

⑪

72-79

灰砂混凝土微孔结构的分数维初步研究

吴礼贤 杨峻峰 彭小芹

陈露

(重庆建筑工程学院)

TU 528.44
(成都市建材研究所)

摘要 分数维几何是七十年代发展起来的一门数学分支,它用于描述高度不规则的物体表面性质。本文用分维来研究灰砂混凝土的微孔结构,研究表明,半径小于 100\AA 的微孔具有分数维性质。用压汞法测试了灰砂混凝土微孔的分数维,蒸压制度越强,分数维越小;水固比越大,分数维越大;钙硅比太大或太小都使其分数维增加。文中提出一个新的孔参数—均值孔径。

关键词 分数维, 灰砂混凝土, 孔结构, 均值孔径

前 言

自然界的物体形状是极不规则的,如曲折的河流与海岸,起伏不平的山脉,变化无常的云彩,这些物体的共同特点就是外形不规则,表面极不光滑。以经典几何学为基础进行描述的几何对象都具有整数维数,即零维的点,一维的线,二维的面等。为了描述自然界中充满的不规则物体,于是,在1975年,首先由 Mandelbrot 提出了分数维几何学^[1],在分数维几何中,维数可以是分数。

在分数维几何出现的短短几年中,它就在自然科学各个领域中得到应用。我国从1985年开始将分数维几何应用于材料科学,尤其是材料断裂方面的研究,取得了许多有意义的结果。分形几何的出现,为材料微结构研究提供了有力的工具,使定量描述材料中各相的形貌及孔形貌出现可能。

近来,人们注意到硬化水泥浆体的分数维性质并进行了初步的研究^[2,3]。本文试图将分数维几何用来描述灰砂硅酸盐混凝土孔结构特征,以探讨灰砂硅酸盐混凝土是否具有分数维性质。

1 分形几何的几个基本概念

下面简单介绍分形几何中几个基本概念。

• 本文在1992年10月9日收到。
国家自然科学基金资助项目。

1.1 自相似形(self-similarity):在自然界中存在许多事物,它们具有标度不变的性质。所谓标度不变是指:当用不同放大倍数的相机去摄取一个研究对象时,不管放大倍数如何改变,看到的

照片从统计意义上说都是相似的,而且从照片上也无法判断所用相机的倍数,这种性质就是所谓的自相似性。如图1所示的 Koch 曲线就是一个典型的例子。它的获得是从单位长度 $L(1)=1$ 的线段开始,如图1(a)所示,此线段叫做初始线 Initiator;然后用图1(b)所示的母线 Generator 构造出各级 Koch 曲线,如图1所示。自然界中的雪花、河流、海岸线以及灰尘微粒的凝聚集团等都具有或近似具有这种性质。这种结构的物体在几何性质方面都可以用豪斯道夫(Hausdorff)维数来表示。

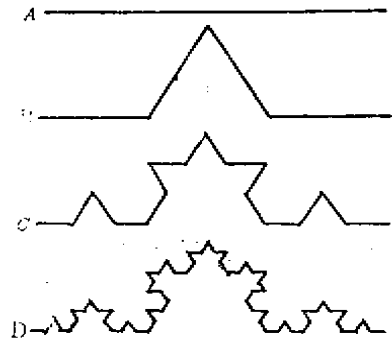


图1 Koch 曲线的形成

1.2 豪斯道夫维数与分形维数

豪斯道夫维数的定义如下:如果把一个 D 维的几何对象的每一维放大 L 倍,那么这个几何对象就得到相应的放大,设放大 K 倍,则 L 、 K 、 D 之间有如下关系式:

$$L^D = K \quad (1)$$

即

$$D = \lg K / \lg L$$

式中, D 称为豪斯道夫维数,不一定是整数,可以是一个连续变化的数。分数维数是豪斯道夫维数大于拓扑维数的集合,仍用 D 表示,即:

$$D = \{D/D > D_T\} \quad (2)$$

分数维数的特点是,从非拓扑方面反映了对象间的差别,由于分形具有自相似性或统计自相似性,因此它的维数可由上面的豪斯道夫维数,即(1)式求得。同样地,把一个 D 维的几何对象分成 N 个小物体,每维缩小为原来的 r 倍,则 N 个小物体的总和为:

$$N \cdot r^D = 1$$

即

$$D = \lg N / \lg(1/r) \quad (3)$$

(3) 式为常用的计算分数维数的公式。

设想有一张绘制得十分精确的海岸线地图,我们用两脚规来测量海岸线长度时,所得长度 P_r 与步数 n 与每步步长 r 有关,如果曲线满足自相似性,则测得的长度将随 r 的无限减小趋于无穷大,其相互关系式可由下列公式表示:

$$P_r = n \cdot r = K r^{1-D} \propto r^{1-D} \quad (4)$$

式中, K 为常数,而 D 即是曲线的分数维数,可见分数维数 D 的长度随 r 变化的速率描述,而完全可以想象这种变化速率是由曲线内的结构及其在不同尺度层次上的分布决定的。

2 灰砂硅酸盐混凝土的分数维特征

在灰砂硅酸盐混凝土中,孔的内表面以及它的断口都是高度不规则。在压汞实验方法中人们通常将孔设想成具有光滑孔壁的柱性或球形孔,但从不同分辨率的显微照片上可以知

道这种假设与实际状态相差甚远。真实的状态除了大块晶体表面外,硬化水泥浆体内部根本不存在光滑的孔壁,大孔的孔壁是由小孔和固体组成的分数维表面,而小孔的孔壁又是由微孔及固体组成的分数维表面,微孔的孔壁又是由更小的维孔及固相组成的分数维表面。

为了研究孔表面的分数维特征,首先需要找到(4)式在拓扑维数为2及3的空间中的相应表达式。

当考虑一个单位面积的二维平面时,可将其面积看成是由 $N(r)$ 个半径为 r 的小圆所填充,则面积 S 为

$$S = N(r) \cdot \pi r^2 = 1 \tag{5}$$

即
$$N(r) = 1 / \pi r^2 \approx 1 / r^2 = r^{-2}$$

同理,可将一个单位体积的立方体看成是由 $N(r)$ 个半径为 r 的圆球填充,则体积为

$$V = N(r) \cdot 4 / 3 \pi r^3 = 1$$

即
$$N(r) = 3/4 \pi r^3 \approx 1 / r^3 = r^{-3} \tag{6}$$

推至一般,

$$N(r) \propto r^{-D} \tag{7}$$

可得:
$$D = - \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\lg N(r)}{\lg r} \tag{8}$$

(8)式意味着如果能够实验测定填充单元数目随填充单元的大小变化的规律,即可用 $\lg N(r) - \lg r$ 图上的斜率确定物体的分数维数。

王建国^[3]在研究硬化水泥浆中孔的分数维特征时用比表面积及汞压入吸附质体积来代替 $N(r)$,对于建立在单分子吸附层理论上测得的比表面 S :

$$S = \sigma \cdot N(r) \propto r^2 \cdot N(r) \propto r^{2-D} \tag{9}$$

对于建立在汞压入填充及毛细凝聚填充理论上的体积填充

$$V = u \cdot N(r) \propto r^3 \cdot N(r) \propto r^{3-D} \tag{10}$$

上两式中 σ 为吸附质分子截面积, u 为填充物单元体积。

这样,推广到一般有:

$$A \propto r^D - D \tag{11}$$

式中: A — 在某拓扑维数的空间中测定的

几何容量性质;

r — 测量尺度;

D — 拓扑维数;

D — 分数维。

王建国^[3]根据压汞法测孔结果,定义在孔径为 $r = 30 \sim 300 \text{ \AA}$ 范围内, $\lg V - \lg r$ 图中直线的斜率为水泥硬化浆体孔的分数维,并测得分数维与水灰比的关系如表 1。

认为上述定义应作一些修改。首先,在实验中发现, $\lg V - \lg r$ 明显分成 $r = 30 \sim 300 \text{ \AA}$, $r = 300 \sim 1000 \text{ \AA}$ 和 $r > 1000 \text{ \AA}$ 三段,每一段中 $\lg V - \lg r$ 近似成直线。但在 $r = 30 \sim$

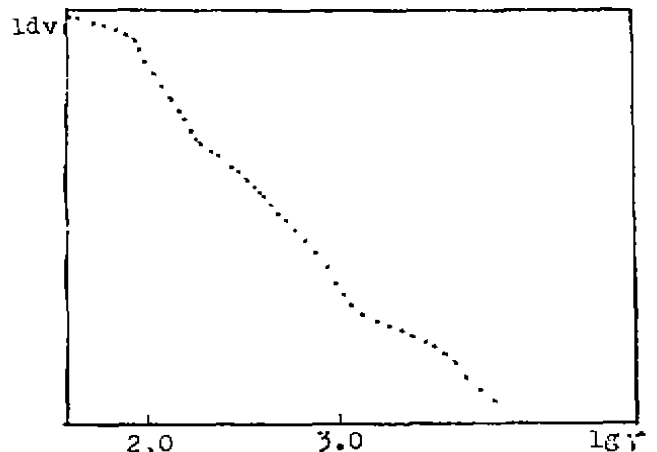


图 2 $\lg V \sim \lg r$ 图

300Å 中, V 实际上包括了大于 300Å 孔的孔体积, 而这一部分孔体积显然与分数维大小无关。

因此, 建议将压汞法测孔中, 分数维定义为 $\text{Lg}(V-Vrc) \sim \text{Lgr}$ 直线的斜率, 其中 Vrc 为孔径 $r > rc$ 的孔体积, rc 由实验确定, 如水泥浆体为 300Å。在实验中 rc 为 100Å。(见图 2)

在本文中, 我们定义孔半径 $r = 30 \sim 100\text{Å}$ 范围内, $\text{Lg}(V-Vrc) \sim \text{Lgr}$ 图的斜率的负值为灰砂混凝土中孔的分数维。具体求法为, 以 $r = 30 \sim 100\text{Å}$ 范围内测孔的数据进行线性回归。

表 1 分数维(D)与水灰比的关系

W/C	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
D	3.1012	3.1608	3.1678	3.1740	3.1866

3 评价孔径分布的新参数 — 均值孔径 r_p

目前, 对于孔径分布, 通常采用微分和积分曲线两种形式, 特别是微分曲线用得最广。实际上, 微分曲线类似于数学上的概率曲线。孔径分布的曲线虽然可以很直观地描述孔径分布。但是, 要定量地描述孔径分布对性能的影响, 必须选择一个能评价孔径分布的参数。以常用的最可几孔径, 以及物理意义极不明确的平均孔径来评价孔径分布都存在不足之处。因此, 引入一个评价孔径分布的新参数 — 均值孔径 r_p 。

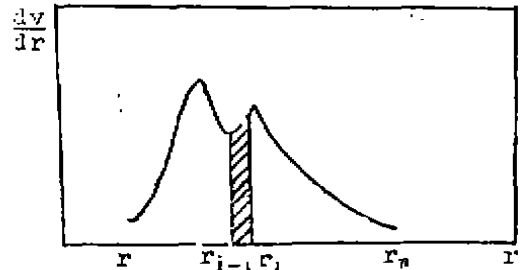


图 3 孔径分布微分曲线

既然孔体积相对于孔径尺寸的分布可以用概率曲线方式表示(如图 2 所示)则孔径 r 可看作是一个随机变量, 那么, 该随机变量的数学期望则可以作为评价孔径分布的一个指标, 称之为均值孔径 r_p 。

可以证明: $f(r) = dv/Vrdr$ 是概率密度函数。

$$\because \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dv}{dr} \cdot dr = V_T \tag{12}$$

$$\text{则} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dv}{V_T dr} \cdot dr = 1 \tag{13}$$

式中 V 为总孔体积。

$$\text{显然} \quad f(r) = dv/V_T dr \geq 0 \tag{14}$$

$$P(r_1 < r \leq r_2) = \int_{r_1}^{r_2} f(r) dr = \frac{V_2 - V_1}{V_T} \tag{15}$$

式中 V_2, V_1 分别为孔径为 r_1 和 r_2 的孔体积。

下面探讨 r_p 的求法, 由于 $f(r)$ 一般不能用解析式表达, 因此, 不能够用积分法求解 r 的数学期望, 即

不能用 $r_p = E(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} r f(r) dr$ 公式求解。

但是, 可以用 r_0, r_1, \dots, r_n 将 r 分成 n 个小格, 则:

$$r_p \approx \sum_{i=1}^n \frac{r_{i-1} + r_i}{2} \cdot \frac{V_i - V_{i-1}}{V_p} \quad (16)$$

(16) 式为求 r_p 的近似计算公式, 实际上, $\frac{r_{i-1} + r_i}{2}$ 为孔径为 r_{i-1} 到 r_i 范围内孔的平均孔径, 则 $\frac{V_i - V_{i-1}}{V_p}$ 为该级孔的分孔隙率。

4 实验方法

4.1 原材料

石灰: 活性 $\text{CaO} = 64\% \sim 66\%$, 消化温度 $70\% \sim 76\% \text{ } ^\circ\text{C}$, 消化速度 $5 \sim 9 \text{ min}$, 细度为 $6400 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

磨细砂: $\text{SiO}_2 = 78.7\%$, 细度为 $5270 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

自然砂: 为重庆嘉陵江特细砂, 其细度模数为 0.63。

4.2 试样制备

按 C/S 为 0.5 和 1.0 分别配制两种灰砂混凝土, 胶结料: 集料为 1:2, 水固比取 0.17。然后采用不同的蒸压制度进行处理, 蒸汽压力分别为 0.8 MPa 和 1.2 MPa, 恒温时间分别为 0 ~ 6 小时。

按 C/S 比分别为 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50 成型试件, 采用的蒸压制度为蒸汽压力 1.0 MPa, 恒温 6 小时。

按 W/S 比分别为 0.14, 0.17, 0.20 制作试件, C/S 比为 0.50, 胶集比为 1:2。蒸压制度为蒸汽压力 1.0 MPa, 恒温 6 小时。

原材料按上述配比混合后, 加水搅拌, 然后将混合料装入试模中, 静置 24 小时后, 装入蒸压釜中按拟定的蒸压制度蒸压。

从测试过力学性能的试件敲碎取一大块, 然后碎成约 3 ~ 5 mm 的小粒。在 70°C 真空干燥 6 小时后测试其孔结构。

4.3 实验设备

中国科学院成都分院有机化学研究所测试室的美国 Micromeritics 公司 Auto9200 型全自动压汞仪。该设备最大压力为 60,000PSi ($\sim 414 \text{ MPa}$), 相应的测孔孔径为 20 Å 至 150 μm 。计算机打印输出, 可以给出 80 个压力点上汞压入体积并换算成相应的孔表面积。

5 试验结果与讨论

5.1 蒸压制度与分数维的关系

表 2 给出了蒸压制度对分数维的影响。

由表 2 可以看出, 当钙硅比为 0.50 时, 无论是采用 0.8 MPa 蒸汽压力还是 1.0 MPa 蒸汽压力, 随着蒸压时间的延长, 分数维值均减小; 而对同一恒温时间, 当蒸汽压力由 0.8 MPa 增至 1.0 MPa 时, 分数维值减小。而且分数维值均大于 3, 说明灰砂混凝土的内表面结构是极其

粗糙和不规则排列的,这些结果显然也符合分数维的物理意义。

当钙硅比为1.0时,蒸汽压力为0.8 MPa时,随着恒温时间的延长,分数维值减小,当蒸汽压力为1.2 MPa时,恒温0小时分数维值小,出现例外,估计为实验有误,恒温由4小时增至6小时,分数维值减小。

均值孔径 r , 也有大致相似的规律,即恒温时间越长,均值孔径 r , 越小。

由分数维值的物理意义的讨论可知,分数维 D 越大,意味着孔空间占有空间的能力越强,对于 $r < 100 \text{ \AA}$ 的孔,主要与化学过程有关,对于灰砂混凝土,主要是凝胶毛细孔及晶粒间孔。随着蒸压压力提高和恒温时间的延长,水化硅酸钙凝胶向晶体转化,结晶较差的水化硅酸钙向结晶良好的水化硅酸钙转化,因而导致分数维值的降低。

表2 蒸压制度与分数维和均值孔径的关系

试件编号	蒸气压力 (MPa)	恒温时间 (h)	分数维数 (D)	均值孔径 (A)
A1	0.8	4	3.7612	112
A2	0.8	6	3.5867	109
A3	0.8	8	3.1617	110
A4	1.2	0	3.4839	13.4
A5	1.2	4	3.1360	13.0
A6	1.2	6	3.0857	112
B1	0.8	4	3.3350	129
B2	0.8	6	3.2890	124
B3	0.8	8	2.7879	132
B4	1.2	0	2.0488	212
B5	1.2	4	3.1667	127
B6	1.2	6	2.6667	137

5.2 钙硅比对灰砂混凝土微孔分数维的影响

表3给出了采用不同 C/S 比时,分数维和均值孔径的实验结果。

表3 钙硅比分数维和均值孔径的关系

试件编号	钙硅比 C/S	分数维数 D	均值孔径 $r_s(\text{A})$
C8	0.25	4.0320	119
A8	0.50	3.8350	106
D8	0.75	3.5876	104
B8	1.00	3.8182	120
E8	1.25	3.8095	111
F8	1.50	3.8421	138

由表3可以看出,当钙硅比由0.25增至0.75时分数维减小;当钙硅比进一步由0.75增至1.50,分数维反而增大。均值孔径也有类似的规律。

从孔结构的角度而言,存在着最佳钙硅比0.75,此时,分数维值和均值孔径均为最小。因为钙硅比过小,大量的砂缺少 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与之结合,因而孔结构较差;而钙硅比过大,则会出现

大量的游离氢氧化钙,因而孔结构也较差。只有当砂中的 SiO_2 和石灰中的 CaO 在水热处理过程中以合适的比例进行化学反应,生成结晶良好的水化硅酸钙晶体以及部分凝胶体,才能使其孔结构良好。

5.3 水固比与分数维及均值孔径的关系

表4给出了不同水固比对分数维和均值孔径的影响的实验结果。

表4 水固比与分数维及均值孔径的关系

试件编号	钙硅比 C/S	分数维数 D	均值孔径 $r_p(\text{Å})$
G8	0.14	3.3681	93
A8	0.17	3.8350	104
H8	0.20	3.9248	142

水固比越大,分数数值越大,均值孔径越大。这一实验结果是显然的,也与别的研究者^[2]关于水灰比对硬化水泥浆体的分数维研究结果一致。水在灰砂混凝土中,与在水泥混凝土中一样,也起重要作用,水越多,在蒸压过程中,由于水蒸发而留下的孔越多,孔结构变得越差。

5.4 讨 论

灰砂混凝土的微孔结构是典型的分数维体,这一点已被实验结果所证明。作为一个表征粗糙表面结构的物理量,分数维可以用来表征灰砂混凝土微孔结构的变化。微孔的分数维可以用压汞法简便地求得,但值得注意的是,压汞测孔往往对孔的形状作了简化,这显然与实际情况有差别,但从统计的角度看,这种测试方法仍然具有可靠性。因此,用此方法求得的分数维值虽然不是“精确”的,“绝对”的微孔分数维,但从统计角度看,仍具有相对的重要意义。它使定量描述微孔结构成为可能。但它受仪器条件的限制,仅能反映特定结构层次的微孔结构,如灰砂混凝土为 $30 \sim 100 \text{Å}$,水泥浆体 $30 \sim 300 \text{Å}$ 。

均值孔径则从统计学的角度提出了一个描述孔分布的参数,它表现了各级孔的权重影响,其物理意义也比较明确。

目前,本文提出的两个参数仅能从定性的角度联系与性能的关系,如何使之与性能建立定量的关系,还需进一步研究。

6 结 论

- 6.1 灰砂混凝土是微孔结构($r < 100 \text{Å}$)是典型的分数维体,可以用压汞法测孔方法测定其分数维。其计算方法应为小于某一临界孔径 r 的孔体积的对数与相应的测孔孔径对数值的线性回归斜率负值,即 $\text{Lg}(V-V_{rc}) \sim \text{Lgr}$ 回归直线的斜率负值。
- 6.2 本文从概率论的观点提出了一个评价孔径分布的新参数,均值孔径 r_p 。均值孔径能在某种程度上评价孔径分布,均值孔径越大,孔结构越差。
- 6.3 试验结果表明,对于灰砂凝土,随着蒸汽压力增大和恒温时间延长,分数维降低;水固比增大,分数维增大;钙硅比过大或过小都会引起分数维值增大。
- 6.4 分数维、均值孔径与灰砂混凝土性能的定量关系,尚需进一步研究。

在试验过程中,白光老师作了许多有益的工作,在此表示致谢。

参 考 文 献

- 1 B. B. Mandelbrot. *Fractals, Form, Chance and Demension*. 1975
- 2 D. R. Winslow. The Fractal Nature of the Surface of Cement Paste. *C. C. R.* V1, 15, No. 5, pp. 817~824
- 3 王建国. 水泥硬化体孔结构的分数维及临界渗流理论分析. 同济大学博士论文, 1987年7月

(编辑:姚国安)

A PRELIMINARY STUDY ON THE FRACTAL DEMENSIONS OF LIME SAND CONCRETE

Wu Lixian Yang Junfeng Peng Xiaoqin
(Chongqing Institute of Architecture and Engineering)

Chen Lu
(Chengdu Research Institute of Building Materials)

ABSTRACT Fractal geometry is a branch of applied mathematics in 1975, and it is used to describe the surface character of irregular bodies. This paper applies fractal dimension to study the micropores structures of lime sand concrete, and concludes that it can be used to describe the micropores. Their radii are less than 100 \AA . The fractal dimensions of lime sand concrete are measured by MIP (mean indicated pressure) technique. The results have shown that the stronger the autoclaving schedules, the less the fractal dimensions of lime sand concrete; the larger the water solid ratio (W/S), the larger the fractal dimensions, and the calcium silicate ratio (C/S) has the effect on the fractal dimensions of lime sand concrete. A pore structure parameter, mean pore radius is also proposed.

KEY WORDS fractal dimension, lime sand concrete, pore structure, mean pore radius