

粉煤灰水泥浆体的分形结构研究

蒋林华

朱卫华

(河海大学土木工程学院 南京 210098)

(河海大学数学物理系 南京 210098)

夏颂佑

(河海大学水利水电工程学院 南京 210098)

摘 要 简要介绍了用 X 射线小角散射分析技术测定多孔固体材料中气孔-固体界面分形维数的理论,并将这一理论用于测定粉煤灰水泥浆体的分形结构.实验结果表明,粉煤灰水泥浆体具有面分形结构特征.此外,对分形维数与抗压强度的关系也进行了探讨.

关键词 分形;X 射线小角散射;粉煤灰水泥浆体;抗压强度

中图分类号 TU528.2

分形几何是近年来出现的一门应用数学分支,是定量描述几何形体复杂程度及空间填充能力的一门新兴学科.随着分形理论研究的不断发展,作为当代自然科学重大基本问题之一的“非线性科学和复杂性研究”显示了强大的生命力,使人们对一些久悬不解的基本难题有了新的认识.诸如物理学中确定性描述和概率性描述之间的关系,湍流发生的机制,自然界有序和无序转变的条件等等.从 80 年代中期开始,分形几何就成为材料科学的有力工具,并在金属、陶瓷等材料的研究中得到了广泛应用^[1,2].

混凝土是一种多相、多层次复合材料体系,其宏观行为所呈现的不确定性、不规则性、模糊性、非线性,是其微观结构复杂性的反映.近年来,混凝土孔结构的研究日益受到重视,但主要集中在孔隙率和孔分布的研究上.考虑到人们所惯于采用的简化论分析方法尚不能很好地表征混凝土复杂微观结构的实际,本文采用 X 射线小角散射对粉煤灰水泥浆体进行分形分析,旨在研究粉煤灰水泥浆体中所存在的分形现象,为进一步研究混凝土材料微观结构与宏观性能之间的关系作一些探索性的工作.

1 X 射线小角散射系统

X 射线小角散射系统的示意图如图 1 所示.图中, O 为射线源, t_1, t_2, t_3 为准直狭缝, S 为测试样品, T 为探测器.由 O 发出的 X 射线经狭缝准直后成为一细束照射到样品 S 上,其中一部分经样品散射后沿与入射方向成 2θ 角(称散射角)的方向传播.散射 X 射线的强度由探测器 T 记录的 X 射线光子数确定.一般情况下,散射 X 射线的强度 I 是散射角 2θ 的函数.在 X 射线小角散射分析中,通常以波矢量的大小 k 来代替 2θ , k 与 2θ 的关系为

$$k = 4\pi\sin\theta/\lambda$$

式中: λ ——X 射线本征辐射波长.

在小角散射中, $\theta \approx \sin\theta$, 所以

$$k = 4\pi\theta/\lambda$$

在 X 射线小角散射结构分析中,就是根据散射 X 射线的强度 I 和波矢量大小 k 的关系 $I(k)$ 来分析研究材料微组织结构特征的. Bale 和 Schmidt 首先把 X 射线小角散射的强度分布 $I(k)$ 与多孔固体材料中气孔-固体界面的分形维数 D_s 联系了起来,从而使利用 X 射线小角散射技术分析确定多孔固体材料中气孔-固体界面的分形维数 D_s 成为可能. Bale 和 Schmidt 理论推导的结果为

$$I(k) = \{ \pi N_0 (\Delta \rho)^2 I_e \Gamma(5 - D_s) \sin[\pi(D_s - 1)/2] \} / k^{6 - D_s} \tag{1}$$

式中： N_0 ——常数，其值等于当 $D_s = 2$ 时气孔-固体界面的面积； $(\Delta \rho)$ ——气孔、固体两相的电子密度差； I_e ——单个电子的散射强度； $\Gamma(5 - D_s)$ —— Γ 函数； D_s ——气孔-固体界面的分形维数。

式(1)成立的条件是 (a) $k \gg 1, d \gg 1$ ，其中 d 为材料结构的特征长度，在多孔材料的情况下，可以认为是气孔的尺寸；(b) k 的数值小于原子尺度的材料结构所对应的 k 值。因此，在上述条件下测定 X 射线小角散射的强度分布，便可根据式(1)确定多孔材料中气孔-固体界面的分形维数 D_s 。

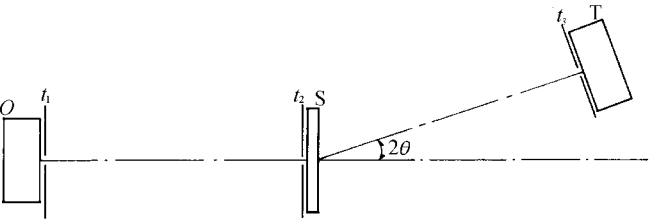


图 1 X 射线小角散射实验装置示意图

Fig.1 Illustration of experimental equipment for SAXS

2 实验条件与方法

2.1 原材料

- a. 水泥，为葛州坝工程局水泥厂生产的 525 # 中热硅酸盐水泥，其物理、化学及力学性能指标列于表 1。
- b. 粉煤灰，为重庆热电厂生产的粉煤灰，其化学成分和物理力学性能列于表 2。
- c. 外加剂，为 SA-1 高效减水剂。

表 1 水泥的物理、化学及力学性能指标

Table 1 Indexes of physical chemical and mechanical properties for cement

矿物成分/%					SO ₃	细度/%	凝结时间/h		安定性
C ₃ A	C ₃ S	MgO	F·CaO	Na ₂ O + 0.658K ₂ O	/%	(80 μm 筛余)	初凝	终凝	
3.27	52.14	2.72	0.56	0.50	2.13	2.0	1.88	2.88	合格
抗折强度/MPa			抗压强度/MPa			水化热/(kJ·kg ⁻¹)			
3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d		
6.3	7.4	8.8	36.8	45.9	59.2	245	261		

表 2 粉煤灰的化学成分及物理力学性能指标

Table 2 Indexes of chemistry compositions and properties of physics and mechanics for fly ash

化学成分/%						物理力学性能指标				
CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	密度 (kg·m ⁻³)	细度/% (45 μm 筛余)	烧失量/%	需水量比/%	90 d 强度比/%
3.69	1.41	13.92	30.08	44.98	0.15	2380	2.30	4.34	95	234

2.2 浆体试样的配制

为研究粉煤灰掺量，特别是高粉煤灰掺量对浆体性能的影响，选定了不掺粉煤灰及粉煤灰掺量为 55% 和 70% 的三组试样，成型时以等稠度(标准稠度)为原则。此外，为研究水胶比对浆体性能的影响，配制了一组水胶比为 0.38，粉煤灰掺量为 55% 的试样(此组试样的稠度大于标准稠度)。粉煤灰水泥浆体的配比详见表 3。浆体试件的尺寸为 4 cm × 4 cm × 4 cm，在标准条件下养护 28 d 后进行抗压强度和 X 射线小角散射试验。

2.3 实验方法

- a. 试样的抗压强度用压力试验机直接测定。
- b. X 射线小角散射：采用日本理学(Rigaku)电机株式会社生产的 D/max-rB 型 X 射线衍射仪，配有理学四狭缝小角测角仪。入射狭缝 0.04 mm，接收狭缝 0.1 mm，CuKα 辐射，功率为 50 kV × 100 mA。数据处理时对空气散射、背底散射等进行了扣除，并

表 3 粉煤灰水泥浆体的配比

Table 3 Ratio of composition for fly ash-cement pastes

试样编号	$F/(C + F)$ /%	水胶比
1	0	0.26
2	55	0.28
3	70	0.30
4	55	0.38

注：F 表示粉煤灰的量，C 表示水泥的量。外加剂掺量为 2.5%，即掺入外加剂的量占胶凝材料重量的 2.5%。

进行了平滑等预处理. 测试、处理、分析过程全编制成程序 ,由计算机完成.

3 结果与讨论

3.1 X 射线小角散射试验结果

未掺粉煤灰浆体(试样编号为 1)的 X 射线小角散射曲线如图 2(a)所示 ,掺粉煤灰浆体(试样编号为 2)的 X 射线小角散射曲线如图 2(b)所示 ,其他编号的掺粉煤灰浆体的 X 射线小角散射曲线与图 2(b)相类似. 定量分析表明 ,粉煤灰水泥浆体的小角散射曲线在较大的角域范围内都能极好地遵从式 (1)所示的关系 ,说明粉煤灰水泥浆体中气孔-固体界面确实具有分形结构的特征.

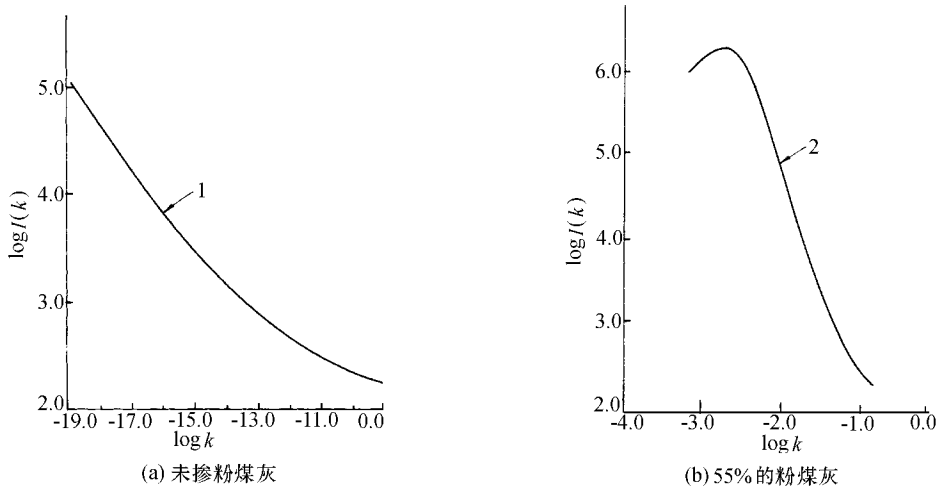


图 2 浆体的 X 射线小角散射曲线
Fig.2 SAXS curves for cement pastes

分形结构的主要参数是分形维数 D_s . 对于多孔固体材料中的气孔-固体界面 ,分形维数 D_s 的数值在 2 ~ 3 之间. D_s 越接近 2 ,界面越光滑 ; D_s 越接近于 3 ,界面越粗糙 ; $D_s = 2$ 和 $D_s = 3$ 则对应于完全光滑和极端粗糙两种极限情况. 本次试验测得的浆体气孔-固体界面分形维数列于表 4. 从表 4 可以看出 ,掺入粉煤灰后 ,浆体的分形维数增大 ,即浆体的气孔-固体界面粗糙程度增加. 此外 ,同种材料(粉煤灰掺量为 55%)的水胶比增大 ,分形维数亦增大. 从表 4 还可以看出 ,分形维数 D_s 的标准差很小 ,说明所得结果的可靠性较好.

3.2 分形维数变化的细观分析

浆体中掺入粉煤灰和水胶比的变化均会引起分形维数的变化. 其主要原因是硅酸盐水泥浆体的水化程度较高 ,浆体结构较均匀且致密. 而浆体中掺入粉煤灰后 ,由于粉煤灰微粒中具有活性的玻璃体和惰性的石英等物质 ,含活性物质的部位会发生水化反应 ,含惰性物质的部位则不发生水化反应 ,微粒中活性和惰性物质的分布又是不规则的 ,所以各部位的水化程度差别很大 ,没有规律. 此外 ,粉煤灰颗粒本身大小不等 ,且水化到 90 d 龄期时仍有大量未水化的颗粒存在 ,所以粉煤灰在浆体中会起集料的作用 ,会与水化产物形成许多界面. 因此 ,粉煤灰水泥浆体中的气孔-固体界面要比硅酸盐水泥浆体复杂得多 ,分形维数自然会增大. 由扫描电镜观察可知 ,增大水

表 4 浆体的界面分形维数
Table 4 Fractal dimensions of interface for cement pastes

试样编号	D_s
1	2.41 ± 0.07
2	2.55 ± 0.03
3	2.89 ± 0.06
4	2.92 ± 0.05

表 5 浆体的抗压强度
Table 5 Compress strengths of cement pastes MPa

试样编号	抗压强度
1	73.0
2	48.1
3	25.5
4	9.4

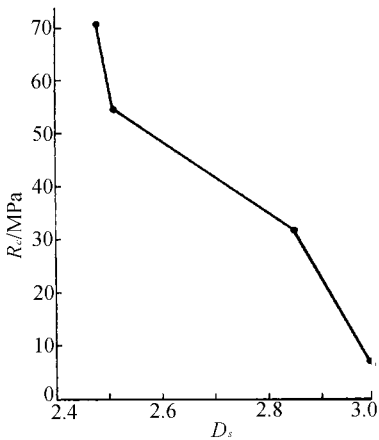


图 3 分形维数 D_s 与抗压强度 R_c 的关系
Fig.3 Relationship between fractal dimension and compress strength

胶比和增加粉煤灰掺量均会使浆体结构变得疏松,使水化产物有较大的生长空间,孔结构变得复杂,引起分形维数增大。因此,降低水胶比,提高浆体的水化程度等措施均能使浆体结构变得致密,从而改善粉煤灰水泥浆体中气孔-固体界面的粗糙程度。

3.3 分形维数与抗压强度的关系

四种试样的 28 d 抗压强度试验结果列于表 5。表 5 的试验结果表明,高掺量粉煤灰水泥浆体的强度比不掺粉煤灰的纯水泥浆体的强度要低得多,水胶比对粉煤灰水泥浆体的强度亦有较大影响。

浆体分形维数与抗压强度的关系示于图 3。从图 3 可以看出,抗压强度随分形维数的增加而降低,分形维数越大,强度越低。而分形维数反映的是气孔-固体界面的粗糙程度,因此浆体的抗压强度与气孔-固体界面的粗糙程度有关,界面越粗糙,抗压强度越低。要提高抗压强度,就要降低浆体气孔-固体界面的粗糙程度,使气孔-固体界面尽量接近于光滑曲面。

4 结 论

- a. 粉煤灰水泥浆体 X 射线小角散射强度分布极好地与式(1)相符。其气孔-固体界面确实具有分形结构的特征。
- b. 掺入粉煤灰后,浆体的分形维数会增大,即浆体的气孔-固体界面的粗糙程度会增加。
- c. 粉煤灰水泥浆体的分形维数与水胶比有关。增大水胶比,分形维数会相应地增大。
- d. 浆体的抗压强度与分形维数有关。分形维数越大,浆体的抗压强度越低。

参 考 文 献

1 Mandelbrot B B. Fractal character of fracture surface of metals. *Nature*, 1984, 308: 721 ~ 722
2 郁可,郑中山,任中京.脆性材料粉碎机理的分形研究. *硅酸盐学报*, 1996, 24(4): 374 ~ 381

Study on Fractal Structure of Fly Ash-Cement Pastes

Jiang Linhua

(College of Civil Engineering, Hohai Univ., Nanjing 210098)

Zhu Weihua

(Dept. of Mathematics and Physics, Hohai Univ., Nanjing 210098)

Xia Songyou

(College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Hohai Univ., Nanjing 210098)

Abstract In this paper a method to determine the fractal dimension of pore-solid interface in porous solid materials by the small angle X-ray scattering (SAXS) is introduced. This method is also used to determine the fractal structure of fly ash-cement pastes. Experimental results show that fly ash-cement pastes have surface fractal structure characteristics. In addition, the relationship between the fractal dimension and compressive strength is approached.

Key words fractal; SAXS; fly ash-cement pastes; compressive strength