly, agglomeration to large particles decreased obviously, and dispersibility of silica fume particles improved greatly. Mechanical properties of cement-silica fume paste were improved by 11%~24% due to the modified silica fume. After surface modification is applied to original silica fume using amino siloxane and magnetic stirring process, surface potential of silica fume is changed from negative to positive, superplasticizer adsorption capacity is increased significantly, agglomeration of particles is reduced, quantity of nano-scale particles is increased, and dispersibility in cement is improved, ITZ performance of cement-silica fume hydration products is improved, and mechanical properties of cement-silica fume paste is greatly improved.

KEY WORDS: silica fume; surface modification; dispersibility; amino siloxane

硅粉，也称微硅粉或硅灰，是铁合金在冶炼硅铁和工业硅（金属硅）时，工业电炉内产生出大量挥发性很强的 SiO_2 和 Si 气体，气体排放后与空气迅速氧化冷凝沉淀而成，它是大工业冶炼中的副产物。在逸出的烟尘中， SiO_2 含量约占烟尘总量的 90% 以上，颗粒度非常小，平均粒度几乎是纳米级别。硅粉在形成过程中，因相变的过程中受表面张力的作用，形成了非结晶相无定形圆球状颗粒，且表面较为光滑，有些则是多个圆球颗粒粘在一起的团聚体。硅粉是一种生态纳米材料，具有良好的火山灰效应、微粒填充效应和成核效应，可显著改善水泥基材料的微结构，提高其力学和耐久性等性能，被广泛应用于高性能或超高性能水泥基复合材料中^[1-4]。但是，硅粉的比表面积和表面能极高，颗粒在自然状态下极易团聚，难以均匀分散，从而导致微纳米粒径硅粉的诸多优异特性难以充分发挥^[5-7]。因此，如何消除硅粉颗粒之间的团聚效应，提高硅粉颗粒的分散性，是实现其优异的物理、化学特性的关键^[8,9]。

纳米材料分散的方法有机械球磨、超声波分散、表面修饰改性、湿化学法等^[10-13]。在未掺入水泥基复合材料之前，若使用前两种分散方式，需将硅粉投入拌合水中进行，分散效果较好。但是，当将分散好的

悬浮液静置不长时间后，会发现聚沉情况，且投入到高碱性水泥基复合材料中之后，极易发生二次团聚，最终使用效果不佳^[3,4]。而采用表面活性剂对硅粉表面改性后的分散效果通常比较稳定^[14,15]。

鉴于硅粉表面存在大量的活性羟基特性，本文选择亲水性硅烷偶联剂，结合表面化学修饰和机械分散两种改性方法，将氨基硅烷接枝到硅粉颗粒表面，进而起到空间位阻的隔离效果，同时借助于氨基硅烷中氨基官能团的正电性，将硅粉表面从负电性转变为更适于吸附阴离子分散剂（如聚羧酸减水剂）的正电性，从而实现更加均匀的分散，同时提高减水剂的吸附量。

1 实验

1.1 原材料

水泥采用 P-I 52.5 硅酸盐水泥，物理力学性能见表 1。硅粉为埃肯硅粉，烧失量为 1.04%，密度为 2500 kg/m^3 ，比表面积 $22\ 000\text{ m}^2/\text{kg}$ ，化学成分见表 2。氨基硅烷为市售氨丙基三乙氧基硅烷，无色透明液体，密度 0.95 kg/m^3 ，折光度 1.42，pH 值 9~10。减水剂为高性能聚羧酸减水剂，固含量为 40%，减水率 $>40\%$ 。实验用水为去离子水。

表 1 水泥的物理力学性能
Tab.1 Physical and mechanical properties of cement

Water requirement of normal consistency/%	Setting time/min		Specific surface/($\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$)	Flexural strength/MPa		Compressive strength/MPa	
	Initial	Final		3 d	28 d	3 d	28 d
26.3	140	362	362	7.2	10.6	34.7	62.8

表 2 水泥与硅粉化学成分分析
Tab.2 Chemical composition analysis of cement and silica fume

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Other
Binder							
Cement	64.70	20.40	4.70	3.38	0.87	1.88	4.06
Silica fume	0.01	95.20	0.91	1.45	0.38	0.00	2.05

1.2 硅粉表面改性

为降低硅粉颗粒的团聚现象和聚集效应,提出一种硅粉表面改性方法以提高其颗粒的分散性能,工艺步骤如下:

1) 取容量为 1 L 的烧杯,加入 400 mL 去离子水和 0.8 g 氨基硅烷,在室温下以 1000 r/min 的转速磁力搅拌 1 min,获得氨基硅烷水溶液。

2) 在氨基硅烷水溶液中加入 400 g 原状硅粉,用磁力加热搅拌机在转速 1000 r/min、温度 75 ℃ 的

条件下磁力搅拌 1 h,得到硅粉悬浮浆体。

3) 将硅粉悬浮浆体静置,之后冷却至室温,得到表面改性硅粉浆体。

1.3 水泥-硅粉净浆配合比

为考察改性硅粉对水泥-硅粉胶凝材料体系力学性能的影响,制备了 30% 和 40% (质量分数) 两种硅粉掺量的四组水泥-硅粉净浆试件,研究其抗折与抗压强度,其配比如表 3 所示。

表 3 水泥-硅粉净浆配合比
Tab.3 Mix proportion of cement-silica fume paste

No.	Water to binder ratio	Cement/%	Silica fume/%	Water reduce agent/%	Type of silica fume
S3	0.23	70	30	1	Original silica fume
S3M	0.23	70	30	1	Modified silica fume
S4	0.23	60	40	1	Original silica fume
S4M	0.23	60	40	1	Modified silica fume

1.4 试验方法

表面电位测试:取 1 g 硅粉和 500 g 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液混合,磁力搅拌 5 min。然后取少量硅粉溶液进行表面电位检测,测试采用 Zeta 电位仪。

紫外光谱分析:按硅粉和水质量比为 1 : 10 配制硅粉溶液,加入占硅粉质量 1% 的减水剂,磁力搅拌 5 min 后静置 12 h。然后用 TGL-16C 型台式离心机以 4000 r/min 离心 10 min,静置,取上层清液少许,进行紫外光谱测试,根据减水剂分子吸附量标定曲线确定减水剂分子的吸附量。所用紫外光谱分析的仪器为 UV 2800 型紫外分光光度计。

激光粒度测试:按硅粉和水质量比为 1 : 10 配制硅粉溶液,然后加入占硅粉质量 1% 的减水剂,磁力搅拌 5 min,再用 Horiba LA-300 型超声波分散仪分散 15 min。用 Microtrac 3500 型激光粒度测量分析仪进行粒度分析。

微观形貌观察:选用 FEI 公司生产的 Sirion 型场发射扫描式电子显微镜,观测改性前后硅粉颗粒及硬化浆体的微观形貌。

抗折与抗压强度试验:按照 GB/T 17671-1999《水泥胶砂强度检验方法》进行,试件为 40 mm×40 mm×160 mm 的棱柱体,标准养护至 28 d。采用 NJ-160B 型行星式水泥净浆搅拌机制备试件。将拌合水倒入搅拌机后再添加水泥及硅粉,低速搅拌 120 s,停 15 s 后再快速搅拌 120 s。制备水泥-改性硅粉净浆试件时,视改性硅粉浆体为均匀悬浮液,称量实验用水时需要减去浆体中的含水量。

2 结果与分析

2.1 表面电位与减水剂分子吸附量

硅粉颗粒表面电位的高低是影响减水剂吸附量

的关键。原状硅粉和改性硅粉的表面电位和对减水剂分子的吸附量如表 4 所示。在模拟混凝土孔隙溶液(饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液)中,原状硅粉的表面电位为 -21 mV,改性硅粉的表面电位为 +3 mV,电位由负值上升为正值。改性硅粉的表面电位远远高于原状硅粉,这是由于原状硅粉表面存在大量的活性硅羟基,当氨基硅氧烷上的硅氧键遇到硅粉表面的活性硅羟基后就发生反应,在硅粉表面以化学键的形式接枝,形成正电性的氨基。硅粉颗粒的表面电位将由负电位转变成正电位,使之能够更快更有效地吸附阴离子型减水剂分子。表 4 显示,改性硅粉和原状硅粉的减水剂吸附量分别是 8、5 mg/g,这表明改性硅粉对减水剂的吸附量比原状硅粉提高了 60%。减水剂吸附量的增加得益于表面电位的改变和库伦引力的增加。利用氨基硅氧烷提高粒子表面的正电性,不仅提高了阴离子型减水剂的快速吸附能力,提高了吸附强度,降低了因外剪切力的解吸附能力,同时阳离子可与水泥(电负性)结合,提高水泥分散性与水化程度。

表 4 硅粉的表面电位和减水剂吸附量
Tab.4 Surface potential and superplasticizer adsorption capacity of silica fume

Type of silica fume	Surface potential/mV	Superplasticizer adsorption capacity/(mg·g ⁻¹)
Original silica fume	-21	5
Modified silica fume	3	8

2.2 硅粉的粒径分布与微观形貌分析

原状硅粉与改性硅粉的粒径分布如图 1 所示。由图 1 可知,经表面改性后,硅粉的累积分布率曲线明显朝左移动,改性硅粉的微细颗粒的数量明显多于原状硅

粉。粒径为 0.5 μm 时，原状硅粉与改性硅粉的颗粒累计率分别为 20%和 45%；粒径为 100 μm 时，两者分别为 69%和 56%。可见表面改性后，硅粉的大颗粒团聚现象明显降低，纳米级颗粒的数量显著增加，分散性改善。

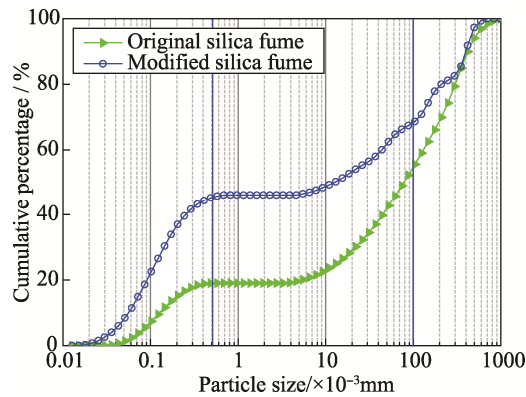
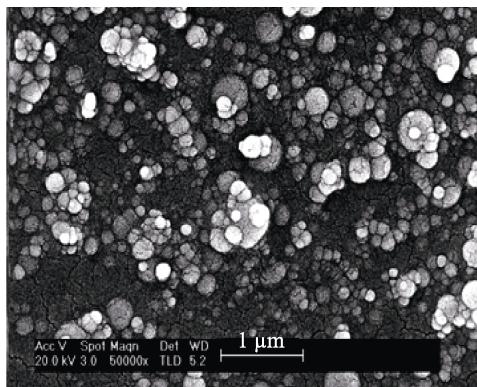
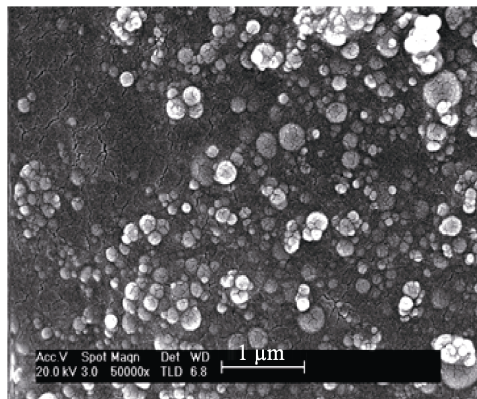


图 1 硅粉的粒径分布
Fig.1 Particle size distribution of silica fume

硅粉改性前后的微观形貌如图 2 所示。与原状硅粉颗粒形貌相比，改性硅粉颗粒之间的界面更清晰，聚集程度显著降低，分散性显著增加。其原因是，改性硅粉表面的硅醇基团几乎完全消失，有效防止了硅粉颗粒之间的硅醇键发生缩聚反应而导致的颗粒团



a 原状硅粉



b 改性硅粉

图 2 硅粉微观形貌
Fig.2 Micro morphology of silica fume:
a) original silica fume, b) modified silica fume

聚现象。更重要的是，当改性硅粉的表面电位由负值变成正值时，减水剂分子的吸附量（见 2.1 小节）将被大大提高，因此相邻颗粒间的静电排斥和空间位阻效应显著提高，硅粉颗粒的分散稳定性得到极大的改善。

2.3 水泥-硅粉净浆力学性能

表 3 中四组水泥-硅粉净浆试件的 28 d 抗折及抗压强度实验结果如图 3 和图 4 所示。实验结果表明，改性后的硅灰在水泥浆体中分散程度更加均匀，分散性大幅度提高，掺入改性硅粉的水泥-硅粉净浆试件明显表现出更高的力学性能。在 30%和 40%两种改性硅粉掺量下，抗折强度分别提高 13%和 24%，抗压强度分别提高 11%和 14%。其原因有三个方面。1）火山灰效应：加入改性硅灰后，硅粉中有更多的纳米级 SiO_2 颗粒与水泥的水化产物 Ca(OH)_2 发生反应生成 C—S—H 凝胶，减少基体中的 Ca(OH)_2 含量，并细化水泥硬化浆体中的 Ca(OH)_2 晶体的尺寸，降低 Ca(OH)_2 在界面过渡区的定向分布。2）微集料效应：纳米级 SiO_2 颗粒还可以填充水泥基材料内部的毛细孔，降低水泥基材料的孔隙率，使微观结构更加致密。3）水泥水化程度提高：氨丙基三乙氧基硅烷改性工艺使硅粉表面减水剂吸附量增加，这也提高了水泥颗粒的分散，使水泥水化更充分，进而改善了力学性能。

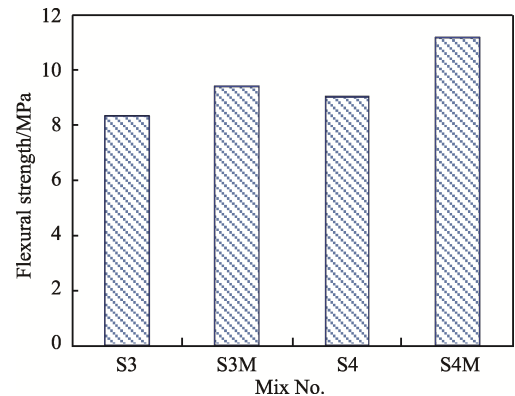


图 3 水泥-硅粉净浆抗折强度
Fig.3 Flexural strength of cement-silica fume paste

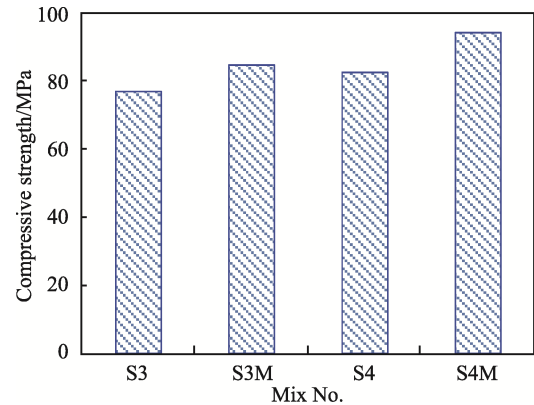
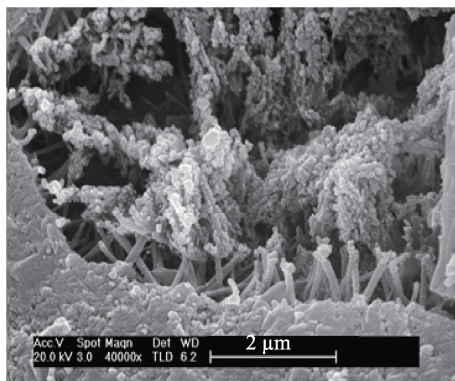


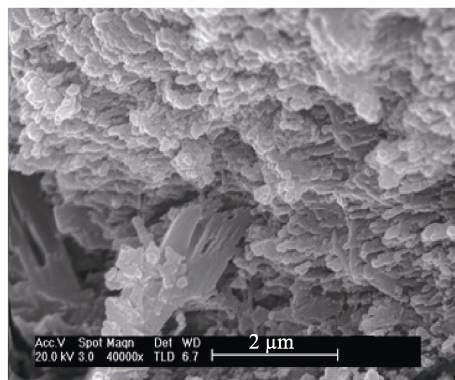
图 4 水泥-硅粉净浆抗压强度
Fig.4 Compressive strength of cement-silica fume paste

2.4 水泥-硅粉净浆微观形貌

以 30%硅粉掺量为例, 观察水泥-硅粉净浆的微观形貌 (如图 5 所示)。可以看出, 原状硅粉试件中有大量表面光滑的硅粉团聚颗粒存在, 说明硅粉水化不完全; 而改性硅粉试件界面过渡区有所改善, 颗粒几乎都被 C—S—H 凝胶包裹, 说明改性硅粉的水化程度更高, 分散性更好。这表明表面改性的工艺更好地发挥了硅粉的火山灰效应、填充效应和成核效应。



a 原状硅粉



b 改性硅粉

图 5 水泥-硅粉净浆微观形貌

Fig.5 Micro morphology of cement-silica fume paste:
a) original silica fume, b) modified silica fume

3 结论

1) 采用可形成正电荷的氨丙基三乙氧基硅烷对原状硅粉进行表面改性后, 硅粉的表面电位由负值变为正值, 聚羧酸减水剂的吸附量提高了 60%。

2) 改性硅粉的纳米级粒子数量增加, 在水基浆中大颗粒二次团聚现象显著降低, 分散性明显改善, 颗粒之间的界面更清晰。

3) 改性硅粉的加入使得水泥-硅粉净浆试件抗折强度提高了 13%~24%, 抗压强度提高了 11%~14%。改性硅粉具有更好的火山灰效应、填充效应和成核效应。

参考文献:

[1] PALLA R, KARADE S R, MISHRA G, et al. High

Strength Sustainable Concrete Using Silica Nanoparticles[J]. Construction & Building Materials, 2017, 138: 285-295.

[2] JALAL M, POULADKHAN A, HARANDI O F, et al. Comparative Study on Effects of Class F Fly Ash, Nano Silica and Silica Fume on Properties of High Performance Self Compacting Concrete[J]. Construction & Building Materials, 2015, 94: 90-104.

[3] 阎培渝, 张波. 以不同形态硅灰配制的高强混凝土的力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(2): 196-201.
YAN Pei-yu, ZHANG Bo. Mechanical Properties of High Strength Concrete Prepared with Different Densities of Silica Fume[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2016, 44(2): 196-201.

[4] SANKARANARAYANNAN S S, JAGADESAN J R. Comparison of High Performance Fly Ash Concrete Using Nano Silica Fume on Different Mixes[J]. Circuits & Systems, 2016, 7(8): 1259-1267.

[5] LEI D Y, GUO L P, SUN W, et al. A New Dispersing Method on Silica Fume and Its Influence on the Performance of Cement-based Materials[J]. Construction & Building Materials, 2016, 115: 716-726.

[6] FATHI M, YOUSEFIPOUR A, FAROKHY E H. Mechanical and Physical Properties of Expanded Polystyrene Structural Concretes Containing Micro-silica and Nano-silica[J]. Construction & Building Materials, 2017, 136: 590-597.

[7] KONG D Y, DU X F, WEI S, et al. Influence of Nano-silica Agglomeration on Microstructure and Properties of the Hardened Cement-based Materials[J]. Construction and Building Materials, 2012, 37: 707-715.

[8] 林东, 西晓林, 房满满, 等. 硅灰预处理对高性能水泥基材料力学性能的影响及其机理[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2008, 36(11): 138-142.

LIN Dong, XI Xiao-lin, FANG Man-man, et al. Effect of Pretreatment of Silica Fume on Mechanical Properties of High Performance Cement Based Materials and Corresponding Mechanism[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2008, 36(11): 138-142.

[9] XU Y S, CHUNG D D L. Improving the Workability and Strength of silica Fume Concrete by Using Silane-treated Silica Fume[J]. Concr Res, 1999, 29: 451-453.

[10] KORAYEM A H, TOURANI N, ZAKERTABRIZI M, et al. A Review of Dispersion of Nanoparticles in Cementitious Matrices: Nanoparticle Geometry Perspective[J]. Construction & Building Materials, 2017, 153: 346-357.

[11] 刘东, 卢志云, 张静全, 等. 利用湿化学法对不同粒径硅粉进行表面改性研究[J]. 功能材料, 2014, 45(19): 19094-19097.

- LIU Dong, LU Zhi-yun, ZHANG Jing-quan, et al. Research on Surface Functionalization of Different Size Silicon Particles via Wet Chemistry[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(19): 19094-19097.
- [12] BAGHERI A, PARHIZKAR T, MADANI H, et al. The Influence of Different Preparation Methods on the Aggregation Status of Pyrogenic Nanosilicas Used in Concrete[J]. Materials and Structures, 2013, 46(1-2): 135-143.
- [13] 刘会臣, 洪钢. 改性聚硅氧烷对硅微粉的机械球磨改性[J]. 合成材料老化与应用, 2016, 45(5): 59-61.
- LIU Hui-chen, HONG Gang. Silica Powders Modified with Modified Polysiloxane by Mechanical Ball Milling[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2016, 45(5): 59-61.
- [14] 王宝民, 韩瑜, 宋凯. 碳纳米管分散性研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(7): 23-25.
- WANG Bao-min, HAN Yu, SONG Kai. Research Progress of the Dispersion of Carbon Nanotubes[J]. Materials Review, 2012, 26(7): 23-25.
- [15] 顾越, 冉千平, 舒鑫, 等. 硅烷改性聚羧酸减水剂对水泥-硅灰浆体分散性能影响及机理[J]. 功能材料, 2015, 46(12): 12087-12091.
- GU Yue, RAN Qian-ping, SHU Xin, et al. Influence of Silanized Polycarboxylate Superplasticizers on Fluidity of Cement-Silica Fume Pastes and Its Mechanism[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(12): 12087-12091.