

水泥基材料多孔结构的分形特征及模拟

蒋燕伟¹, 奚亚男^{2*}

¹中铁四局集团有限公司, 安徽 合肥

²河海大学力学与材料学院, 江苏 南京

收稿日期: 2022年6月9日; 录用日期: 2022年6月19日; 发布日期: 2022年6月28日

摘要

基于压汞实验探讨了水泥基材料多孔结构可能存在的三种分形模式: 孔隙分形, 孔隙-固相界面分形及固相分形。结果表明, 固相分形是水泥基材料中最有可能存在的分形模式, 且分形维数具有尺度依赖性。其次, 建立了固相分形模型模拟水泥基材料多孔结构的一般方法。

关键词

水泥基材料, 压汞实验, 孔隙分形, 孔隙-固相界面分形, 固相分形

Fractality of Pore Structure in Cement Based Materials

Yanwei Jiang¹, Ya'n'an Xi^{2*}

¹China Railway No. 4 Engineering Group Co., Ltd., Hefei Anhui

²College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing Jiangsu

Received: Jun. 9th, 2022; accepted: Jun. 19th, 2022; published: Jun. 28th, 2022

Abstract

Starting from the common mercury intrusion porosimetry test, the fractality in cement based materials is examined, which might be the pore mass fractal, the pore surface fractal or the solid mass fractal. The results indicate that the MIP test reveals the most probable fractal type being the solid mass fractal, and meanwhile the fractal dimension depends on the scale of interest. Moreover, a general approach of the solid mass fractal model is proposed to simulate pore structure in cement based materials.

*通讯作者。

Keywords

Cement Based Materials, Mercury Intrusion Porosimetry, Pore Mass Fractal, Pore Surface Fractal, Solid Mass Fractal

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

分形结构广泛地存在于天然的或人工的多孔材料当中, 如石灰、土壤、岩石、陶瓷等[1] [2] [3] [4]。基于分形几何, 人们得以采用迭代方法模拟多孔材料的复杂结构[5]。相较普通多孔材料, 水泥基材料具有更为复杂的多孔结构, 其孔隙尺寸通常涵盖从纳米(nm)到微米(μm)数个量级[6]。研究表明, 水泥基材料的多孔结构同样具有分形特征。例如, Lange 等通过背散射电子扫描电镜(Backscattered electron-scanning electron microscope, BSE-SEM)图片分析技术研究孔隙尺度为 0.2~2 μm 范围内的分形特征, 认为硬化水泥浆中存在孔隙表面分形(Pore surface fractal), 也即是孔隙-固相界面分形(Pore-solid interface fractal), 其维数大约为 1.25 且不具有尺度依赖性[7]; Winslow 等通过小角度 X 射线散射技术(Small-angle X-ray scattering, SAXS)研究孔隙尺度为 3~150 nm 范围内的分形特征, 认为硬化水泥浆中可能存在两种不同的分形模式, 即固相分形(Solid mass fractal)和孔隙-固相界面分形, 其维数为 2~3 且具有尺度依赖性[8]; Ji 等通过压汞实验(Mercury intrusion porosimetry, MIP)研究孔隙尺度为 13~34 nm 和 44~5625 nm 范围内的分形特征, 认为硬化水泥浆存在着孔隙分形(Pore mass fractal), 其维数分别为 0.98 和 2.98 且具有尺度依赖性[9]; 同样利用压汞实验, Zeng 等认为硬化水泥浆在孔隙尺度分别为 10~60 nm 和 3.75~5 μm 的范围内存在孔隙-固相界面分形, 其维数为 2.59~2.96 且具有尺度依赖性[10]。

当前人们关于水泥基材料多孔结构分形特征的认识还存在一定的模糊性。具体而言, 一: 水泥基材料的分形模式究竟是属于孔隙分形、孔隙-固相界面分形还是固相分形; 二: 水泥基材料的分形结构是否具有尺度依赖性。如果不能较好的厘清这两点, 对于使用分形几何方法来描述水泥基材料多孔结构的可行性势必受到影响。

2. 实验

如表 1 所示, 三组不同水泥基材料体系用于测试分析, 即普通水泥浆(Portland cement paste, OCP), 矿渣水泥浆(Portland cement-slag paste, BCP), 石灰水泥浆(Portland cement-calcite filler paste, LCP), 其水胶比和龄期一致为 0.45 和 60 天。成型后, 水泥浆试块在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中养护, 温度为 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 。养护后, 水泥浆试块切成小块放入烘箱干燥。压汞实验的结果如图 1 所示, 每条曲线为三次平行测试的平均值。通过 Laplace 方程确定施加压力 P 与孔隙直径 d 的关系如下

$$P = \frac{4\gamma \cos \theta}{d} \quad (1)$$

γ 是水银的表面张力, θ 是水银和孔隙表面的接触角。本文 γ 和 θ 分别取为 0.48 N/m 和 140° [11]。被测试样品的孔隙尺寸分布(Pore size distribution, PSD)采用半对数坐标系, 即 $dV/d \log d$ vs. $\log d$ 。如图 2 所示, 三组水泥浆样品孔隙尺寸大都在 100 nm 以下, 即 $\log d < 2$ 。矿渣水泥浆的孔隙分布集中于 $0.5 < \log d < 1.5$ 。

普通水泥浆和石灰水泥浆的孔隙分布集中于 $1 < \log d < 2$ 。究其原因, 由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液养护的作用, 矿渣水泥浆中矿渣组分的水化反应更为充分, 不但降低了整体孔隙率而且细化了孔隙结构。

Table 1. Mix proportion of cement pastes
表 1. 不同配合比水泥浆样品

| Sample | Mix proportion (%) | | |
|--|--------------------|--------------------|----------------|
| | Portland cement | Blast furnace slag | Calcite filler |
| Portland cement paste (OCP) | 100 | 0 | 0 |
| Portland cement-slag paste (BCP) | 30 | 70 | 0 |
| Portland cement-calcite filler paste (LCP) | 90 | 0 | 10 |

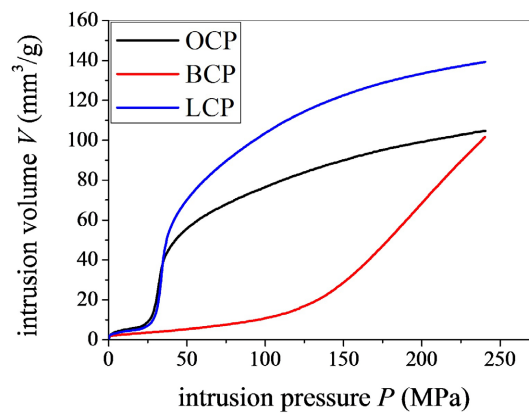


Figure 1. Porosimetric data of cement pastes
图 1. 水泥浆压汞测试曲线

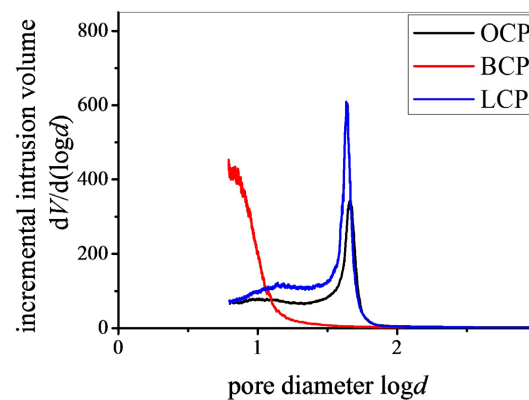


Figure 2. Pore size distribution of cement pastes
图 2. 水泥浆孔隙分布曲线

3. 分形模式

当前主要有三种方法讨论水泥基材料多孔结构的分形特征, 包括 Ji 方法[9], Neimark 方法[12], Usteri 方法[13]。其分别对应三种分形模式, 即孔隙分形, 孔隙-固相界面分形, 固相分形。

Ji 等定义变量 V^* 表示在压汞实验中的反向累计压入量如下

$$V^* = \int_{d_{\min}}^d dV \tag{2}$$

d_{\min} 表示最小孔隙尺寸。如果 V^* 和孔隙尺寸 d 满足式(3), 则属于孔隙分形。

$$V^* \propto d^{3-D_{PM}} \tag{3}$$

D_{PM} 表示相应的孔隙分形维数。

按照 Neimark 方法, 孔隙 - 固相界面面积 S 通过能量守恒原理估计如下

$$S = -\frac{1}{\gamma \cos \theta} \int_0^V PdV \tag{4}$$

对于孔隙 - 固相界面分形来说, 界面面积 S 满足式(5)

$$S \propto d^{2-D_{PS}} \tag{5}$$

D_{PS} 表示相应的孔隙 - 固相界面分形维数。

Usteri 等定义变量 χ 表示在压汞实验中测得的密实度如下

$$\chi = \frac{V_{\text{total}} - V}{V_{\text{total}}} \tag{6}$$

V_{total} 表示孔隙部分和固相部分的总体积。如果 χ 和孔隙尺寸 d 满足式(7), 则属于固相分形。

$$\chi \propto d^{3-D_{SM}} \tag{7}$$

D_{SM} 表示相应的固相分形维数。

首先, 按照 Ji 方法检验硬化水泥浆多孔结构是否属于孔隙分形。如图 3 所示, $\log V^*$ vs. $\log d$ 的线性相关性不够好, 该论断与 Ji 等的结论有一定的偏差[9]。通过仔细对比 Ji 等的实验数据, 发现只有大约 34% 整体孔隙率的孔隙被分形包括, 而有大约 57% 整体孔隙率的孔隙没有被分形包括。因此, 认为硬化水泥浆多孔结构属于孔隙分形是不合理的。

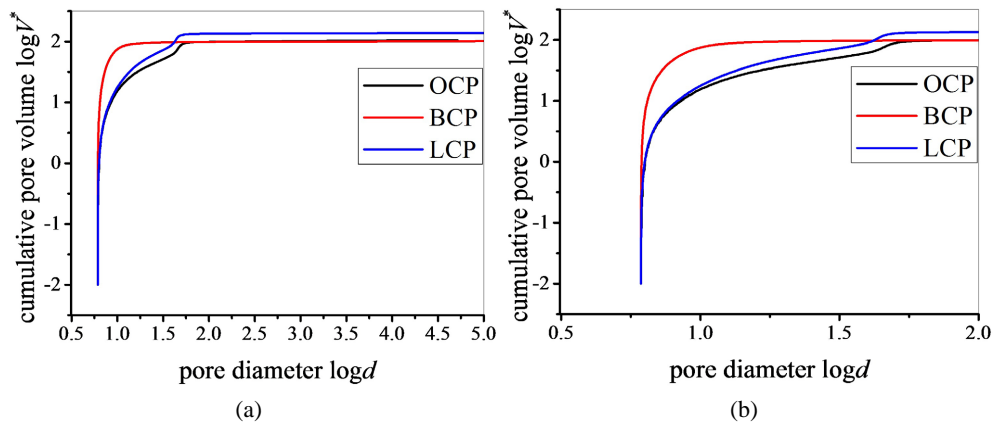


Figure 3. Examining the property of pore mass fractal (a) $0.5 < \log d < 5$; (b) $0.5 < \log d < 2$
 图 3. 水泥浆多孔结构孔隙分形检验(a) $0.5 < \log d < 5$; (b) $0.5 < \log d < 2$

其次, 按照 Neimark 方法检验硬化水泥浆多孔结构是否属于孔隙 - 固相界面分形。如图 4 所示, $\log S$ vs. $\log d$ 的线性相关性随配合比的改变差异较大。对于普通水泥浆和石灰水泥浆, 较容易分辨出三段不同的孔隙尺寸区间。对于矿渣水泥浆, 不能发现独立的孔隙尺寸区间。根据 Zeng 等的观点, 存在三类不同的孔隙区间, 较大的孔隙(毛细孔), 较小的孔隙(凝胶孔)及过渡孔[10]。其中, 较大的孔隙和较小的孔隙

属于孔隙-固相界面分形, 而过渡孔不具有分形特征。类似地, 对当前的 $\log S$ vs. $\log d$ 曲线分区间线性拟合, 结果如表 2 所示。由于矿渣水泥浆不存在明显的过渡孔区间, 相应的线性拟合分别在 $\log d < 1.5$ 和 $\log d > 1.5$ 范围内进行。对应于普通水泥浆, 矿渣水泥浆, 石灰水泥浆, 毛细孔的孔隙率分别为 0.98%、0.78%、0.75%, 因此该部分孔隙不予考虑。对于凝胶孔部分, 如果确认其属于孔隙-固相界面分形, 那么得到的分形维数分别为 2.98、5.78、2.99, 这与分形维数的一般要求相违背, 即 $2 < D_{PS} < 3$ 。因此, 认为硬化水泥浆多孔结构属于孔隙-固相界面分形也是不合理的。

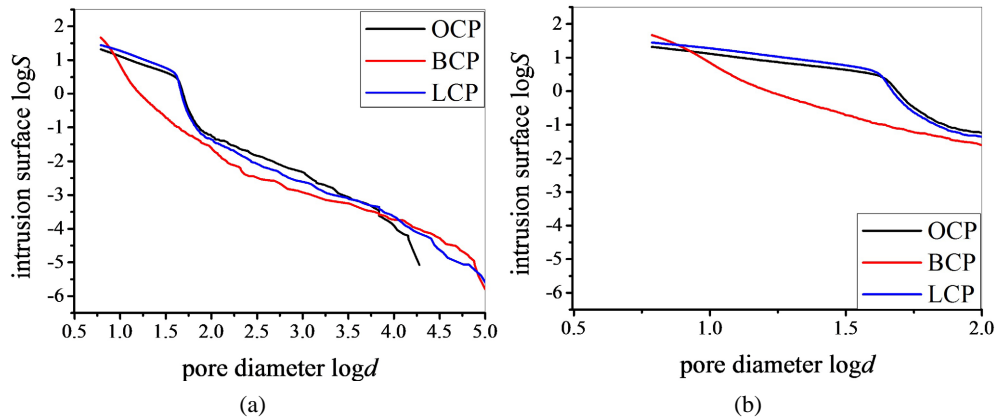


Figure 4. Examining the property of pore surface fractal (a) $0.5 < \log d < 5$; (b) $0.5 < \log d < 2$
图 4. 水泥浆多孔结构孔隙-固相界面分形检验(a) $0.5 < \log d < 5$; (b) $0.5 < \log d < 2$

Table 2. The property of solid mass fractal in different pore ranges
表 2. 水泥浆孔隙-固相界面分形的分区间检验

| Specimen | Porosity (%) | Small (C-S-H inter-granular) pores | Transition pores | Large (capillary) pores |
|----------|--------------|------------------------------------|------------------|-------------------------|
| OCP | 17.94 | Porosity (%): 11.31 | Porosity (%): | Porosity (%): 0.98 |
| | | Slope: -0.98 | 5.65 | Slope: -1.35 |
| | | Range (nm): 6~42 | Range (nm): | Range (nm): >100 |
| | | Acceptance (%): 99 | 42~100 | Acceptance (%): 97 |
| BCP | 16.21 | Porosity (%): 15.42 | None | Porosity (%): 0.78 |
| | | Slope: -3.78 | | Slope: -1.17 |
| | | Pore range (nm): 6~32 | | Range (nm): >32 |
| | | Acceptance (%): 99 | | Acceptance (%): 98 |
| LCP | 22.86 | Porosity (%): 14.64 | Porosity (%): | Porosity (%): 0.75 |
| | | Slope: -0.99 | 7.46 | Slope: -1.22 |
| | | Range (nm): 6~40 | Range (nm): | Range (nm): >100 |
| | | Acceptance (%): 99 | 40~100 | Acceptance (%): 98 |

最后, 按照 Usteri 方法检验硬化水泥浆多孔结构是否属于固相分形。如图 5 所示, $\log \chi$ vs. $\log d$ 的线性相关性随配合比的改变存在一定的差异。对于普通水泥浆和石灰水泥浆, 较容易分辨出两段不同的孔隙区间, 小孔隙区间 1 (Region 1) 和大孔隙区间 2 (Region 2)。对于矿渣水泥浆, 则找不到明显的区间 2。通过分区间线性拟合 $\log \chi$ vs. $\log d$ 的斜率, 结果如表 3 所示。如果确认水泥浆多孔结构属于固相分形, 分

形维数为普通水泥浆: $3 - 0.06 = 2.94$ (区间 1), $3 - 0.22 = 2.78$ (区间 2); 矿渣水泥浆: $3 - 0.21 = 2.79$; 石灰水泥浆: $3 - 0.09 = 2.91$ (区间 1), $3 - 0.31 = 2.69$ (区间 2)。不难发现, 所有的分形维数都满足一般要求 $2 < D_{SM} < 3$ 。与此同时, 绝大部分的孔隙率都由分形包括, 即普通水泥浆: $(11.31 + 4.74)/17.94 \approx 90\%$; 矿渣水泥浆: $14.61/16.21 \approx 90\%$; 石灰水泥浆: $(14.64 + 6.54)/22.86 \approx 93\%$ 。由此认为, 硬化水泥浆多孔结构属于固相分形, 且具有尺度依赖性, 即不同的孔隙尺寸区间具有不同的固相分形维数。

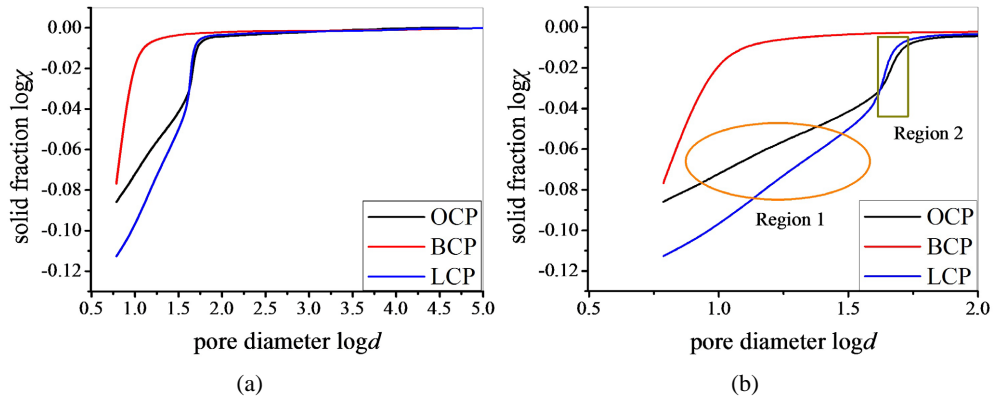


Figure 5. Examining the property of solid mass fractal (a) $0.5 < \log d < 5$; (b) $0.5 < \log d < 2$
图 5. 水泥浆多孔结构固相分形检验(a) $0.5 < \log d < 5$; (b) $0.5 < \log d < 2$

Table 3. The property of solid mass fractal in different pore ranges

表 3. 水泥浆固相分形的分区间检验

| Specimen | Porosity (%) | Region 1 | Region 2 |
|----------|--------------|-----------------------|--------------------|
| OCP | 17.94 | Porosity (%): 11.31 | Porosity (%): 4.74 |
| | | Slope: 0.06 | Slope: 0.22 |
| | | Range (nm): 6~42 | Range (nm): 42~51 |
| | | Acceptance (%): 99 | Acceptance (%): 97 |
| BCP | 16.21 | Porosity (%): 14.61 | None |
| | | Slope: 0.21 | |
| | | Pore range (nm): 6~15 | |
| LCP | 22.86 | Porosity (%): 14.64 | Porosity (%): 6.54 |
| | | Slope: 0.09 | Slope: 0.31 |
| | | Range (nm): 6~40 | Range (nm): 40~51 |
| | | Acceptance (%): 99 | Acceptance (%): 96 |

4. 分形模型

如图 6 所示, 固相分形通过迭代的一般方法来构造, 包含孔隙相和迭代相[14] [15] [16] [17] [18]。具体而言, 先在 E 维空间中定义边长为 L 的空白区域, 该区域进一步分成 $N = n^E$ 的小空白区域, 正整数 n 表示每个维度上的小空白区域数目。基本迭代结构由变量 w 和 b 所决定, 即每次迭代过程迭代相所占的比例和数目, 满足关系 $b = wN$ 。迭代过程作用于迭代相。随着迭代步骤的进行, 孔隙相逐渐增多, 迭代

相逐渐减少。连续迭代过程所构造的多孔结构性质如下所述。

第一步: 尺寸为 $a_1 = L/n$ 的迭代相和孔隙相数目分别为 wN 和 $(1-w)N$ 。

第二步: 尺寸为 $a_2 = L/n^2$ 的迭代相和孔隙相数目分别为 $(wN)^2$ 和 $(1-w)wN^2$ 。

第 i 步: 尺寸为 $a_i = L/n^i$ 的迭代相和孔隙相数目分别为 $(wN)^i$ 和 $(1-w)N^i w^{(i-1)}$ 。

根据式(6)的定义, 经过 i 次迭代步骤之后, 多孔结构的密实度为 $\chi_i = w^i$ 。如果定义常数 $D = \log(Nw)/\log(n)$, 再代入关系式 $a_i = L/n^i$ 和 $N = n^E$, 那么多孔结构的密实度 χ_i 满足

$$\chi_i = \left(\frac{a_i}{L} \right)^{E-D} \quad (8)$$

按照式(7)的定义, 式(8)表示的是迭代过程所构造的多孔结构属于 E 维空间的固相分形, 且其分形维数为 D 。

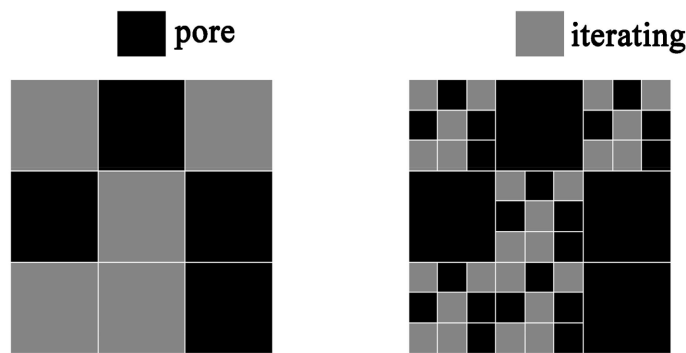


Figure 6. Schematic illustration of the solid mass fractal model with $E = 2$, $n = 3$, and $b = 5$

图 6. 固相分形构造的一般迭代方法示意图, $n = 3$, $E = 2$, $b = 5$

5. 案例分析

配制三组不同水灰比(0.4, 0.5, 0.6)的普通硬化水泥浆, 其龄期一致为 28 天。成型后, 水泥浆试块放置在 $95\% \pm 10\%$ 相对湿度, $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 温度的环境中。养护后, 水泥浆试块切成小块放入烘箱干燥再进行压汞测试, 结果如图 7 所示。类似地, 首先将密实度与孔隙尺寸在对数坐标系 $\log\chi$ vs. $\log d$ 画出。如图 8 所示, 基于线性相关性, 将 $\log\chi$ vs. $\log d$ 分为两个区间, 即小孔隙区间和大孔隙区间。定义 d_{upp} 和 d_{low} 分别为孔隙尺寸的上限和下限, d_{thr} 为临界孔隙尺寸。由图 8 可知, $d_{low} = 0.004 \mu\text{m}$, $d_{thr} = 0.1 \mu\text{m}$, $d_{upp} = 2 \mu\text{m}$ 。换言之, 小孔隙区间为 $d_{thr} \sim d_{low}$, 即 $0.1 \sim 0.004 \mu\text{m}$; 大孔隙区间为 $d_{upp} \sim d_{thr}$, 即 $2 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 。小孔隙区间对应凝胶孔, 大孔隙区间对应毛细孔。通过分区间线性拟合, 计算出相应的斜率值(k_{up} , k_{low})。对于 $E=3$ 维空间, 大孔隙区间和小孔隙区间的固相分形维数(D_{upp} , D_{low})满足 $D_{upp} = 3 - k_{up}$, $D_{low} = 3 - k_{low}$ 。计算结果如表 4 所示, 其中(f_{upp} , f_{low})表示大孔隙区间和小孔隙区间相应的孔隙率。

根据固相分形模型, 硬化水泥浆的多孔结构模拟分为两部分。对于大孔隙区间 $d_{upp} \sim d_{thr}$, 分形模型中的参数 i , n 由 i_{upp} , n_{upp} 代替, 满足 $i_{upp} = \log(d_{upp}/d_{thr})/\log(n_{upp})$ 及 $n_{upp} \geq 2$, $i_{upp} \geq 2$, $n_{upp} \cdot D_{upp} \geq 1$ 。文中符号 \wedge 表示幂运算。迭代相所占的比例和数目通过 $\log(w_{upp}) = (D_{upp} - 3) \cdot \log(n_{upp})$, $b_{upp} = w_{upp} \cdot (n_{upp})^3$ 得到。本征孔隙率 $f_{upp}^* = 1 - [b_{upp}/(n_{upp})^3] \cdot i_{upp}$ 。对于小孔隙区间 $d_{thr} \sim d_{low}$, 分形模型中的参数 i , n 由 i_{low} , n_{low} 代替, 满足 $i_{low} = \log(d_{thr}/d_{low})/\log(n_{low})$ 及 $n_{low} \geq 2$, $i_{low} \geq 2$, $n_{low} \cdot D_{low} \geq 1$ 。迭代相所占的比例和数目通过 $\log(w_{low}) = (D_{low} - 3) \cdot \log(n_{low})$, $b_{low} = w_{low} \cdot (n_{low})^3$ 得到。本征孔隙率 $f_{low}^* = 1 - [b_{low}/(n_{low})^3] \cdot i_{low}$ 。

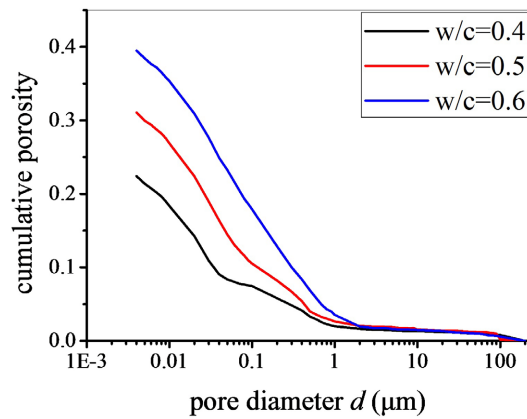


Figure 7. MIP test data of ordinary cement pastes with varying w/c ratios

图 7. 不同水灰比普通硬化水泥浆压汞测试曲线

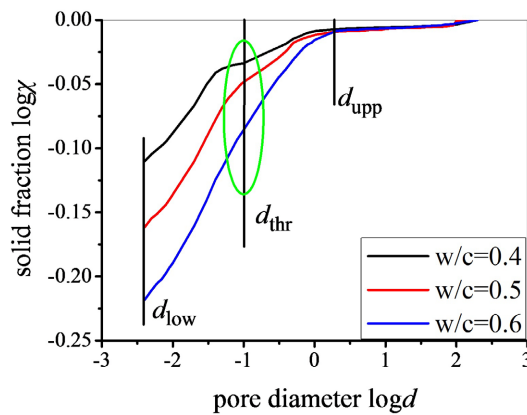


Figure 8. The property of solid mass fractal for ordinary cement pastes with varying w/c ratios

图 8. 不同水灰比普通硬化水泥浆固相分形检验

Table 4. Structural parameters of ordinary cement pastes with varying w/c ratios

表 4. 不同水灰比普通水泥浆多孔结构参数

| w/c | D_{low} | f_{low} | D_{upp} | f_{upp} |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.4 | 2.9393 | 0.1497 | 2.9794 | 0.0746 |
| 0.5 | 2.9089 | 0.1769 | 2.9701 | 0.1052 |
| 0.6 | 2.9008 | 0.2161 | 2.9467 | 0.1789 |

硬化水泥浆多孔结构的固相分形模拟按照孔隙尺寸从大到小进行。首先经过 i_{upp} 次迭代生成大孔隙结构, 此时迭代相的尺寸, 数目分别为 $d_{thr}, (b_{upp}) \cdot \wedge i_{upp}$ 。然后经过 i_{low} 次迭代生成小孔隙结构。在此过程中, 并不是所有尺寸为 d_{thr} 的迭代相继续进行迭代过程。定义尺寸为 d_{thr} 的迭代相继续进行迭代过程的比例为 γ ($\gamma \leq 1$), 该部分为凝胶相。另外比例为 $(1 - \gamma)$ 的迭代相不再继续进行迭代过程, 该部分为固相。按照这种方法, 最终构造的多孔结构孔隙率表示为 $f = f_{upp}^* + f_{low}^* \cdot \gamma (w_{upp}) \cdot \wedge i_{upp}$ 。同时, 孔隙尺寸分布满足

$$\text{如果 } d > d_{thr}, d = d_{upp} / ((n_{upp}) \cdot \wedge j), f(\geq d) = 1 - w_{upp} \cdot \wedge j, j = 1, \dots, i_{upp};$$

如果 $d \leq d_{thr}$, $d = d_{thr} / (n_{low} \cdot \wedge j)$, $f(\geq d) = (1 - w_{upp} \cdot \wedge i_{upp}) + (1 - w_{low} \cdot \wedge j) \cdot \gamma \cdot (w_{upp} \cdot \wedge i_{upp})$, $j = 1, \dots, i_{low}$ 。

按照上述方法计算出当前不同水灰比普通硬化水泥浆固相分形模拟的相关参数, 如表 5 所示。固相分形模拟的普通硬化水泥浆多孔结构如图 9~11 所示。其中, 迭代相, 孔隙相及固相成分在给定结构参数的前提下在模拟空间随机分布。众所周知, 压汞实验提供的是压入量与施压力之间的关系。利用本文提出的固相分形模型, 可实现对水泥浆多孔结构的三维直观展示。另外, 结合模拟得到的三维多孔结构与有限元、格子玻尔兹曼方法等数值算法可进一步探讨水泥浆的基本物理、力学性质。图 12 所示为固相分形模拟的孔隙尺寸分布与压汞实验测试的比较, 二者符合较好。

Table 5. Parameters of solid mass fractal model of ordinary cement pastes with varying w/c ratios

表 5. 不同水灰比普通水泥浆固相分形模拟参数

| w/c | b_{low} | n_{low} | i_{low} | γ | b_{upp} | n_{upp} | i_{upp} |
|-----|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.4 | 25 | | | 0.7115 | 62 | | |
| 0.5 | 24 | 3 | 3 | 0.8123 | 62 | 4 | 3 |
| 0.6 | 24 | | | 0.8928 | 60 | | |

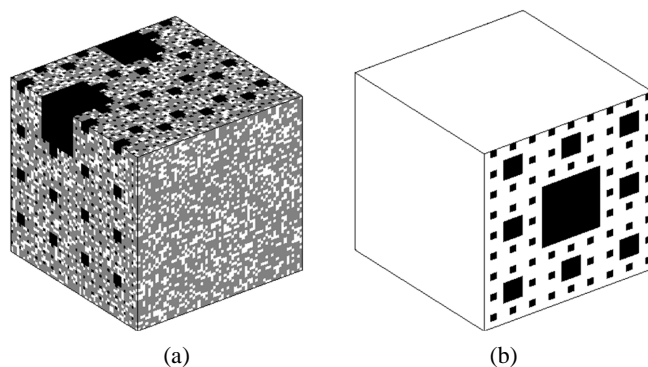


Figure 9. Modeled pore structure of ordinary cement paste with w/c of 0.4 and curing age of 28 d (a) capillary pores; (b) C-S-H gel pores, where white denotes solid component

图 9. 水灰比为 0.4 养护 28 天的普通水泥浆固相分形结构(a) 毛细孔; (b) 凝胶孔, 白色代表固相

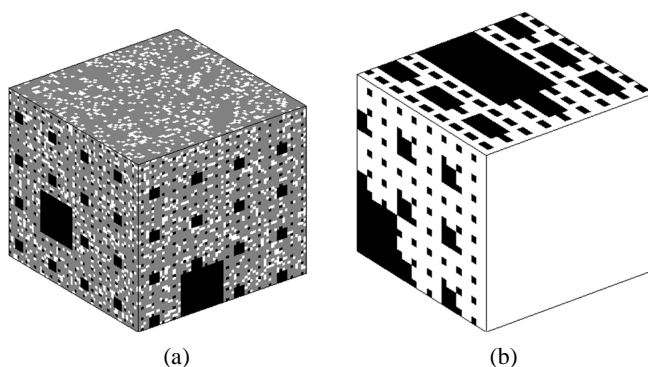


Figure 10. Modeled pore structure of ordinary cement paste with w/c of 0.5 and curing age of 28 d (a) capillary pores; (b) C-S-H gel pores, where white denotes solid component

图 10. 水灰比为 0.5 养护 28 天的普通水泥浆固相分形结构(a) 毛细孔; (b) 凝胶孔, 白色代表固相

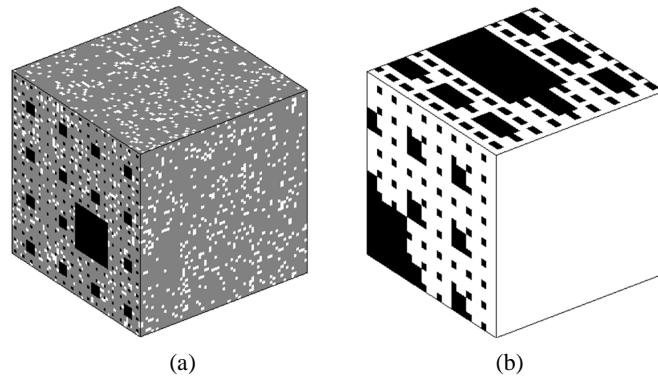


Figure 11. Modeled pore structure of ordinary cement paste with w/c of 0.6 and curing age of 28 d (a) capillary pores; (b) C-S-H gel pores, where white denotes solid component

图 11. 水灰比为 0.6 养护 28 天的普通水泥浆固相分形结构(a) 毛细孔; (b) 凝胶孔, 白色代表固相

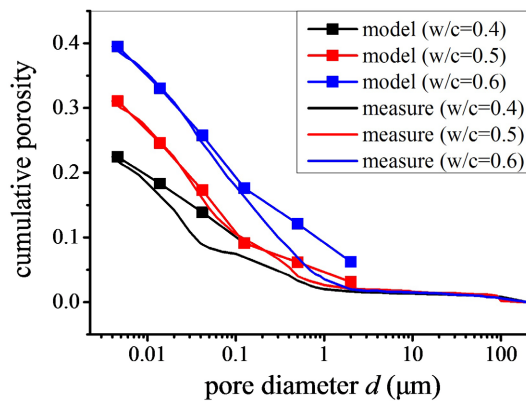


Figure 12. Comparison of pore size distribution between measure and model

图 12. 孔隙尺寸分布实验与模拟对比

6. 结论

本文基于压汞实验探讨了水泥基材料多孔结构的分形特征, 获得主要结论如下:

- 1) 水泥基材料多孔结构具有固相分形特征, 且具有尺度依赖性。
- 2) 基于固相分形的一般构造方法, 硬化水泥浆多孔结构的模拟按照孔隙尺寸从大(毛细孔)到小(凝胶孔)逐级进行。

致 谢

本文研究工作受到苏州轨道交通 6 号线土建 01 标科研配套资金的资助。

参考文献

- [1] Arandigoyen, M., Perez Bernal, J.L., Bello Lopez, M.A., *et al.* (2005) Lime-Pastes with Different Kneading Water: Pore Structure and Capillary Porosity. *Applied Surface Science*, **252**, 1449-1459. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.145>
- [2] Gimenez, D., Perfect, E., Rawls, W.J., *et al.* (1997) Fractal Models for Predicting Soil Hydraulic Properties: A Review. *Engineering Geology*, **48**, 161-183. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(97\)00038-0](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(97)00038-0)

-
- [3] Perez Bernal, J.L. and Bello, M.A. (2001) Fractal Geometry and Mercury Porosimetry. Comparison and Application of Proposed Models on Building Stones. *Applied Surface Science*, **185**, 99-107. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00649-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00649-3)
- [4] Atzeni, C., Pia, G. and Sanna, U. (2008) Fractal Modelling of Medium-High Porosity SiC Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2809-2814. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.039>
- [5] Mandelbrot, B.B. (1983) *The Fractal Geometry of Nature*. WH Freeman, New York. <https://doi.org/10.1119/1.13295>
- [6] Jennings, H.M., Bullard, J.W., Thomas, J.J., *et al.* (2008) Characterization and Modeling of Pores and Surfaces in Cement Paste: Correlations to Processing and Properties. *Journal of Advanced Concrete Technology*, **6**, 5-29. <https://doi.org/10.3151/jact.6.5>
- [7] Lange, D.A., Jennings, H.M. and Shah, S.P. (1994) Image Analysis Techniques for Characterization of Pore Structure of Cement-Based Materials. *Cement and Concrete Research*, **24**, 841-853. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90004-3)
- [8] Winslow, D.N., Bukowski, J.M. and Young, J.F. (1995) The Fractal Arrangement of Hydrated Cement Paste. *Cement and Concrete Research*, **25**, 147-156. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)00122-F](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)00122-F)
- [9] Ji, X., Chan, S.Y.N. and Feng, N. (1997) Fractal Model for Simulating the Space-Filling Process of Cement Hydrates and Fractal Dimensions of Pore Structure of Cement-Based Materials. *Cement and Concrete Research*, **27**, 1691-1699. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00157-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00157-9)
- [10] Zeng, Q., Li, K.F., Chong, T.F., *et al.* (2010) Surface Fractal Analysis of Pore Structure of High-Volume Fly-Ash Cement Pastes. *Applied Surface Science*, **257**, 762-768. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.061>
- [11] Chen, H., Wyrzykowski, M., Scrivener, K., *et al.* (2013) Prediction of Self-Desiccation in Low Water-to-Cement Ratio Pastes Based on Pore Structure Evolution. *Cement and Concrete Research*, **49**, 38-47. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.013>
- [12] Neimark, A.V. (1992) A New Approach to the Determination of the Surface Fractal Dimension of Porous Solids. *Physica A*, **191**, 258-262. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(92\)90536-Y](https://doi.org/10.1016/0378-4371(92)90536-Y)
- [13] Usteri, M., Bonny, J.D. and Leuenberger, H. (1990) Fractal Dimension of Porous Solid Dosage Forms. *Pharmaceutica Acta Helveticae*, **65**, 55-61.
- [14] Ridi, F., Fratini, E. and Baglioni, P. (2013) Fractal Structure Evolution during Cement Hydration by Differential Scanning Calorimetry: Effect of Organic Additives. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 25478-25487. <https://doi.org/10.1021/jp406268p>
- [15] Gao, Y., Wu, K. and Jiang, J.Y. (2016) Examination and Modeling of Fractality for Pore-Solid Structure in Cement Paste: Starting from the Mercury Intrusion Porosimetry Test. *Construction and Building Materials*, **124**, 237-243. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.107>
- [16] Tang, S.W., He, Z., Cai, X.H., *et al.* (2017) Volume and Surface Fractal Dimensions of Pore Structure by NAD and LT-DSC in Calcium Sulfoaluminate Cement Paste. *Construction and Building Materials*, **143**, 395-418. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.140>
- [17] Zhang, L. and Zhou, J. (2020) Fractal Characteristics of Pore Structure of Hardened Cement Paste Prepared by Pressurized Compact Molding. *Construction and Building Materials*, **259**, Article ID: 119856. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119856>
- [18] Gao, Y., Wu, K., Rong, Z.D., *et al.* (2021) A Hybrid Analytical-Numerical Algorithm Based General Modeling Framework of Molecular Diffusivity in Cement Paste. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **180**, Article ID: 121774. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121774>