

水泥老化过程中水动态的准弹性中子散射 (QENS) 谱分析

易洲 张丽丽 李华

Spectral analysis of water dynamics in cement paste by quasi-elastic neutron scattering

Yi Zhou Zhang Li-Li Li Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 056101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.056101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.056101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

离子镀制备 Cr/W 混合过渡层的氘气辐照效应研究

Irradiation effect of deuterium or hydrogen on Cr/W mixed transitional layers prepared by double ion beam deposition

物理学报.2015, 64(2): 026101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.026101>

H₃BO₃ 对 Y_{1.98}O₃:Eu_{0.01}, Dy_{0.01} 红色长余辉发光材料结构和余辉性能的影响

Effect of H₃BO₃ on structure and long persistence properties of Y_{1.98}O₃:Eu, Dy red long-afterglow phosphor

物理学报.2014, 63(1): 016101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.016101>

ZnS 修饰对 ZnO 纳米棒:P3HT 复合薄膜 I-V 性质的影响

Influence of ZnS modification on the I-V performance of ZnO nanorods: P3HT composite films

物理学报.2013, 62(19): 196103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.196103>

玻璃化转变的分子串模型中分子串弛豫模式的计算机模拟

Computer simulation of the string relaxation modes of the molecule-string model for glass transition

物理学报.2011, 60(3): 036403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.036403>

水泥老化过程中水动态的准弹性中子散射 (QENS) 谱分析

易洲 张丽丽 李华[†]

(暨南大学物理系, 广州 510632)

(2014年7月28日收到; 2014年10月13日收到修改稿)

准弹性中子散射 (quasi-elastic neutron scattering, QENS) 实验是研究水泥老化过程中水动态的一种新颖的实验方法. 本文利用老化时间分别为 7, 14 和 30 d 水泥样品的 QENS 谱实验数据, 通过应用四个高斯项的和的能量分辨函数 $R(Q, E)$ 代替一个高斯项的能量分辨函数来改进经验扩散模型 (empirical diffusion model, EDM), 再进行非线性最小二乘拟合. 由此导出水泥样品中水动态的相关物理参数: 不动水数密度 A , 自由水指数 $\text{FWI} = B_1/(A + B_1 + B_2)$, 洛伦兹函数的半高宽 Γ , 移动水跳跃之间的平均停留时间 τ_0 及自扩散系数 D_t , 而且可得出更为精准的 QENS 谱拟合曲线. 拟合得到的物理参数可定量描述水泥老化过程中水动态过程, 从而为 QENS 实验在水泥老化过程中水动态研究的应用提供一种合理实用的谱分析方法.

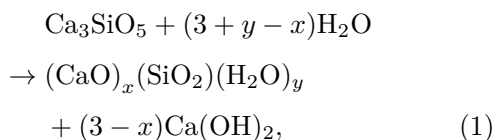
关键词: 准弹性中子散射, 经验扩散模型, 谱分析

PACS: 61.05.fg, 64.70.qj, 66.30.jj

DOI: 10.7498/aps.64.056101

1 引言

水泥无处不在, 是我们日常生活中最重要的一种建筑材料^[1]. 普通硅酸盐水泥 (即波特兰水泥, OPC) 是一种最常用的水泥, 硅酸三钙 (Ca_3SiO_5) 是水泥的主要组成部分, 水泥的性能与 Ca_3SiO_5 的水合及其老化有很强的相关性^[2]. 硅酸盐水泥的水合是一个非常复杂的过程, 同时涉及到几个物理和化学反应, 随着水化的不断深入, 直到水泥老化完全, 移动水分子不断地转化为水泥中结合在氢合物中不动的水分子. Ca_3SiO_5 与水反应的水合过程可以如下表示^[3]:



其中 x 代表水化硅酸钙 (C-S-H)^[4] 的钙硅比, y 是凝胶结构中羟基离子和不动水分子的总和, x 和

y 这两个系数随着水泥样品中水与水泥比例及老化时间的不同而变化^[5]. 利用准弹性中子散射 (QENS) 实验对水泥的老化过程进行监测, 相比以前使用的实验方法, 这种新的测量技术更直观地显现了移动水转化为不动水的动态过程. 而且测量过程中不会中断水泥老化的进行^[6].

实际研究中, 对水泥样品 QENS 谱的分析, 有采用经验扩散模型 (EDM) 进行分析, 也有采用弛豫盒子模型 (RCM) 进行分析, 以及采用跳跃扩散和转动扩散模型 (jump-diffusion and rotation-diffusion model) 进行分析. 本文利用 QENS 谱分析水泥老化过程中水的动态, 基于得到的波特兰水泥的 QENS 谱实验数据, 运用改进的经验扩散模型, 对水泥样品 QENS 谱数据进行非线性最小二乘拟合, 得到描述水泥老化过程中水动态的相关物理量, 为 QENS 实验在水泥老化过程中水动态研究的相关应用提供合理实用的谱分析方法.

[†] 通信作者. E-mail: tlihua@jnu.edu.cn

2 实验方法

美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)中子研究中心(NIST Center for Neutron Research, NCRN)的高通量背散射谱仪(the high-flux backscattering spectrometer, HFBS)^[7]能提供能量分辨率低于1 μeV、高中子通量及宽动态时间范围的反应堆中子源中子散射实验. 实验测量中, QENS谱能量分辨率为0.9 μeV, 散射中子的能量动态范围为±17 μeV, 相应的动态时间范围是100 ps至4 ns, QENS谱实验数据由16个探测器测得, 对应16个探测器的散射矢量 Q 的取值为0.25—1.75 Å⁻¹. 实验中使用的是直径为29 mm的铝制圆柱样品容器, 密封在塑料袋里的水泥样品(约3 g)已经在常温下分别老化了7, 14和30天(d), 测量时将波特兰水泥样品压成粉末, 并将水泥样品粉末包裹在一层铝箔里, 装载到样品容器内, 置于氦气环境下密封, 以避免在测量过程中样品内水的损失或增加^[8].

表1列出了本文采用的6个QENS谱实验数据的水泥样品. 这些实验数据由NIST NCRN的QENS实验测量得到.

表1 QENS谱实验数据的水泥样品

样品名称	水泥样品	老化时间/d
A1	含添加剂 sp	30
A2	含添加剂 sp	14
A3	含添加剂 sp	7
B1	不含添加剂	30
B2	不含添加剂	14
B3	不含添加剂	7

3 经验扩散模型

3.1 经验扩散模型

水泥样品QENS谱分析有多种模型^[9], 本文主要介绍QENS谱分析的经验扩散模型^[10–14]. 水泥样品中水的动态可由经验扩散模型给以描述: 在一定的时间内, 水泥样品中存在两大类水分子, 一类是数密度为 A 的结合在氢合物中的不动水(化学结合水), 即在能量分辨率为0.9 μeV的QENS谱中显示弹性散射部分; 另一类是位于水泥样品的微纳孔

中(受限水, 即远程平移运动水分子)和孔表面(强受限水, 即局部扩散运动水分子)的可移动水分子, 这些水分子在能量分辨率为0.9 μeV的QENS谱中显示基于弹性散射谱展宽的部分.

根据经验扩散模型, 水泥样品的QENS谱可分为高斯项和洛伦兹项两个部分, 由QENS实验测得的入射中子与水泥样品中水分子的氢原子相互作用后的散射中子强度为

$$S_{\text{inc}}(Q, E) = \left\{ A\delta(E = 0) + B \left[\frac{\Gamma}{\pi(\Gamma^2 + E^2)} \right] \right\} \otimes R(Q, E), \quad (2)$$

式中, $S_{\text{inc}}(Q, E)$ 是非相干散射强度, Q 是散射矢量, E 是散射中子的能量变化, Γ 是洛伦兹函数的半高宽, $R(Q, E)$ 是能量分辨函数, A 和 B 分别是不动水与移动水的数密度. 尽管经验扩散模型的高斯项和洛伦兹项两个部分能够很好的分析QENS谱, 但在分析过程中洛伦兹函数的宽度是偏小的, 暗示着第三种水的存在, 即强受限水. 为解决这个问题, 采用两个洛伦兹函数项代替一个洛伦兹函数项再次进行拟合, 得出散射中子强度为

$$S_{\text{inc}}(Q, E) = \left\{ A\delta(E = 0) + B_1 \left[\frac{\Gamma_1}{\pi(\Gamma_1^2 + E^2)} \right] + B_2 \left[\frac{\Gamma_2}{\pi(\Gamma_2^2 + E^2)} \right] \right\} \otimes R(Q, E). \quad (3)$$

第一个洛伦兹函数项代表的是受限水部分(远程平移运动水分子), 第二个洛伦兹函数项代表的是强受限水部分(局部扩散运动水分子).

3.2 改进的经验扩散模型

在以往采用的经验扩散模型(2)和(3)式中, 能量分辨函数 $R(Q, E)$ 是一个高斯项. 本文对QENS谱分析中, 由于QENS实验谱是非完全对称的, 一个高斯项的能量分辨函数无法反映非对称性, 所以选用四个高斯项的的能量分辨函数代替一个高斯项的能量分辨函数. 四个高斯项的的能量分辨函数^[15–17]

$$R(Q, E) = \sum_{i=1}^4 \frac{F_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp \left[-\frac{(E - E_i)^2}{2\sigma_i^2} \right], \quad (4)$$

式中有 F_i, σ_i, E_i ($i = 1, 2, 3, 4$) 12个参数. 将(4)式代入到(2)和(3)式经验扩散模型中, 得到改进的经验扩散模型.

4 QENS 谱分析结果

4.1 QENS 谱数据处理

对获得的波特兰水泥样品的 QENS 谱数据进行拟合前, 先针对能量 E 进行面积归一化处理, 从而得到归一化后的谱数据 $S_{\text{inc}}(Q, E)$, 再利用改进的经验扩散模型 (2) 式, 对水泥样品的 QENS 谱数据进行非线性最小二乘拟合, 得到 A, B, Γ 和 F_i, σ_i, E_i ($i = 1, 2, 3, 4$) 共 15 个参数.

得到 15 个参数后, 再将 F_i, σ_i, E_i ($i = 1, 2, 3, 4$) 这 12 个参数代入到四个高斯项的求和的能量分辨函数 (4) 式中, 由此得到每个样品所对应的不同的 Q 值的能量分辨函数 $R(Q, E)$, 并保存下来以备进一步计算所用.

由于改进的经验扩散模型 (2) 和 (3) 式中, 受限水部分不发生变化, 所以在利用 (3) 式处理谱数据 $S_{\text{inc}}(Q, E)$ 时, 可将由 (2) 式得到的参数 B, Γ 视为 (3) 式中的 B_1 和 Γ_1 , 然后利用保存下来的能量分辨函数 $R(Q, E)$, 进一步拟合 A 和 B_2, Γ_2 三个参数, 由此减弱拟合初值对拟合结果的影响, 同时减少计算量.

考虑远程平移运动水分子及局部扩散运动水分子的动态过程, 可通过 Singwi 模型和 Sjölander 模型表示 [18,19] 的洛伦兹函数半高宽 $\Gamma(Q)$ 与散射矢量 Q 值的关系式为

$$\Gamma(Q) = \frac{D_t Q^2}{1 + D_t Q^2 \tau_0}, \quad (5)$$

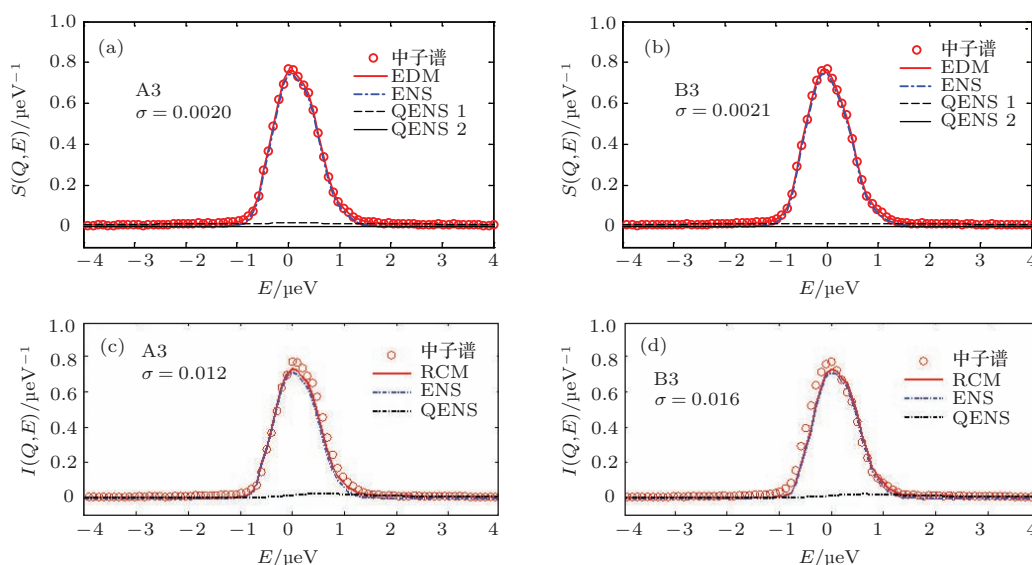


图 1 (网刊彩色) $Q = 0.99 \text{ \AA}^{-1}$, 老化时间为 7 d 的波特兰水泥样品的 QENS 谱图 (a), (c) 为含添加剂 sp 的样品; (b), (d) 为不含添加剂的样品; (a), (b) 为 QENS 谱实验值及其改进的经验扩散模型拟合得到的曲线图; (c), (d) 为 QENS 谱实验值及其 RCM 模型拟合得到的曲线图 [21]

式中 D_t 是水分子的自扩散系数, τ_0 是移动水跳跃之间的平均停留时间 [20]. 将 (2) 和 (3) 式拟合得到的 Γ_1 和 Γ_2 的值分别代入到 (5) 式中, 再进行非线性最小二乘拟合, 可分别得出相应的水分子的自扩散系数 D_{t1} 和 D_{t2} , 以及移动水跳跃之间的平均停留时间 τ_{01} 和 τ_{02} .

采用改进的经验扩散模型, 对经过 7, 14 和 30 d 老化的波特兰水泥样品的 QENS 谱数据进行非线性最小二乘拟合, 得到与 QENS 谱数据符合得很好的拟合曲线 (图 1、图 2), 同时也得出表征水泥老化过程中水的动态的相关物理参数 (图 3、图 4 和图 5).

4.2 QENS 谱分析结果

图 1 给出了 $Q = 0.99 \text{ \AA}^{-1}$, 老化时间为 7 d 的波特兰水泥样品的 QENS 谱数据及其两种模型的拟合曲线, 其中, (a), (c) 是含添加剂 sp 的样品, (b), (d) 是不含添加剂的样品. 可看到, 改进的经验扩散模型拟合得到的中子散射强度 $S_{\text{inc}}(Q, E)$ 与实验得到的数据值符合得很好 (图 1 (a), (b)), 其统计误差分别为 0.0020 和 0.0021; 而采用弛豫盒子模型 (RCM) 拟合得到的 QENS 谱 [21] (图 1 (c), (d)) 的统计误差分别为 0.012 和 0.016. 由此可知, 采用改进的经验扩散模型的拟合效果更好, 其统计误差分别是 RCM 模型的 1/6 和 1/8.

从图 2 可见, 中子散射的 QENS 谱展宽被清晰地分离出来, 图中 QENS1 和 QENS2 分别表示受限

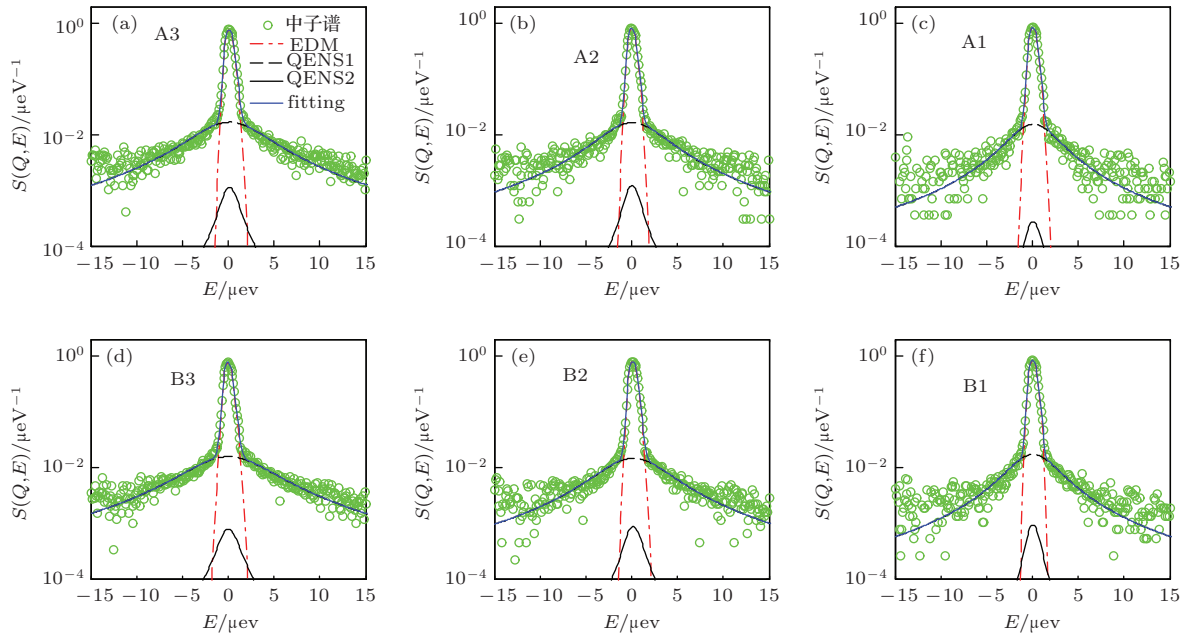


图2 (网刊彩色) $Q = 0.99 \text{ \AA}^{-1}$, 老化时间分别为 7, 14 和 30 d 波特兰水泥样品的 QENS 谱图 (a)—(c) 为含添加剂 sp 的样品; (d)—(f) 为不含添加剂的样品, 图为半对数坐标系中该 QENS 谱实验值及其拟合曲线图

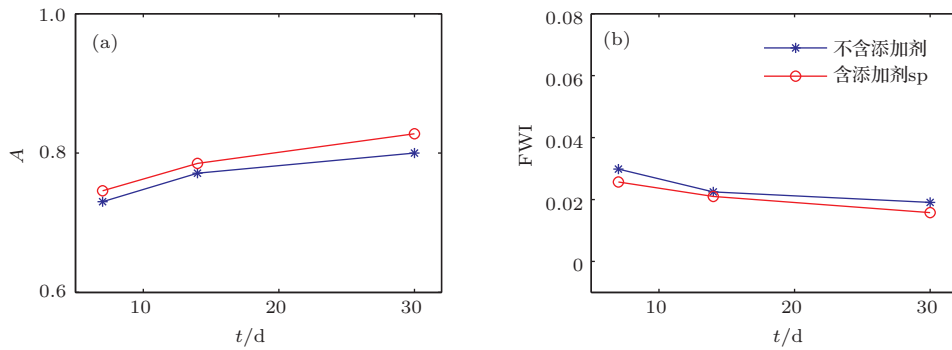


图3 (a) 波特兰水泥样品的不动水数密度; (b) 自由水指数

水(远程平移运动水分子)和强受限水(局部扩散运动水分子)的QENS谱展宽,它们表示水泥样品微纳孔中和孔表面的移动水分子中氢原子对所入射中子散射的出射中子谱.比较图2可看出, QENS1谱展宽和 QENS2谱展宽随老化时间的增加而明显减小,这表明水泥样品随老化时间的增加,更多的移动水转化为不动水.

水泥样品的QENS谱可分解为高斯分布和洛伦兹分布,这样样品中移动水的比例可以通过一个单一的参数来定义,即自由水指数 $FWI = B_1 / (A + B_1 + B_2)$, 或不动水指数 $BWI = 1 - FWI$. 随老化时间的推移,通过监测FWI的变化,水泥老化过程中水的状态就可以定量地确定.

本文采用改进的经验扩散模型(2)—(4)式,拟合得到参数A与 B_1, B_2 , 进而得到FWI. 图3给出

了水泥样品在老化时间分别为7, 14和30 d的不动水数密度及自由水指数.可以看出, FWI的数值与通过低温差示扫描量热法(LT-DSC)的测量结果[21]符合.

从图3可看到,随老化时间的增加,波特兰水泥样品的自由水指数FWI不断减小(图3(b)),表明水泥样品微纳孔中移动水的比例在不断减小(移动水分子转化为不动水分子);观察图中连线的斜率,可以直接看出,移动水转化为不动水的速率随老化时间的增加而减小,而且从三个时间点的数据连线斜率的变化大小可看出,含添加剂sp的样品的变化更均匀,表明含添加剂sp的水泥样品老化过程更加均匀.同理,观察不动水数密度(图3(a))也可得出类似结论.

图4给出了由改进的经验扩散模型(3)式

及(5)式所拟合得到的 Γ_1 和 Γ_2 . 仔细观察图4的(a)(b)与(c)(d), 可以发现, 相对于(c)(d)不含添加剂的 Γ_1 和 Γ_2 值, (a)(b)含添加剂sp的 Γ_1 和 Γ_2 值随老化时间的增加而变化更均匀, 表明水泥的老化过程更为均匀, 波特兰水泥样品微纳孔的均匀性

更好, 即含添加剂sp的波特兰水泥样品具有更好的性能. 比较图4左右图中 Γ_1 和 Γ_2 的值, 可以看出, Γ_1 的值是 Γ_2 值的近5倍, 表明远程平移运动水分子(受限水分子)较局部扩散运动水分子(强受限水)对QENS谱的展宽起着更为重要的作用.

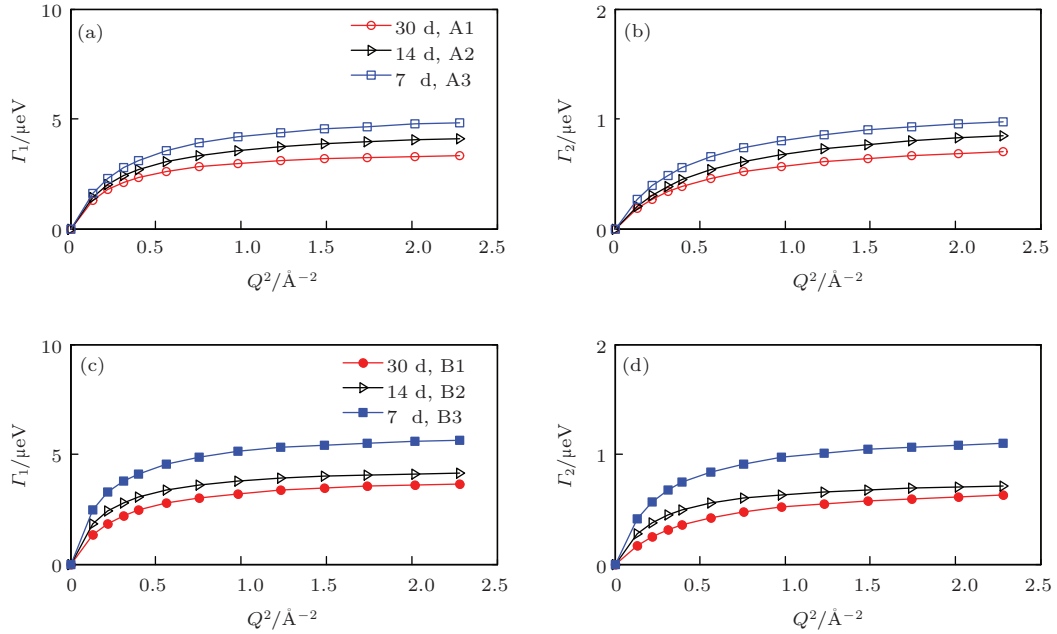


图4 受限水和强受限水引起的QENS谱展宽的半高宽 Γ_1 ((a), (c))和 Γ_2 ((b), (d))

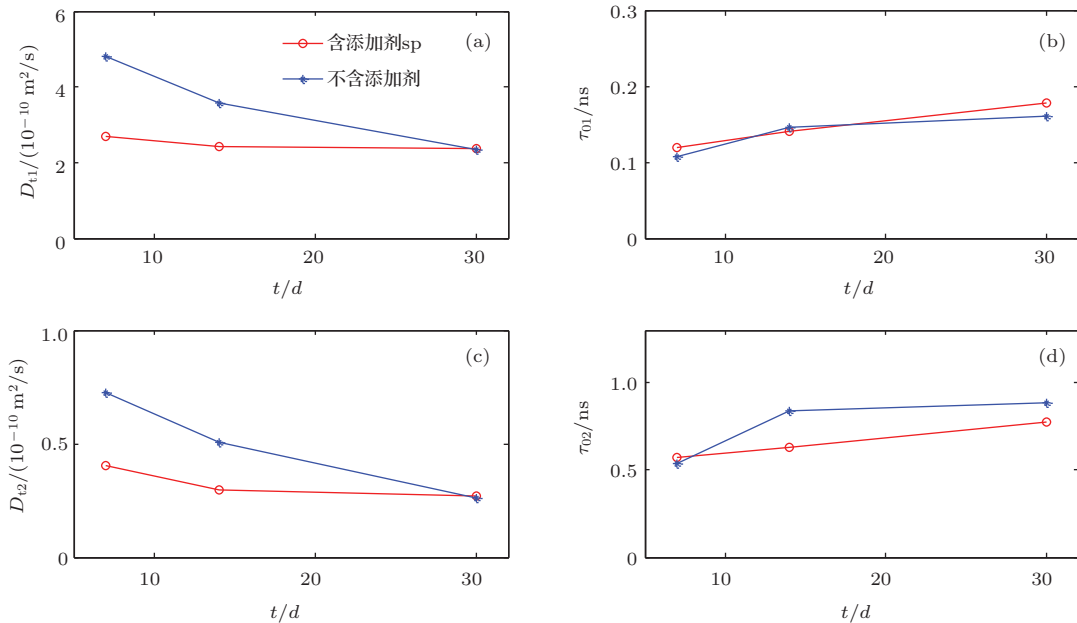


图5 移动水扩散系数 D_{t1} , D_{t2} ((a), (c))及跳跃之间的停留时间 τ_{01} , τ_{02} ((b), (d))

图5给出由(5)式拟合得到的水泥样品的相关物理参数, 图5(a), (c)分别为远程平移运动水分子及局部扩散运动水分子所对应的扩散系数 D_{t1}

和 D_{t2} , 图5(b), (d)分别为所对应的移动水跳跃之间的平均停留时间 τ_{01} 和 τ_{02} . 比较图5左图可以看出, 含添加剂sp的水泥样品对比不含添加剂的水泥

样品, 移动水分子的自扩散系数 D_{t1} 和 D_{t2} 随老化时间的增长而更均匀地减小(水泥老化过程更为均匀), 表明含添加剂 sp 的波特兰水泥样品具有更好的性能; 而对比图 5(a), (c) 可看出, 远程平移运动水分子的扩散系数 D_{t1} 大于局部扩散运动水分子的扩散系数 D_{t2} , 表明水泥样品中微纳孔中受限水分子较孔表面的强受限水分子的移动范围更大. 同理, 由图 5(b), (d) 所对应的移动水跳跃之间的平均停留时间 τ_{01} 和 τ_{02} 也可得类出似结论.

5 结 论

波特兰水泥样品的 QENS 谱实验数据拟合分析结果表明: 采用改进的经验扩散模型可以很好的拟合 QENS 谱实验数据, 同时得到水泥老化过程中水动态的相关物理参数, 从这些物理参数可知, 波特兰水泥样品随老化时间的增加, 移动水转化为不动水, 相比不含添加剂的水泥样品, 含添加剂 sp 的水泥样品具有更好的性能; 与采用弛豫盒子模型(RCM)拟合出的参数比较, 扩散系数等相关物理参数比较符合, 而且改进的经验扩散模型能拟合出效果更好的 QENS 谱.

本文基于波特兰水泥样品的 QENS 谱实验数据, 采用改进的经验扩散模型对其 QENS 谱进行分析, 由此得到水泥老化过程中水动态的相关物理量, 从而为 QENS 实验在水泥老化过程中水动态研究的应用提供参考.

感谢美国麻省理工学院核科学与工程系陈守信教授在中子散射技术的应用方面为李华从事的研究提供的帮助!

参考文献

[1] Aldridge L P, Bordallo H N, Desmedt A 2004 *Physica B* **350** e565

[2] Mori K, Sato T, Fukunaga T, Oishi K, Kimura K, Iwase K, Sugiyama M, Itoh K, Shikanai F, Wuernisha T, Yone-mura M, Sulistyantyas D, Tsukushi I, Takata S, Otomo T, Kamiyama T, Kawai M 2006 *Physica B* **385** 517

[3] Fratini E, Chen S H, Baglioni P, Bellissent-Funel M C 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 158

[4] Fratini E, Chen S H, Baglioni P, Bellissent-Funel M C 2001 *Phys. Rev. E* **64** 020201

[5] Baglioni P, Fratini E, Chen S H 2002 *Appl. Phys. A* **74** S1178

[6] FitzGerald S A, Neumann D A, Rush J J, Bentz D P, Livingston R A 1998 *Chem. Mater.* **10** 397

[7] Meyer A, Dimeo R M, Gehring P M, Neumann D A 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 2759

[8] Li H, Zhang L L, Yi Z 2014 *Nuclear Techniques* **37** 2 (in Chinese) [李华, 张丽丽, 易洲 2014 核技术 **37** 2]

[9] Peterson V K 2010 *Springer* 19

[10] Thomas J J, FitzGerald S A, Neumann D A, Livingston R A 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 1811

[11] Peterson V K, Neumann D A, Livingston R A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 14449

[12] Harris D H C, Windsor C G, Lawrence C D 1974 *Mag. Concrete. Res.* **26** 65

[13] Berliner R, Popvici M, Herwig K W, Berliner M, Jennings H M, Thomas J J 1998 *Cem. Concr. Res.* **28** 231

[14] Nemes N M, Neumann D A, Livingston R A. 2006 *J. Mater. Res.* **21** 2516

[15] Zhang Y, Lagi M, Liu D Z, Mallamace F, Fratini E, Baglioni P, Mamontov E, Hagen M, Chen S H 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 135101

[16] Li H, Fratini E, Chiang Wei-Shan, Baglioni P, Mamontov E, Chen S H 2012 *Phys. Rev. E* **86** 061505

[17] Zhang Y, Lagi M, Fratini E, Baglioni P, Mamontov E, Chen S H 2009 *Phys. Rev. E* **79** 040201

[18] Bee M 1988 *Quasielastic neutron scattering* (Bristol and Philadelphia: Adam Hilger)

[19] Singwi K S, Sjölander A 1960 *A. Phys. Rev.* **119** 863

[20] Bordallo H N, Aldridge L P, Desmedt A, Desmedt A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17966

[21] Li H, Chiang Wei-Shan, Fratini E, Ridi F, Bausi F, Baglioni P, Tyagi M, Chen S H 2012 *J. Phys.-Condens. Mat.* **24** 064108

Spectral analysis of water dynamics in cement paste by quasi-elastic neutron scattering

Yi Zhou Zhang Li-Li Li Hua[†]

(Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

(Received 28 July 2014; revised manuscript received 13 October 2014)

Abstract

Quasi-elastic neutron scattering (QENS) is a novel experimental technique for studying the translational dynamics of water in cement paste. In our work, the improved empirical diffusion model has been used to the nonlinear least square fit of the QENS experimental data of cement samples cured for 7, 14 and 30 days, where an energy resolution function $R(Q, E)$ of four Gaussian terms instead of one Gaussian term is utilized during the fitting process. Parameters of the translational dynamics of water in cement paste have been deduced: the number density of immobile water A , the free water index $\text{FWI} = B_1/(A + B_1 + B_2)$, the full width half maximum of Lorentzian function Γ , the average residence time τ_0 between jumps and the self-diffusion coefficient D_t of mobile water. Fitted QENS spectra are more accurate and the dynamics of water in cement paste can be quantitatively explained with these deduced parameters. All this provides a practical and useful method for spectral analysis of QENS on translational dynamics of water in cement.

Keywords: quasi-elastic neutron scattering (QENS), empirical diffusion model, spectral analysis

PACS: 61.05.fg, 64.70.qj, 66.30.jj

DOI: [10.7498/aps.64.056101](https://doi.org/10.7498/aps.64.056101)

[†] Corresponding author. E-mail: tlihua@jnu.edu.cn