



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103852403 B

(45) 授权公告日 2016.05.11

(21) 申请号 201410091441.7

(22) 申请日 2014.03.13

(73) 专利权人 深圳大学

地址 518060 广东省深圳市南山区南海大道 3688 号

(72) 发明人 董必钦 邢锋 杨略 陈镇鸿 房国豪 张健超 徐伟伟 王琰帅

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务所 (普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51) Int. Cl.

G01N 13/00(2006.01)

G01N 1/32(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101865807 A, 2010.10.20,

CN 102914490 A, 2013.02.06,

US 4953389 A, 1990.09.04,

US 2011212271 A1, 2011.09.01,

CN 102954927 A, 2013.03.06,

田冬梅 等. 水对水泥乳化沥青砂浆的表面润湿性. 《铁道科学与工程学报》. 2012, 第 9 卷 (第 6 期), 第 48 - 53 页.

刘加平 等. 基于薄层毛细渗透技术的水泥

和矿物掺合料动态接触角测定. 《东南大学学报 (自然科学版)》. 2013, 第 43 卷 (第 5 期), 第 1074 - 1079 页.

JAROSLAW DRELICH et al.. The Effect of Drop(Bubble)Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Techniques. 《JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE》. 1996, 第 179 卷 (第 1 期), 第 37 - 50 页.

王晓东 等. 《接触角测试技术及粗糙表面上接触角的滞后性 I: 接触角测试技术定》. 《应用基础与工程科学学报》. 2003, 第 11 卷 (第 11 期), 第 174 - 184 页.

审查员 梁翠

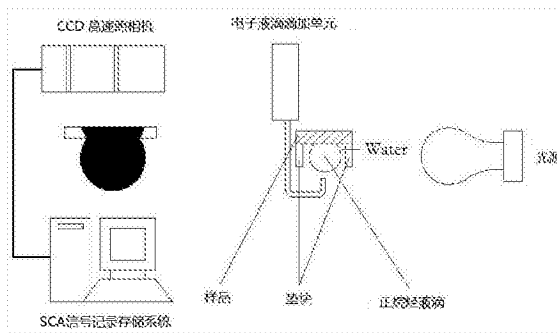
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种水泥基材料接触角和表面能的测量方法

(57) 摘要

本发明公开了一种水泥基材料接触角和表面能的测量方法,包括以下步骤:A. 样品表面处理; B. 仪器、试剂和测试环境; C. 接触角测量过程; D. 通过公式计算样品的表面能。将测试混凝土样品的测试表面浸润在水中,用注射器从下方缓慢释放非极性液滴,贴附在样品表面,利用视频光学接触角测量仪测量接触角。并利用推导出的公式计算出水泥基材料的表面能。



CN 103852403 B

1. 一种水泥基材料接触角和表面能的测量方法,其特征在于,包括以下步骤:

A. 样品表面处理:

A1. 将规格合适的水泥基材料样品表面先后用500目、1000目、2000目的砂纸用预磨机进行打磨抛光减小表面的粗糙度,每个样品在每种规格的砂纸上打磨5min,预磨机转速550r/min;

A2. 然后用超细纤维无尘布擦拭抛光后的表面,清理表面积灰以及其他微小杂质;

A3. 将样品置于纯净水中充分浸润10min;

B. 仪器、试剂和测试环境:

B1. 进行接触角测量所用的仪器为表面张力仪,表面张力仪配套注射器和弯针,无色透明的长方体有机玻璃水槽一个,选用的试剂包括:正庚烷或正十六烷,测试环境:室内温度20°C,湿度70%,纯净水温度20°C;

C. 接触角测量过程:

C1. 往水槽内装一定量的纯净水,放入两块用纯净水清洗过的表面的垫块,垫块之间隔开一定的间隙,然后将水槽置于承载台上,水槽较长一侧表面垂直于表面张力仪摄像头的视轴,并调整垫块使其不遮挡光源;

C2. 注射器中吸满试剂,并将弯针中的空气排空,然后将注射器安装到表面张力仪的注射单元;

C3. 将处理过的样品架在两块垫块间,处理过的表面朝下,并保证表面没有附着气泡;

C4. 将弯针浸入水槽中,并调整针头到样品表面下方很小的一段距离的位置;

C5. 用SCA软件设置试剂释放量为10 μ L~15 μ L,注射速率为缓慢,然后用软件控制注射单元开始自动释放试剂,使释放的液滴贴附在样品表面;

C6. 用SCA软件测量液滴在样品表面形成的接触角并记录;

C7. 同一表面用同一试剂测试5个表面部位,然后更换试剂和水槽中的纯净水,按照上述步骤测试同一配比的其他样品;

D. 通过公式计算样品的表面能。

2. 根据权利要求1所述的水泥基材料接触角和表面能的测量方法,其特征在于,所述纯净水的水温20°C,表面张力为72.8mN/m。

一种水泥基材料接触角和表面能的测量方法

技术领域

[0001] 本发明属于土木工程技术领域,涉及一种水泥基材料接触角和表面能的测量方法。

背景技术

[0002] 混凝土广泛运用于现代土木工程结构建筑中,是最广泛的建筑材料和结构材料。混凝土由于结构本身的组成成分及其承载力特点,在其服役期间,随着水化过程的持续进行,它的强度在缓慢提高;但同时混凝土遭受外界环境和各种因素的侵蚀和破坏,如钢筋锈蚀、碳化、冻融破坏、碱骨料反应和硫酸盐侵蚀等,其强度逐渐衰弱和削减,经历一定年代以后,甚至会不满足设计应有的功能而“失效”。由于钢筋混凝土的耐久性不足带来的经济损失非常巨大,英国、美国、日本等国家每年用于修复钢筋混凝土的费用动辄以亿记;日本引以为豪的新干线使用不到10年就出现大面积混凝土开裂、剥蚀现象。因此,无论从结构的安全性还是从经济性的角度,都有必要对混凝土的耐久性进行设计和提高。

[0003] 混凝土的耐久性劣化过程及其机理与水分的存在和运动密切相关。水分的存在和运动使得 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等有害介质得以进入混凝土并向内部传输,为碳化、冻融循环、碱-骨料反应、硫酸盐侵蚀和钢筋锈蚀等提供了反应条件和环境。因此,研究混凝土的表面吸水特性和抑制水分侵入混凝土的有效措施,对如何提高混凝土的耐久性具有指导意义。

[0004] 目前,对于水泥基材料的表面性能的研究特别是对接触角和表面能的测试开展得非常少,这里很大一部分原因是由于水泥基材料表面的物理化学特性与主流的接触角测量方法以及表面能计算方法所要求的理想表面差异很大。

[0005] 首先,水泥基材料是一种混合材料,构成化学不均匀的表面,因此,当对不同的表面部位进行接触角测试时,其结果差异可能相当大;其次,水泥基材料是一种无机材料,就目前研究所掌握的资料而言,无机材料的表面能都较高,容易吸附空气中的液体蒸汽降低表面能,因而用传统方法计算得到的表面能与水泥基材料的真实表面能存在较大的误差;第三,水泥基材料的天然表面粗糙,对接触角的测试结果影响不容忽视;第四,由于水泥基材料孔隙率高、渗透性强,表面也分布了不少孔洞,使得主流的接触角测试方法无法在其表面开展。

[0006] 在对固体材料表面的接触角测量以及表面能计算的研究中,躺滴法是国内外相关领域文献最常提及和使用的。躺滴法操作方便,结果具有代表性,但是其对操作环境的要求很严格,温度、湿度、灰尘含量对于测试结果的准确性影响非常大,更重要的是对于吸收材料,躺滴法无法在材料表面形成一个稳定、接触角可测的液滴。俘获气泡法也是十分常用的一种接触角测试方法,测量时将测试表面整个浸润在水中,然后用注射器从下方缓慢释放液滴使其贴附在测试表面上;由于整个测试过程在液体环境中进行,因此,温度、湿度、液滴蒸发、材料吸收等问题对测量过程及结果的影响都很小,且根据相关研究,俘获气泡法测得的接触角随时间和液滴或气泡体积变化的情况非常稳定。因此,经过适当的改进和调整,可以将俘获气泡法用于测量液体对水泥基材料表面的接触角,以及用所测的接触角计算水泥

基材料的表面能。

[0007] 目前有部分研究通过躺滴法测试水泥基材料的接触角,通过离心法制备混凝土、水泥净浆样品,大大减小水泥基材料的孔隙率以及表面孔洞,从而避免躺滴法测试过程中,样品对液体的吸收。但是液体暴露在空气中存在蒸发问题,当液滴体积很小时,蒸发量就变得很可观,这个现象带来的液滴体积减小直接影响接触角的稳定,导致接触角在测量时间内发生变化,难以判断哪个值能够用来表征样品的表面性能。另外,通过离心法制备的样品表面性能与工程实际中浇筑的水泥基材料的表面差异很大,实验中得到的样品表面性能不能直接用以评估实际工程中水泥基材料的表面性能特别是湿润性能。

[0008] 相对之下,俘获气泡法测试样品表面接触角的过程中,由于样品整个浸润在水中,样品内部开口孔隙全部被水填充,因此不存在样品对液滴的吸收问题,实际的观测结果显示,俘获气泡法测得的接触角在观测时间内保持恒定;液滴也是在液相环境下与固体表面接触,因此不存在液滴的蒸发对接触角的影响,同时也不存在固体表面吸附液滴蒸汽降低表面能的现象。

[0009] 综上所述,我们可以认为,用俘获气泡法测试得到的样品表面能可以用以评估工程中的水泥基材料表面系统的性能,也可以通过该表面能反算水泥基材料在空气中的湿润特性。

[0010] 水泥基材料表面-水-非极性液滴构成三相接触时,可由表面能研究的相关文献整理推导得到以下适用于水泥基材料的表面能计算公式:

$$[0011] \quad \gamma_{sw} = \gamma_s + \gamma_i - 2 \cdot \sqrt{\gamma_i} \cdot \sqrt{\gamma_s^d} - \gamma_{iw} \cdot \cos \theta_i$$

$$[0012] \quad \gamma_{iw} = \gamma_i + \gamma_w - 2 \cdot \sqrt{\gamma_i} \cdot \sqrt{\gamma_w^d}$$

$$[0013] \quad \gamma_{sw} = \gamma_s + \gamma_w - 2 \cdot \sqrt{\gamma_w^d} \cdot \sqrt{\gamma_s^d} - 2 \cdot \sqrt{\gamma_w^p} \cdot \sqrt{\gamma_s^p}$$

[0014] 式中, γ_i ——接触角测量时释放的非极性试剂液滴的表面张力

[0015] γ_s^d ——测试材料的表面张力的色散力分量

[0016] γ_s^p ——测试材料的表面张力的极性力分量

[0017] γ_{sw} ——测试材料与水之间的界面张力

[0018] γ_{iw} ——非极性液滴与测试材料之间的界面张力

[0019] θ_i ——非极性液滴在固体表面形成的接触角的大小

[0020] 通过解上述方程组,即可计算出水泥基材料的表面能及其分量。

发明内容

[0021] 为了克服现有技术中存在的缺陷,本发明提出一种水泥基材料接触角和表面能的测量方法,将测试混凝土样品的测试表面浸润在水中,用注射器从下方缓慢释放非极性液滴,贴附在样品表面,利用视频光学接触角测量仪测量接触角。并利用推导出的公式计算出水泥基材料的表面能。

[0022] 其技术方案如下:

[0023] 一种水泥基材料接触角和表面能的测量方法,包括以下步骤:

[0024] A. 样品表面处理:

[0025] A1.将规格合适的水泥基材料样品表面先后用500目、1000目、2000目的砂纸用预磨机进行打磨抛光减小表面的粗糙度,每个样品在每种规格的砂纸上打磨5min,预磨机转速550r/min;

[0026] A2.然后用超细纤维无尘布擦拭抛光后的表面,清理表面积灰以及其他微小杂质;

[0027] A3.将样品置于纯净水中充分浸润10min;

[0028] B.仪器、试剂和测试环境:

[0029] B1.进行接触角测量所用的仪器为表面张力仪,表面张力仪配套注射器和弯针,无色透明的长方体有机玻璃水槽一个,选用的试剂包括:纯净水、正庚烷、正十六烷,测试环境:室内温度20℃,湿度70%,纯净水温度20℃;

[0030] C.接触角测量过程:

[0031] C1.往水槽内装一定量的纯净水,放入两块用纯净水清洗过的垫块,垫块之间隔开一定的间隙,然后将水槽至于承载台上,水槽较长一侧表面垂直于表面张力仪摄像头的视轴,并调整垫块使其不遮挡光源;

[0032] C2.注射器中吸满试剂,并将弯针中的空气排空,然后将注射器安装到表面张力仪的注射单元;

[0033] C3.将处理过的样品架在两块垫块间,处理过的表面朝下,并保证表面没有附着气泡;

[0034] C4.将弯针浸入水槽中,并调整针头到样品表面下方很小的一段距离的位置;

[0035] C5.用SCA软件设置试剂释放量为10 μ L~15 μ L,注射速率为缓慢,然后用软件控制注射单元开始自动释放试剂,使释放的液滴贴附在样品表面;

[0036] C6.用SCA软件测量液滴在样品表面形成的接触角并记录;

[0037] C7.同一表面用同一试剂测试5个表面部位,然后更换试剂和水槽中的纯净水,按照上述步骤测试同一配比的其他样品;

[0038] D.通过公式计算样品的表面能。

[0039] 进一步优选,所述纯净水的水温20℃,表面张力为72.8mN/m。

[0040] 本发明的有益效果:

[0041] 本发明针对水泥基材料孔隙率大、表面粗糙等表面缺陷,提出了一种用以测试混凝土表面接触角并计算其表面能的有效方法,避免了无机材料表面能较高而给表面能测试带来的潜在的不利影响,并克服了躺滴法测量接触角所面临的不利因素,为水泥基材料的接触角测量以及表面能计算提供了有效的方法和依据。

附图说明

[0042] 图1为接触角测量示意图。

具体实施方式

[0043] 下面结合附图和具体实施方式对本发明的技术方案作进一步详细地说明。

[0044] 一种水泥基材料接触角和表面能的测量方法,包括以下步骤:

[0045] A.样品表面处理:

[0046] A1.将规格合适的水泥基材料样品表面先后用500目、1000目、2000目的砂纸(生产

商:东莞市金太阳研磨有限公司,规格:直径200mm背胶)用预磨机(生产商:莱州市蔚仪试验器械制造有限公司,型号:M-2预磨机)进行打磨抛光减小表面的粗糙度,每个样品在每种规格的砂纸上打磨5min,预磨机转速550r/min;

[0047] A2.然后用超细纤维无尘布(生产商:深圳市宏联净化科技有限公司,型号:4009-6,规格:15cm*15cm)擦拭抛光后的表面,清理表面积灰以及其他微小杂质;

[0048] A3.将样品置于纯净水中充分浸润10min;

[0049] B.仪器、试剂和测试环境:

[0050] B1.进行接触角测量所用的仪器为表面张力仪(生产商:DataPhysics,型号Contact AngleSystemOCA),表面张力仪配套注射器和弯针,无色透明的长方体有机玻璃水槽一个,选用的试剂包括:纯净水(水温20℃,表面张力为72.8mN/m)正庚烷(生产商:成都市科龙化工试剂厂,规格:含量≥99.0%,相对密度0.6830~0.6850,文献给出的表面张力为20.0mN/m)、正十六烷(生产商:成都市科龙化工试剂厂,规格:含量≥99.0%,相对密度0.7685~0.7715,表面张力为27.6mN/m),测试环境:室内温度20℃,湿度70%,纯净水温度20℃;

[0051] C.接触角测量过程:

[0052] C1.往水槽内装一定量的纯净水(没过垫块与样品即可),放入两块用纯净水清洗过的表面的垫块,垫块之间隔开一定的间隙(视样品规格调整),然后将水槽至于承载台上,水槽的表面垂直于表面张力仪摄像头的视轴,并调整垫块使其不遮挡光源;

[0053] C2.注射器中吸满试剂(1mL),并将弯针中的空气排空,然后将注射器安装到表面张力仪的注射单元;

[0054] C3.将处理过的样品架在两块垫块间,处理过的表面朝下,并保证表面没有附着气泡;

[0055] C4.将弯针浸入水槽中,并调整针头到样品表面下方很小的一段距离的位置;

[0056] C5.用SCA软件设置试剂释放量为10μL~15μL(视表面与试剂的粘附能力调整液滴释放量),注射速率为缓慢,然后用软件控制注射单元开始自动释放试剂,使释放的液滴贴附在样品表面;

[0057] C6.用SCA软件测量液滴在样品表面形成的接触角并记录;

[0058] C7.同一表面用同一试剂测试5个表面部位,然后更换试剂和水槽中的纯净水,按照上述步骤测试统一配比的其他样品;

[0059] D.通过公式计算样品的表面能。

[0060] 实施例1

[0061] 1)样品:用深圳海星小野田水泥有限公司生产的525型复合硅酸盐水泥在钢制模具(规格:4cm*4cm*4cm)中制备的素混凝土试块,配合比为:水灰比0.4,粉煤灰0.6,矿渣0.1,在标准环境下养护120d,取2个样品进行接触角测量。

[0062] 2)样品表面处理:首先用预磨机依次选用500目、1000目、2000目的砂纸打磨2个样品表面,每个样品在每种规格的砂纸上在设置转速550r/min下打磨5min;然后用超细纤维无尘布(生产商:深圳市宏联净化科技有限公司,型号:4009-6,规格:15cm*15cm)擦拭打磨后的表面,清理表面积灰以及其他微小杂质;最后将样品置于纯净水中充分浸润,排出样品孔隙内的空气。

[0063] 3)测试:用表面张力仪通过俘获气泡法先后测量样品-纯净水-正庚烷、样品-纯净水-正十六烷三相状态下的接触角,每种试剂在每个样品表面测量5个平均接触角,并记录数据。用测得的10个数据的均值作为这个配比的样品的平均接触角,并计算95%置信率的置信区间。数据记录及处理见下表。

[0064] 表1

正庚烷接触角 (CA) 测试结果		
	样品 N 的 CA 值 (°)	
[0065] 1	12.5	13.5
2	10	10.6
3	11.6	9.8
4	13	9.2
5	12.3	9.6
CA 平均值	11.21±0.92	

[0066] 表2

正十六烷接触角 (CA) 测试结果		
	样品 N 的 CA 值 (°)	
[0067] 1	12.5	22.3
2	11.3	17.1
3	12.2	22.2
4	14.3	18.4
5	19.2	23.9
CA 平均值	17.34±2.62	

[0068] 4)样品表面能计算:计算表达式

$$[0069] \gamma_s^d = \frac{[(\gamma_m - \gamma_n) - (\gamma_{mw} \cdot \cos \theta_m - \gamma_{nw} \cdot \cos \theta_n)]^2}{4 \cdot (\sqrt{\gamma_m} - \sqrt{\gamma_n})^2}$$

$$[0070] \gamma_s^p = \frac{[(\gamma_w - \gamma_m) - 2 \cdot (\sqrt{\gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_m}) \cdot \sqrt{\gamma_s^d} + \gamma_{mw} \cdot \cos \theta_m]^2}{4 \cdot \gamma_w^p}$$

$$[0071] \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

[0072] 其中,下标m代表正庚烷,n代表正十六烷。

[0073] 通过计算,该配比的素混凝土的表面能及其分量列于下表。

[0074] 表3

[0075]

表面能(mJ/m ²)	色散分量(mJ/m ²)	极性分量(mJ/m ²)
80.37±5.27	30.68±5.09	49.69±0.18

[0076] 实施例2

[0077] 1)样品:用深圳海星小野田水泥有限公司生产的525型复合硅酸盐水泥在钢制模具(规格:4cm*4cm*4cm)中制备的素混凝土试块,配合比为:水灰比0.4,粉煤灰0.2,矿渣0.3,在标准环境下养护120d,取4个样品进行接触角测量。

[0078] 2)样品表面处理:首先用预磨机依次选用500目、1000目、2000目的砂纸打磨4个样品表面,每个样品在每种规格的砂纸上在设置转速550r/min下打磨5min;然后用超细纤维无尘布(生产商:深圳市宏联净化科技有限公司,型号:4009-6,规格:15cm*15cm)擦拭打磨后的表面,清理表面积灰以及其他微小杂质;最后将样品置于纯净水中充分浸润,排出样品孔隙内的空气。

[0079] 3)测试:用表面张力仪通过俘获气泡法先后测量样品-纯净水-正庚烷、样品-纯净水-正十六烷三相状态下的接触角,每种试剂在每个样品表面测量5个平均接触角,并记录数据。用测得的20个数据的均值作为这个配比的样品的平均接触角,并计算95%置信率的置信区间。数据记录及处理见下表。

[0080] 表4

正庚烷接触角 (CA) 测试结果				
	样品 N 的 CA 值 (°)			
测试点	1	2	3	4
1	19.1	23	28.9	22.8
2	23.2	24.2	22.2	14.2
3	17	20.8	12.2	16.2
4	18.8	16.9	14.1	16.6
5	18	14	15.7	13.6
CA 平均值	18.58±1.87			

[0082] 表5

正十六烷接触角 (CA) 测试结果				
	样品 N 的 CA 值 (°)			
测试点	1	2	3	4
1	13	8.4	20.4	18.4
2	12	14.8	24.4	17
3	12.8	18.1	39.4	19.4
4	14.2	17.1	23.8	16.2
5	17.5	14.8	18.7	26.2
CA 平均值	18.33±2.82			

[0084] 4)样品表面能计算:计算公式

$$[0085] \gamma_s^d = \frac{[(\gamma_m - \gamma_n) - (\gamma_{mw} \cdot \cos \theta_m - \gamma_{nw} \cdot \cos \theta_n)]^2}{4 \cdot (\sqrt{\gamma_m} - \sqrt{\gamma_n})^2}$$

$$[0086] \gamma_s^p = \frac{[(\gamma_w - \gamma_m) - 2 \cdot (\sqrt{\gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_m}) \cdot \sqrt{\gamma_s^d} + \gamma_{mw} \cdot \cos \theta_m]^2}{4 \cdot \gamma_w^p}$$

$$[0087] \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

[0088] 其中,下标m代表正庚烷,n代表正十六烷。

[0089] 通过计算,该配比的素混凝土的表面能及其分量列于下表。

[0090] 表6

[0091]

表面能(mJ/m ²)	色散分量(mJ/m ²)	极性分量(mJ/m ²)
69.87±5.90	21.48±5.66	48.39±0.23

[0092] 接触角滞后是常见的一种表面行为,对于这种现象,有研究认为是由于接触线回撤时,原先被液体覆盖的固体表面覆盖了一层水膜,导致固体表面能的改变,并定义覆盖了水膜的固体表面能为 γ_f 。用气泡法进行接触角测试时,虽然样品表面经过打磨使其表面粗糙度大大降低,但在微观上,表面可能仍有足够尺寸的“沟槽”截留水分,使液滴接触的表面残留一层水膜,因此,通过气泡法测得的水泥基材料表面能与其真实表面能存在一定的差值:

$$[0093] \quad \gamma_{sf} = \gamma_s + \Pi$$

[0094] 当气泡法中释放的不是液滴而是空气气泡时,由三相接触达到平衡,满足Young方程:

$$[0095] \quad \gamma_{sf} = \gamma_w \cdot \cos\theta + \gamma_{sw}$$

[0096] Π 可由经验公式计算:

$$[0097] \quad \Pi = k \cdot \gamma_w \cdot (2 \cdot \cos\theta + 2 - 4 \cdot k)$$

$$[0098] \quad k = \frac{5 \cdot [(1 + \cos\theta) - (1 + \cos\theta)^{0.8}]}{\ln(1 + \cos\theta)^2}$$

[0099] 对【实施例1】中的样品,考虑其在空气中对水的湿润性能时,计算其 γ_s 的值为58.86mJ/m²;对【实施例2】,计算其 γ_s 的值为48.47mJ/m²。

[0100] LucCourard等人用离心法制备了水泥净浆样品,并用躺滴法测试了其表面能 γ_{sv} ,测试的结果为 $\gamma_{sv}=44.34\text{mJ/m}^2$ 。实施例1考虑到样品差异与其在测试方法上的误差,有理由认为,通过俘获气泡法测得的样品表面能与样品表面特性是相符的,即有理由认为,用俘获气泡法测试水泥基材料的接触角和表面能是可行的且具备其优越性。

[0101] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,本发明的保护范围不限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内,可显而易见地得到的技术方案的简单变化或等效替换均落入本发明的保护范围内。

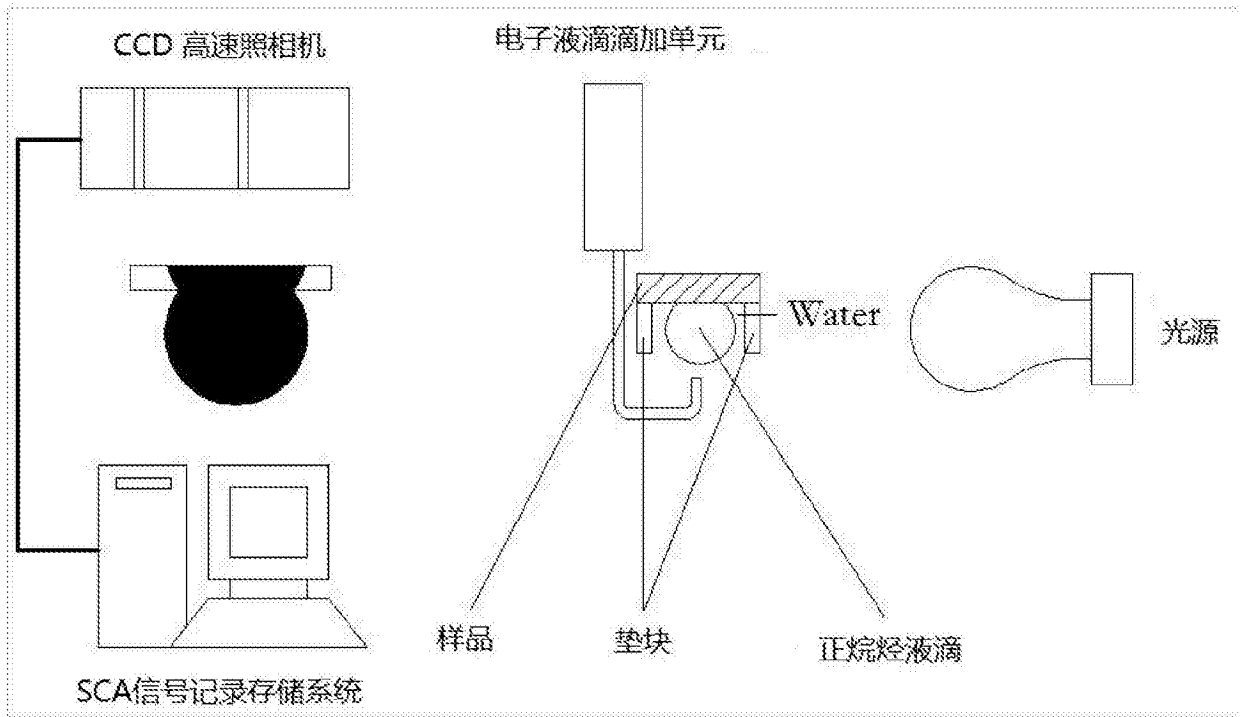


图1