复合材料学报 第23卷 第2期 4月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 2 April 2006

文章编号: 1000-3851(2006)02-0133-10

水泥基复合材料界面过渡区体积分数的定量计算

陈惠苏*[1,2], 孙 伟[1], STROEVEN Piet[2]
(1. 东南大学 材料科学与工程系, 南京 210096; 2. Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Delft University of Technology, P.O.Box 5048, 2600GA Delft, The Netherlands)

摘 要: 借助邻近函数公式, 给出了水泥基复合材料集料与浆体间界面过渡区体积分数的定量计算公式, 并采用随机点采样方法验证采用该定量公式计算水泥基复合材料界面过渡区体积分数的可行性。在此基础上, 预测了由符合 Fuller 分布的集料制备的混凝土中界面过渡区体积分数随集料体积分数和集料粒径范围的变化曲线。讨论了界面厚度变化、集料体积分数变化以及集料粒径分布变化对界面过渡区体积分数影响的差别, 并给出了衡量界面过渡区重叠程度的定性和定量方法。结果表明: 在常规集料体积分数下, 三者中对界面过渡区体积分数以及界面过渡区重叠程度影响的主次顺序均为: 界面过渡区厚度变化带来的影响 > 集料体积分数变化带来的影响 > 集料细度变化带来的影响。

关键词: 界面过渡区; 体积分数; 最邻近表面分布函数; Fuller 分布; 粒径分布; 混凝土
中图分类号: TU528.01 **文献标识码**: A

Quantitative solution of volume fraction of interface in cementitious composites

CHEN Huisu*[1,2], SUN Wei[1], STROEVEN Piet[2]
(1. Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;
2. Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Delft University of Technology, P.O.Box 5048, 2600GA Delft, The Netherlands)

Abstract: By virtue of the nearest surface function formula, this contribution gives a quantitative formula to calculate the volume fraction of interface in concrete. A random point sampling approach was used to verify the feasibility of the aforementioned formula. In addition, for the concrete in which the aggregate follows the Fuller distribution function, this formula was employed to elucidate the variation of the ITZ volume fraction with the aggregate volume fraction at various ITZ thicknesses. The analytical formulas were further derived to illuminate the different effects on volume fraction of ITZ among ITZ thickness, volume fraction of aggregate, and particle size distribution of aggregate. Both qualitative and quantitative approaches were put forward to evaluate the overlapping degree between neighboring ITZs. The results indicate that for the concrete with common-used range of aggregate volume fraction, the influencing order of these three factors on the ITZ volume fraction as well as on the overlapping degree of neighboring ITZs is: ITZ thickness > volume fraction of aggregate > fineness of aggregate.

Keywords: interfacial transition zone; volume fraction; nearest-surface distribution functions; Fuller distribution; particle size distribution; concrete

众所周知, 水泥基复合材料集料与浆体之间的界面过渡区孔隙率以及孔结构的连通性远高于基体部分[1], 这样与基体部分相比, 界面过渡区具有低强度、低弹性模量和高渗透性等特点, 从而导致混凝土材料的宏观性能(如强度、弹性模量、氯离子扩散系数)在很大程度上与界面过渡区的几何和物理性能有关[2~4]。但是到底界面过渡区对材料的性能贡献有多大呢? 这只有在获得了界面过渡区的梯度结构以及界面过渡区的体积分数以后才能在一定程度上明确界面过渡区对材料宏观性能的贡

收稿日期: 2005-04-18; **收修改稿日期**: 2005-08-09
基金项目: 国家自然科学基金重点项目(59938170); 中荷国际合作项目"Modern concrete composites"
通讯作者: 陈惠苏, 博士, 研究方向: 水泥基复合材料微观结构与性能的数值模拟 E-mail: chenhuisu@hotmail.com or c.huisu@citg.tudelft.nl

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

献[5~7]。然而，计算界面过渡区体积分数并不是一件容易的事情。因为实际混凝土中集料的体积分数高达 60 %～80 %[8]，砂浆中细集料的体积分数也在 40 %～70 %之间[9]，而邻近集料表面最近间距的模拟结果[9,10]和理论计算结果[11]表明：实际混凝土中的邻近集料表面最近间距主要分布在 0.1～200 μm 之间，这样邻近集料间的 ITZ 存在很高的重叠可能性。这种重叠给直接计算界面过渡区的体积分数造成了困难。因而，有研究人员[12,13]采用构造模型混凝土结构，然后根据界面厚度值采用随机点采样的方式计算界面过渡区的体积分数。但这种方法比较耗时，如果能够直接获得计算界面过渡区体积分数的解析解，则更具通用性。Torquato 及其合作者[14,15]在物理学领域中提出的最邻近表面分布函数为定量求解混凝土中界面过渡区体积分数提供了可能。本文中将借助 Torquato 的最邻近表面分数函数，给出计算界面过渡区体积分数的定量公式。

Torquato 等[14~16]推导出的多尺度粒子分散体系的最邻近表面分布函数源于 n 点概率函数理论（Generalized n-point probability function，又称 n 点相关函数（n-point correlation function）），$S_n(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, L, \vec{x}_n)$。$n$ 点概率函数先由 Frisch 引入[17]，它的基本思想是对位于复合材料体系中的 n 个点，点 $\vec{x}_1$ 位于第 1 相、点 $\vec{x}_2$ 位于第 2 相、……点 $\vec{x}_i$ 位于第 i 相、……、点 $\vec{x}_n$ 位于第 n 相的联合概率，这 n 个相可以是完全相同的相，也可以是完全不同的相。n 点概率函数的数学表达式见式(1)。

提出 n 点概率函数的目的是为了获得更多的微观结构信息，从而实现定量表达材料微观结构与宏观性能之间关系的目的[17,18]。n 点概率函数的数学定义非常简单，其基本思想也非常有用，但如何获得 2 点以及 2 点以上 n 点概率函数的解析解却是一个统计物理学领域里的热点和难点问题。所以，目前在各相关学科领域中用得最多的也是 2 点概率函数。根据上述 n 点概率函数的定义，2 点概率函数可以表达为

$$S_2(r) = S_2(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) = P[I(\vec{x}_1) = \varepsilon_1 \text{ and } I(\vec{x}_2) = \varepsilon_1] \quad (2)$$

因而，2 点概率函数分布曲线的横坐标就是两点之间的距离。显然，两点之间距离 r 越小，$S_2(r)$ 值越高。当 $r \to 0$ 时，就转化为单点概率函数，如果此时研究的是多孔介质的孔相（如图 1 中的 $S_2(r)$，假定阴影部分为固相，空白部分为孔相），那么这时的单点概率函数的结果就是该多孔介质的孔隙率；随着 r 的增大，2 点概率函数值逐渐减小且曲线逐渐趋于水平；当 $r \to \infty$ 时，水平段对应的 2 点概率函数值为所研究相体积分数的平方。此外，图 1 还列举了几种类型的 2 点概率函数，其中，$F_{sv}(r)$ 表示距离为 r 两点中其中一点位于固相表面、另外一点位于孔相的“表面-孔函数”；$F_{ss}(r)$ 表示距离为 r 两点都在固相表面的“表面-表面函数”；$L(z)$ 表示长度为 z 的线段随机放在样品中时，整个线段位于孔相的概率；$P(\delta)$ 表示孔径分布概率密度函数。

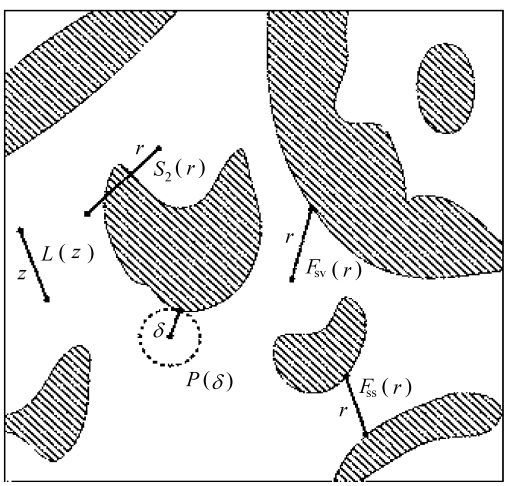

图 1　各种类型的两点概率函数[14]

Fig. 1　Schematic diagram of 2-point probability functions for two-phase media[14]

图 1 只是简单列举了几种表征材料微观结构的 2 点概率函数，文献[14]给出了对具体材料如果获得相应的 2 点概率函数的方法，这里从略。

下面将讨论用 Torquato 的多尺度粒子分散体系的最邻近表面分布函数理论定量计算水泥基复合材料界面过渡区体积分数的可行性。

$$S_n(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, L, \vec{x}_n) = P[I(\vec{x}_1) = \varepsilon_1 \text{ and } I(\vec{x}_2) = \varepsilon_2 \text{ and } I(\vec{x}_3) = \varepsilon_3 \text{ and }, \cdots, \text{ and } I(\vec{x}_n) = \varepsilon_n] = S_n(\vec{x}_1\vec{x}_2, \vec{x}_1\vec{x}_3, \cdots, \vec{x}_1\vec{x}_n, \vec{x}_2\vec{x}_3, \vec{x}_2\vec{x}_4, \cdots, \vec{x}_2\vec{x}_n, \vec{x}_3\vec{x}_4, \cdots, \vec{x}_3\vec{x}_n, \cdots, \vec{x}_{n-1}\vec{x}_n) \quad (1)$$

其中，$I(\vec{x}_i) = \begin{cases} 1, & \vec{x}_i \text{ in phase } i \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}$

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1 理论基础

Torquato 对多尺度粒子分布体系给出了 4 种类型的最邻近函数[14], 文献[11]利用其中一种最邻近表面分布函数推导出了邻近集料表面最近间距分布随集料体积分数和集料粒径分布变化的解析解公式。对本文中而言有用的最临近函数为 $e_V(r)$, 其原始定义为[14,15]: 从体系中的任一点算起, 半径为 r 的范围内不含其他任何粒子的概率, 所以 Torquato 将 $e_V(r)$ 称之为空隙排斥概率(Void exclusion probability)。假定水泥基复合材料由球形集料、界面过渡区和基体三部分组成, 所有集料周围的界面过渡的厚度为 t, 这时将上述 $e_V(r)$ 中的 r 用界面厚度 t 取代后得到的 $e_V(t)$ 就是水泥基复合材料基体部分的体积分数(如图 2 中所示)。假定混凝土中集料的体积分数为 V_{agg}, 界面过渡区的体积分数为 V_{ITZ}, 则界面过渡区体积分数 V_{ITZ} 的定量计算公式为

$$V_{ITZ} = 1 - V_{agg} - e_V(t) \tag{3}$$

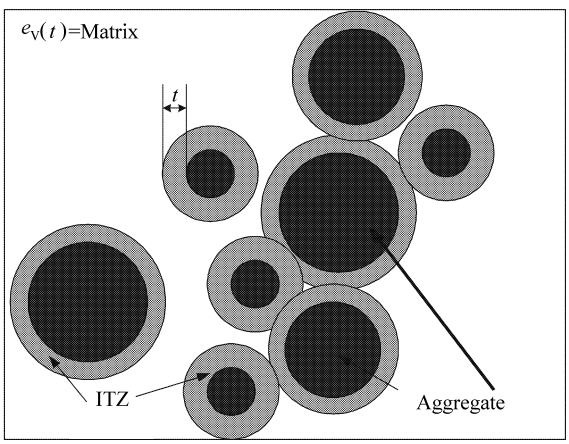

图 2 在混凝土中 $e_V(t)$ 的含义

Fig. 2 Meaning of $e_V(t)$ in the concrete

对多尺度分布的硬球体系而言, 根据 Torquato 的描述[14]有

$$e_V(t) = (1 - V_{agg})\exp\left\{-2V_{agg}S\left[a_0\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^3 + a_1\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^2 + a_2\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)\right]\right\},\ t \geq 0 \tag{4}$$

其中: t 为界面过渡区厚度; $a_0 = [4B(1 - V_{agg})(1 - V_{agg} + 3V_{agg}S) + 4AV_{agg}^2S^2]/(1 - V_{agg})^3$ (对 Percus-Yevick 近似, $A = 0$; 对 Carnahan-Starling 近似, $A = 2$; 对 Scaled-Particle 近似, $A = 3$); $a_2 = 3/(1 - V_{agg})$; $B = (\overline{D_N})^2/\overline{D_N^2}$; $a_1 = [6B(1 - V_{agg}) + 9V_{agg}S]/(1 - V_{agg})^2$; $S = (\overline{D_N^2}\cdot\overline{D_N})/\overline{D_N^3}$; $\overline{D_N}$ 为集料的数量平均直径; $\overline{D_N^2}$ 为集料数量平均直径的二阶原点矩; $\overline{D_N^3}$ 为集料数量平均直径的三阶原点矩。

需要说明的是 Garboczi 等[19]也曾用类似公式(3)的形式计算过界面过渡区的体积分数, 但在其相关文献中并没有进行任何验证。下面采用随机点采样的方式验证上述计算公式是否正确。

2 实验验证

2.1 算法描述

显然, 由于混凝土各组分是不透明的, 因而采用常规的试验方法计算混凝土中界面过渡区的体积分数并非易事。但计算机模拟技术为验证上述模型的合理性提供了可能。这里采用随机点采样方式进行验证, 基本步骤如下:

(1) 根据给定的集料粒径分布、尺度范围以及集料体积分数生成一个边长为 a 的立方体模型混凝土样品, 在该样品空间由三部分组成, 球形集料、基体以及二者之间的界面过渡区。对给定的模型混凝土样品, 集料周围界面过渡区的厚度 t 可以设定为任意值, 目的是研究界面过渡区厚度变化对界面过渡区体积分数的影响。

(2) 利用程序自带的随机数生成器生成 3 个位于[0,1]之间的随机数 x_1、y_1、z_1, 然后将这 3 个数均乘以模型立方体的边长 a, 这时得到的坐标(ax_1, ay_1, az_1)就代表一个位于模型立方体内的随机采样点。

(3) 对每一个生成的随机点判断该点是否位于所考虑的物相(如界面过渡区)内, 如果属于, 则数量增加 1。

(4) 假定随机点的总数为 N, 属于 i 相的随机点的数量为 N_i, 则根据体视学公式[20] ($V_V = P_P$) 可以求得模型立方体结构中 i 相的体积分数 $= N_i/N$。

这样, 采用随机点采样方式不仅可以计算样品中界面过渡区的体积, 还可以计算集料的体积和基体体积。

2.2 算法合理性验证

在采用上述方法计算界面过渡区体积分数之前, 需要验证随机点采样算法的有效性和收敛性。这里, 暂且不考虑界面过渡区, 而以混凝土中集料体积分数为例, 进行验证。现采用随机方法生成一个边长为 50 mm 的立方体模型混凝土样品(见图 3), 其边界为固定边界, 集料的粒径范围为 1～

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

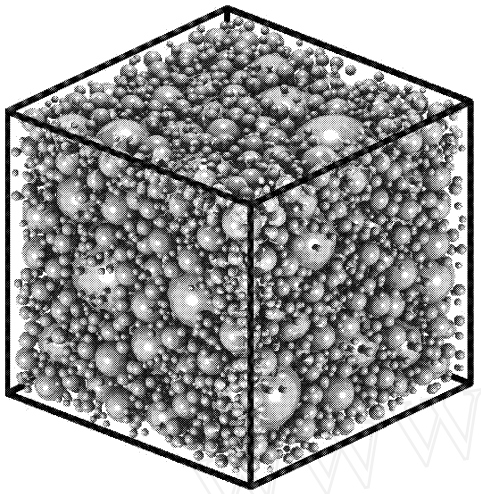

图 3　模型混凝土样品中集料的可视化图形

Fig. 3　Visualization of aggregate in model concrete specimen

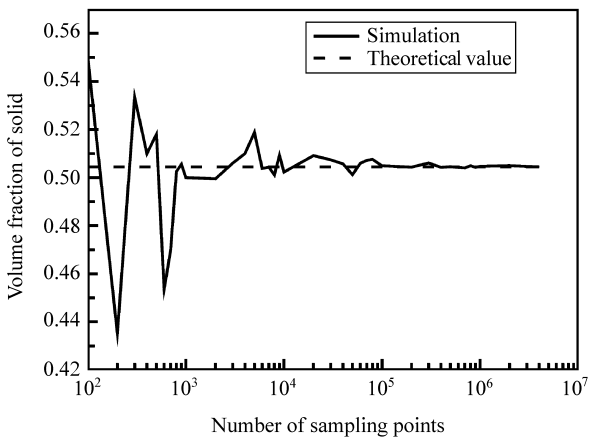

图 4　模拟集料体积分数与总采样点数量之间的关系

Fig. 4　Relationship between simulation volume fraction of aggregate and total number of sampling points

20 mm。根据模型样品的数据输出文件可以求得其实际的集料体积分数为 50.45 %。然后采用随机点采样方式计算该模型混凝土中集料的体积分数。图 4 中给出了集料体积分数的模拟结果随采样点数量的变化关系。由图 4 中看出，随着采样点数量的增加，模拟结果逐渐接近理论值。当总采样点数量达到 $N \geq 10^5$ 时，计算值与理论值趋于一致。因此，下面将总采样点的数量设定为 $N = 10^5$ 来计算界面过渡区体积分数。

2.3　模拟结果与理论计算结果比较

现以集料体积分数为 40.7 %、50 %、60 %、65 %的模型混凝土为例(模型混凝土的生成方法见文献[10])，验证计算界面过渡区体积分数理论公式的合理性。在模型混凝土中集料的粒径范围设定为 0.25～10 mm，其粒径分布根据 Fuller 分布生成，实际生成的结构中粒径分布结果见图 5 中所示。为了消除边界效应的影响，所有模拟结构均采用周期边界，设定的界面厚度分别为 10 μm、20 μm、50 μm、100 μm。在不同界面厚度下，模拟界面过渡区体积分数与采用式(3)得到的界面过渡区体积分数随混凝土中集料体积率的变化趋势见图 6 中所示。图 6 中 3 个子图之间的区别在于式(4)中常数 A 的取值不同。根据图 6 看出，理论结果与采用随机点采样方式得到的结果吻合程度较好，这证明了界面过渡区体积分数理论计算公式的正确性。由图 6 得到的另外一个信息是，公式(4)中常数 A 的取值对结果影响不大。因而，在第 3 部分应用式(3)计算混凝土中界面过渡区体积分数时，取 $A = 0$。

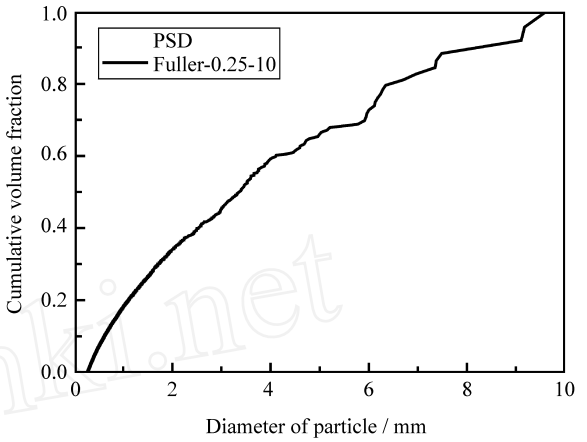

图 5　模型混凝土中集料的粒径分布

Fig. 5　Particle size distribution of aggregate in model concrete

需要指出的是，图 6 中对界面厚度为 50 μm 和 100 μm 的曲线而言，界面过渡区的体积分数并非始终随着集料体积分数的增加而增大，而是当混凝土中集料的体积分数超过一定值以后，界面过渡区的体积分数出现随集料体积分数的增加而减小。其原因是水泥浆体全部被界面过渡区所占据，这样随着混凝土中集料体积分数的增加，水泥浆体的体积分数也就减少。

3　理论解的应用

假定材料中的集料分布符合 Fuller 分布(式(5))[21]

$$F_V(D) = \frac{D^{\frac{1}{2}} - D_{\min}^{\frac{1}{2}}}{D_{\max}^{\frac{1}{2}} - D_{\min}^{\frac{1}{2}}} \tag{5}$$

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

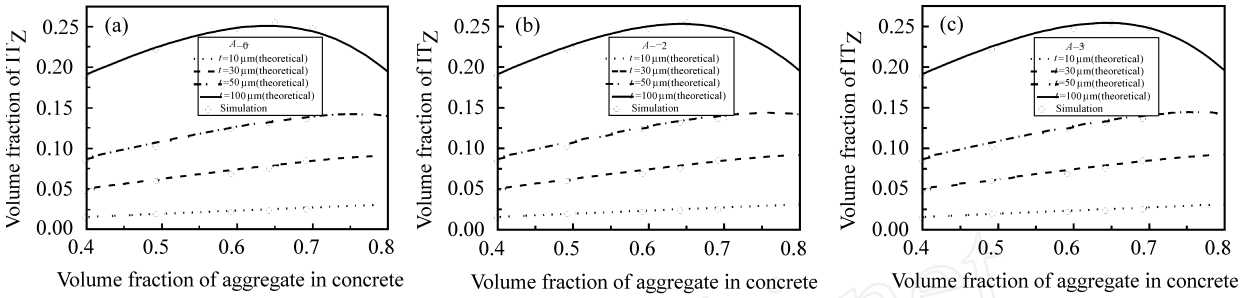

图 6　界面过渡区体积分数的模拟结果与理论计算结果比较

Fig. 6　Comparison of volume fraction of ITZ between simulation result and theoretical value

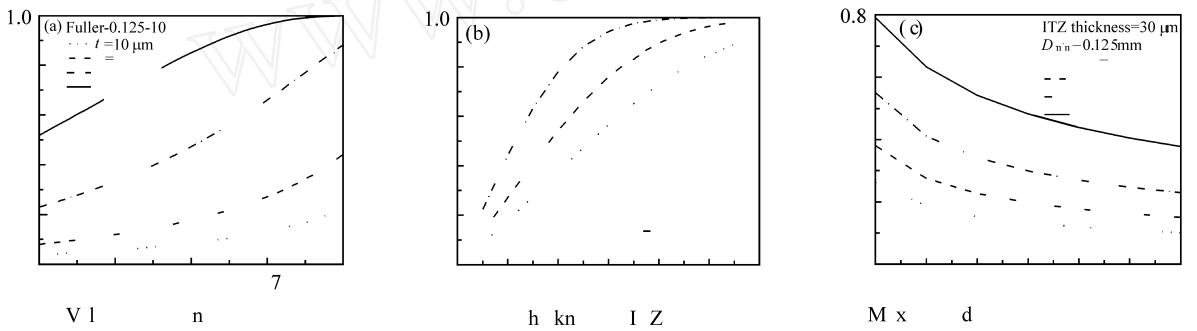

图 7　界面过渡区体积分数随集料体积分数、界面厚度以及集料细度的变化

Fig. 7　Influence of volume fraction of aggregate, ITZ thickness, fineness of aggregate on volume fraction of ITZ

式中：$F_V(D)$ 代表集料的体积累计分布函数；D 为集料的直径(mm)；D_{max} 和 D_{min} 分别表示集料的最大粒径和最小粒径(mm)。

于是，集料的数量基概率密度函数为

$$f_N(D) = \frac{5D_{max}^{\frac{5}{2}}D_{min}^{\frac{5}{2}}}{2\left(D_{max}^{\frac{5}{2}} - D_{min}^{\frac{5}{2}}\right)}D^{-\frac{7}{2}} \tag{6}$$

因而数量基平均粒径的 n 阶矩为

$$\overline{D_N^n} = \int_{D_{min}}^{D_{max}} D^n f_N(D)\,\mathrm{d}D = \int_{D_{min}}^{D_{max}} \frac{5D_{max}^{\frac{5}{2}}D_{min}^{\frac{5}{2}}}{2\left(D_{max}^{\frac{5}{2}} - D_{min}^{\frac{5}{2}}\right)}D^{n-\frac{7}{2}}\,\mathrm{d}D \tag{7}$$

于是可得式(4)所需要的数量基平均粒径的前3阶矩分别为

$$\overline{D_N} = \frac{5D_{max}^{\frac{5}{2}}D_{min}^{\frac{5}{2}}}{3\left(D_{max}^{\frac{5}{2}} - D_{min}^{\frac{5}{2}}\right)}\left(D_{min}^{-\frac{3}{2}} - D_{max}^{-\frac{3}{2}}\right) \tag{7a}$$

$$\overline{D_N^2} = \frac{5D_{max}^{\frac{5}{2}}D_{min}^{\frac{5}{2}}}{\left(D_{max}^{\frac{5}{2}} - D_{min}^{\frac{5}{2}}\right)}\left(D_{min}^{-\frac{1}{2}} - D_{max}^{-\frac{1}{2}}\right) \tag{7b}$$

$$\overline{D_N^3} = \frac{5D_{max}^{\frac{5}{2}}D_{min}^{\frac{5}{2}}}{\left(D_{max}^{\frac{5}{2}} - D_{min}^{\frac{5}{2}}\right)}\left(D_{max}^{\frac{1}{2}} - D_{min}^{\frac{1}{2}}\right) \tag{7c}$$

$$S = \frac{5\left(D_{min}^{-\frac{3}{2}} - D_{max}^{-\frac{3}{2}}\right)\left(D_{min}^{-\frac{1}{2}} - D_{max}^{-\frac{1}{2}}\right)}{3\left(D_{min}^{-\frac{5}{2}} - D_{max}^{-\frac{5}{2}}\right)\left(D_{max}^{\frac{1}{2}} - D_{min}^{\frac{1}{2}}\right)} \tag{7d}$$

令式(4)中的常数 $A = 0$，则对粒径范围为0.125～5 mm、0.125～10 mm、0.125～20 mm和0.125～30 mm的砂浆和混凝土而言，结合式(3)、式(4)和式(7)可获得不同集料体积分数和不同界面厚度条件下混凝土中界面过渡区体积分数。为方便起见，图7中给出了界面过渡区体积与浆体总体积之间比值随集料体积分数、界面厚度以及集料细度变化的演化曲线，图7中的 V_P 表示砂浆或混凝土样品中浆体的总体积分数。图7(a)中给出了4种界面厚度下，集料粒径范围为0.125～10 mm的混凝土中界面过渡区体积与浆体总体积之间比值随混凝土中集料体积分数的变化。图7(b)在集料粒径范围为0.125～10 mm、集料体积分数分别为60 %、70 %和80 %三种情况下给出了混凝土中界面过渡区体积与浆体总体积之间比值随界面过渡区厚度的变化关系。图7(c)则是假定集料的最小粒径为0.125 mm，在界面过渡区厚度为30 μm的前提下，对集料体积分数为50 %～70 %的混凝土给出了混凝土中界面过渡区体积与浆体总体积之间比值随集料细度的变化曲线。

由图7(a)中看出，当界面过渡区厚度 $t \leq 50$ μm时，在实用的混凝土集料体积分数范围内

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(60 %～80 %)，属于界面过渡区的浆体的体积分数要小于总的浆体体积分数；但当界面过渡区厚度达到 100 μm 时，对集料体积分数为 80 %的混凝土而言，整个浆体基本被界面过渡区所占据，界面过渡区的体积分数等于总的浆体体积分数。这在图 7(b)中进一步得到了验证。

另外，值得注意的是，比较图 7(a)、图 7(b)和图 7(c)中相应曲线的斜率值可以在一定程度上反映集料体积分数、界面过渡区厚度以及集料细度三者变化对整个材料界面过渡区体积分数变化的影响。但为了定量反映集料体积分数、界面过渡区厚度以及集料细度三者变化对界面过渡区体积分数的影响，则需要将式(3)分别对集料体积分数、界面过渡区厚度以及集料细度求一阶导数。

4　各因素影响程度的定量表达

将式(3)对集料体积分数 V_{agg} 以及界面过渡区厚度求导相对简单。而集料细度实际上可以用单位集料体积下、集料自身的面积 S_{agg} (即比表面积)来表达。对于符合 Fuller 分布(式(5))的集料而言，其比表面积为

$$S_{agg} = \int_{D_{min}}^{D_{max}} \pi D^2 f_N(D)\,\mathrm{d}D = \pi \overline{D_N^2} \tag{8}$$

若令 $\alpha = D_{max}/D_{min}$，则结合式(7b)和式(8)，得

$$S_{agg} = \pi D_{min}^2 \frac{(1-\alpha^{0.5})}{(1-\alpha^{2.5})} \tag{9}$$

若集料的最小粒径保持不变，则对符合 Fuller 分布的集料而言其细度只与 $\alpha = D_{max}/D_{min}$ 有关，因此将界面过渡区体积分数对集料细度求导就转化为将界面过渡区体积分数对 α 求导，只不过要注意的是 α 随着集料细度的增加而减小。下面就给出界面过渡区体积分数分别对集料体积分数、界面过渡区厚度以及 α 的一阶导数。

(1) 求 $\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial t}$

由式(3)和式(4)，得

$$\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial t} = 2SV_{agg}(1-V_{agg})\left[3a_0\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^2 + 2a_1\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right) + \frac{a_2}{\overline{D_N}}\right]\exp\left\{-2V_{agg}S\left[a_0\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^3 + a_1\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^2 + a_2\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)\right]\right\} \tag{10}$$

(2) 求 $\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial V_{agg}}$

$$\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial V_{agg}} = -(1-\exp C) - (1-V_{agg})\frac{\partial \exp C}{\partial V_{agg}} \tag{11}$$

其中：

$$C = -2V_{agg}S\left[a_0\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^3 + a_1\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^2 + a_2\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)\right] \tag{11a}$$

$$\frac{\partial \exp C}{\partial V_{agg}} = \left\{-2S\left[a_0\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^3 + a_1\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^2 + a_2\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)\right] - 2V_{agg}S\left[\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^3\frac{\partial a_0}{\partial V_{agg}} + \left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^2\frac{\partial a_1}{\partial V_{agg}} + \left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)\frac{\partial a_2}{\partial V_{agg}}\right]\right\}\exp B \tag{11b}$$

$$\frac{\partial a_0}{\partial V_{agg}} = 4\frac{\left(\overline{D_N}\right)^2}{\overline{D_N^2}}\left[\frac{1}{(1-V_{agg})^2} + \frac{3S(1-V_{agg}) + 6V_{agg}S}{(1-V_{agg})^3}\right] + \frac{8ASV_{agg}(1-V_{agg}) + 12AS^2V_{agg}^2}{(1-V_{agg})^4} \tag{11c}$$

$$\frac{\partial a_1}{\partial V_{agg}} = 6\frac{\left(\overline{D_N}\right)^2}{\overline{D_N^2}}\frac{1}{(1-V_{agg})^2} + \frac{1+V_{agg}}{(1-V_{agg})^3} \tag{11d}$$

$$\frac{\partial a_2}{\partial V_{agg}} = \frac{3}{(1-V_{agg})^2} \tag{11e}$$

(3) 求 $\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial \alpha}$

$$\begin{aligned}\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial \alpha} = {} & 2V_{agg}(1-V_{agg})\left\{\left[a_0\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^3 + a_1\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^2 + a_2\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)\right]\frac{\partial S}{\partial \alpha} + S\left[\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^3\frac{\partial a_0}{\partial \alpha} + \left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^2\frac{\partial a_1}{\partial \alpha} + \left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)\frac{\partial a_2}{\partial \alpha}\right]\right. \\ & \left. - S\left[3a_0\left(\frac{t^3}{\overline{D_N}}\right)^4 + 2a_1\left(\frac{t^2}{\overline{D_N}}\right)^3 + a_2\frac{t}{(\overline{D_N})^2}\right]\frac{\partial \overline{D_N}}{\partial \alpha}\right\}\exp\left\{-2V_{agg}S\left[a_0\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^3 + a_1\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)^2 + a_2\left(\frac{t}{\overline{D_N}}\right)\right]\right\}\end{aligned} \tag{12}$$

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

其中：

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha}=\frac{5}{6}\left[\frac{3\alpha^{\frac{5}{2}}\left(1-\alpha^{\frac{1}{2}}\right)+\alpha^{\frac{3}{2}}\left(1-\alpha^{\frac{3}{2}}\right)}{\left(1-\alpha^{\frac{5}{2}}\right)\left(\alpha^{\frac{1}{2}}-1\right)}-\frac{5\alpha^{\frac{7}{2}}\left(1-\alpha^{\frac{3}{2}}\right)\left(1-\alpha^{\frac{1}{2}}\right)}{\left(1-\alpha^{\frac{5}{2}}\right)^{2}\left(\alpha^{\frac{1}{2}}-1\right)}-\frac{\alpha^{\frac{1}{2}}\left(1-\alpha^{\frac{3}{2}}\right)\left(1-\alpha^{\frac{1}{2}}\right)}{\left(1-\alpha^{\frac{5}{2}}\right)\left(\alpha^{\frac{1}{2}}-1\right)^{2}}\right] \tag{12a}$$

$$\frac{\partial \overline{D_N}}{\partial \alpha}=\frac{5D_{\min}}{6}\cdot\frac{3\alpha^{\frac{5}{2}}\left(1-\alpha^{\frac{5}{2}}\right)-5\alpha^{\frac{7}{2}}\left(1-\alpha^{\frac{3}{2}}\right)}{\left(1-\alpha^{\frac{5}{2}}\right)^{2}} \tag{12b}$$

$$\frac{\partial a_0}{\partial \alpha}=\frac{4(1-V_{agg})(1-V_{agg}+3V_{agg}S)\frac{\partial B}{\partial \alpha}+12\frac{\left(\overline{D_N}\right)^2}{\overline{D_N^2}}(1-V_{agg})V_{agg}\frac{\partial S}{\partial \alpha}+8AV_{agg}^2S\frac{\partial S}{\partial \alpha}}{(1-V_{agg})^3} \tag{12c}$$

$$\frac{\partial a_1}{\partial \alpha}=\frac{6(1-V_{agg})\frac{\partial B}{\partial \alpha}+9V_{agg}\frac{\partial S}{\partial \alpha}}{(1-V_{agg})^2} \tag{12d}$$

$$\frac{\mathrm{d}a_2}{\mathrm{d}\alpha}=0 \tag{12e}$$

$$\frac{\partial B}{\partial \alpha}=\frac{\mathrm{d}\left[\frac{\left(\overline{D_N}\right)^2}{\overline{D_N^2}}\right]}{\mathrm{d}\alpha}=\frac{\alpha^{\frac{5}{2}}\left(1-\alpha^{\frac{3}{2}}\right)}{\left(1-\alpha^{\frac{5}{2}}\right)\left(1-\alpha^{\frac{1}{2}}\right)}-\frac{5\alpha^{\frac{7}{2}}\left(1-\alpha^{\frac{3}{2}}\right)^2}{6\left(1-\alpha^{\frac{5}{2}}\right)^2\left(1-\alpha^{\frac{1}{2}}\right)}-\frac{\alpha^{\frac{3}{2}}\left(1-\alpha^{\frac{3}{2}}\right)^2}{6\left(1-\alpha^{\frac{5}{2}}\right)\left(1-\alpha^{\frac{1}{2}}\right)^2} \tag{12f}$$

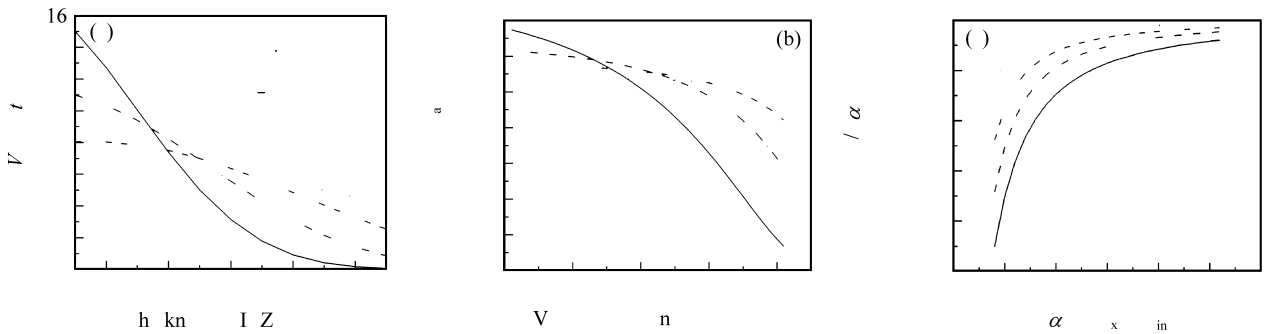

图 8 $\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial t}$、$\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial V_{agg}}$ 和 $\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial \alpha}$ 的变化曲线

Fig. 8 Curves for $\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial t}$, $\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial V_{agg}}$ and $\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial \alpha}$

根据式(10)、式(11)和式(12)，图 8 给出了 $\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial t}$、$\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial V_{agg}}$ 和 $\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial \alpha}$ 的变化曲线。其中图 8(a)和图 8(b)用来模拟砂浆。图 8(c)选定的 60 %的集料体积分数正好在实际砂浆和混凝土中集料体积分数范围的区间内。

由图 8 中各曲线的纵坐标的取值范围看，对界面过渡区体积分数影响最大的是界面过渡区的厚度，其次是混凝土中集料的体积分数，影响最小的是集料的细度。因此，如果材料的性能主要受各组分的体积分数影响且界面过渡区仍旧是材料最薄弱环节的话，上述因素影响程度大小的主次顺序说明想办法降低界面过渡区的厚度是改善薄弱环节的一种最有效的措施。而文献[22，23]研究结果显示，界面过渡区的厚度主要与胶凝材料的重量平均粒径相关。直接利用超细水泥，相对来说是一种不经济的措施，而掺入适量的混合材料以后，则可以从总体上降低胶凝材料的平均粒径，从而降低界面的厚度，改善混凝土的性能。

5 界面过渡区重叠程度的定性与定量表达

很多研究界面过渡区对材料影响的文章中曾提及混凝土中界面过渡区的重叠程度问题，但如何衡量整个混凝土中界面过渡区的重叠程度，却未见报道。下面将给出两种衡量界面重叠程度的方法。第一种方法是利用文献[11]关于混凝土中邻近集料表面最近间距分布随集料粒径分布以及集料体积分数的解析解公式。第二种方法是结合前面计算混凝土

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

中界面过渡区体积分数的定量公式。

5.1　定性方法

根据文献[11]，对连续多尺度的集料体系而言，邻近集料表面最近间距的密度函数为

$$f_P(x) = \int_{R_{min}}^{R_{max}} h_p(x+R)\, f_N(R)\, \mathrm{d}R \qquad (13)$$

其中：

$$h_p(x+R) = \frac{2V_{agg}S}{\overline{D_N}}\left[3a_0\left(\frac{x+R}{\overline{D_N}}\right)^2 + 2a_1\left(\frac{x+R}{\overline{D_N}}\right) + a_2\right] \cdot \exp\left\{-2V_{agg}S\left[a_0\frac{(x+R)^3-R^3}{\left(\overline{D_N}\right)^3} + a_1\frac{(x+R)^2-R^2}{\left(\overline{D_N}\right)^2} + a_2\frac{x}{\overline{D_N}}\right]\right\} \qquad (14)$$

x 为邻近集料表面最近间距，因为集料之间不会重叠，所以 $x \geq 0$；R 为集料的半径，$R = 0.5D$，D 为集料的直径；$R_{max} = 0.5D_{max}$，$R_{min} = 0.5D_{min}$。式(14)中其它各项含义与式(4)相同。

图 9 中给出了集料符合 Fuller 分布的模型砂浆和模型混凝土的邻近集料表面最近间距的分布情况。图 9 中邻近集料表面最近间距分布累计概率曲线与 2 倍界面厚度位置直线的交点对应的纵坐标数值在一定程度上反映了界面过渡区的重叠程度。

5.2　定量方法

假定混凝土中的相邻界面过渡区无重叠，这时计算得到的表观界面过渡区的体积分数 V'_{ITZ}(称之为表观界面过渡区的体积分数)，与采用公式(3)计算得到的实际界面过渡区体积分数 V_{ITZ} 之间的差别，反映了界面过渡区的重叠情况。

令界面厚度为 t，对直径为 D 的单个集料而言，界面过渡区的体积为

$$v_{ITZ}(D) = \frac{\pi}{6}(D+2t)^3 - \frac{\pi}{6}D^3 = \frac{\pi}{6}(6D^2t + 12Dt^2 + 8t^3) \qquad (15)$$

假定单位体积混凝土中集料的体积分数为 V_{agg}，则单位体积混凝土中集料粒子的总数量为

$$N_{agg} = \int_{D_{min}}^{D_{max}} \frac{\mathrm{d}V_{agg}}{\frac{\pi}{6}D^3} = \int_{D_{min}}^{D_{max}} \frac{3V_{agg}}{\pi\left(D_{max}^{\frac{1}{2}} - D_{min}^{\frac{1}{2}}\right)} D^{-\frac{5}{2}}\,\mathrm{d}D = \frac{6V_{agg}\left(D_{min}^{-\frac{5}{2}} - D_{max}^{-\frac{5}{2}}\right)}{5\pi\left(D_{max}^{\frac{1}{2}} - D_{min}^{\frac{1}{2}}\right)} \qquad (16)$$

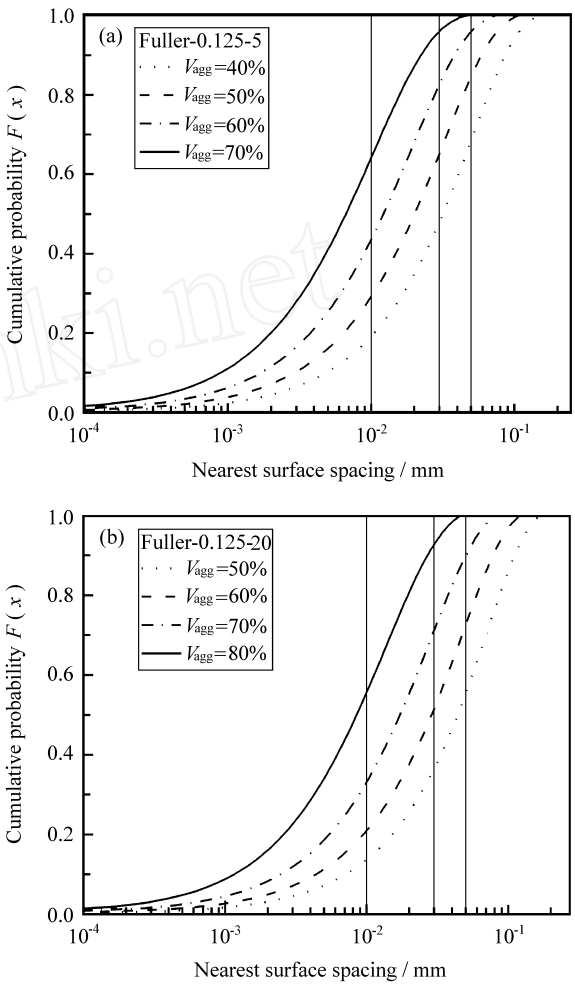

图 9　模型砂浆和模型混凝土中邻近集料表面最近间距的分布

Fig. 9　Nearest surface spacing distribution between neighboring aggregates in model mortar and model concrete

于是表观界面过渡区体积分数为

$$V'_{ITZ} = N_{agg}\int_{D_{min}}^{D_{max}} v_{ITZ} f_N(D)\,\mathrm{d}D = \frac{V_{agg}(1-\alpha^{2.5})}{5D_{min}^3(\alpha^{0.5}-1)}\left(6\overline{D_N^2}t + 12\overline{D_N}t^2 + 8t^3\right) \qquad (17)$$

这样，假定不重叠对计算界面过渡区体积带来的误差为 $(V'_{ITZ} - V_{ITZ})/V_{ITZ}$，该数值的大小定量反映了界面过渡区的重叠程度的数值。图 10 对集料符合 Fuller 分布的模型砂浆和一种模型混凝土给出了该误差值随集料体积分数以及界面厚度的变化情况。

对模型砂浆而言(图 10(a))，当界面过渡区厚度为10 μm时，该误差不超过 4.3 %，即界面过渡区重叠的体积分数不超过 4.3 %；但当界面过渡区厚度为 20 μm 时，随着集料体积分数由 40 %增加到

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

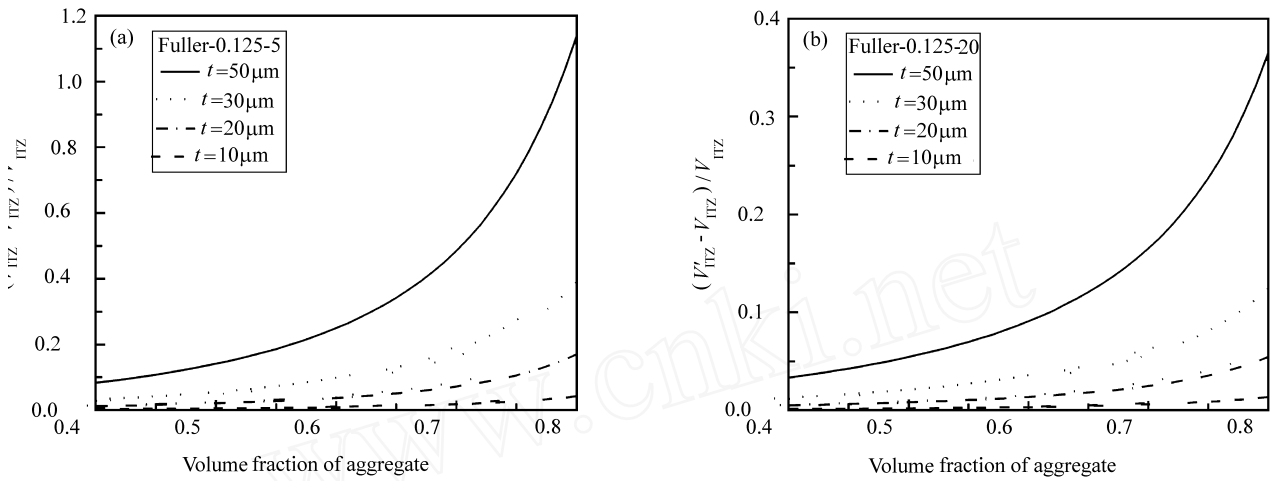

图 10 由假定邻近界面过渡区不重叠对计算界面过渡区体积分数带来的误差

Fig. 10 Error of ITZ volume fraction due to the assumption of non-overlapping between neighboring ITZs

80 %, 该误差值由 1.2 %增加到 17.0 %; 误差值随集料体积分数增加而增大的趋势随着界面过渡区厚度的变大变得更加明显。对比图 10(b) 发现, 同样是界面过渡区厚度为 20 μm, 当模型混凝土中的集料体积分数达到 80 %时, 该误差值约为 5.4 %。因此图 10(a) 和图 10(b) 之间的对比可以反映出相同界面过渡区厚度条件下集料细度对该误差的影响。

采用与第 4 节相同的方法可以获得各因素(集料体积分数、界面厚度以及集料细度) 对界面过渡区重叠程度影响程度的差别。式(18)～式(20) 分别给出了 $(V'_{ITZ} - V_{ITZ})/V_{ITZ}$ 对 V_{agg}、界面过渡区厚度以及集料细度的梯度关系。图 11 中分别给出了这些梯度的相应变化曲线。可以看出, 三者对界面过渡区重叠程度的影响次序是: 界面过渡区厚度变化 > 集料体积分数 > 集料细度。

6 结 论

基于统计物理学中的多尺度硬球体系的邻近函数公式, 本文中给出了计算混凝土中界面过渡区体积分数的定量表达式。然后, 结合随机点采样算

$$\frac{\partial}{\partial V_{agg}}\left(\frac{V'_{ITZ}}{V_{ITZ}} - 1\right) = \frac{(1-\alpha^{2.5})\left(6\overline{D_N^2}t + 12\overline{D_N}t^2 + 8t^3\right)}{5V_{ITZ}D_{min}^3(\alpha^{0.5}-1)} - \frac{V'_{ITZ}}{V_{ITZ}^2}\cdot\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial V_{agg}} \tag{18}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{V'_{ITZ}}{V_{ITZ}} - 1\right) = \frac{6V_{agg}(1-\alpha^{2.5})\left(\overline{D_N^2} + 4\overline{D_N}t + 4t^2\right)}{5V_{ITZ}D_{min}^3(\alpha^{0.5}-1)} - \frac{V'_{ITZ}}{V_{ITZ}^2}\cdot\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial t} \tag{19}$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\frac{V'_{ITZ}}{V_{ITZ}} - 1\right) = \frac{V_{agg}(3\alpha^{3.0} - 2.5\alpha^{3.5} - 0.5\alpha^{0.5})\left(6\overline{D_N^2}t + 12\overline{D_N}t^2 + 8t^3\right)}{5V_{ITZ}D_{min}^3(\alpha^{0.5}-1)^2} - \frac{V'_{ITZ}}{V_{ITZ}^2}\cdot\frac{\partial V_{ITZ}}{\partial \alpha} \tag{20}$$

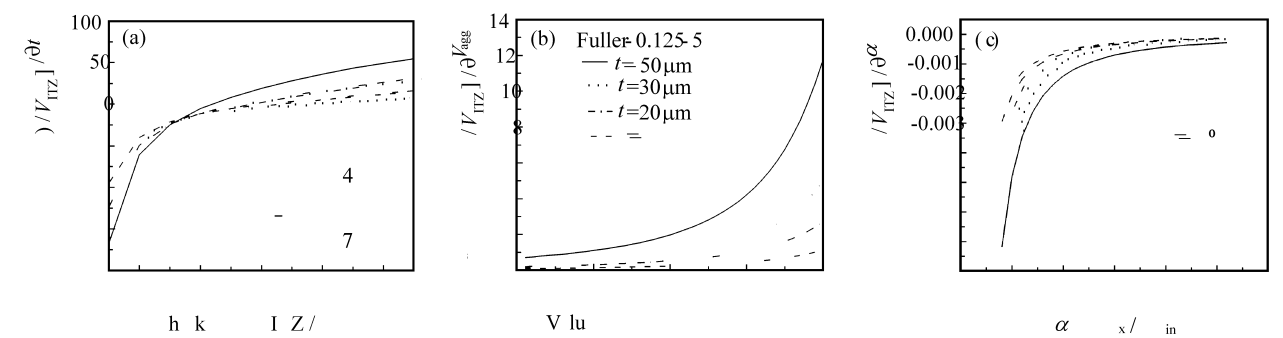

图 11 各因素对界面过渡区重叠程度影响程度差别

Fig. 11 Influencing extent of various factors on overlapping degree between neighboring ITZ

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

法，验证了该计算公式的有效性。界面过渡区体积分数计算公式的给出，为量化界面过渡区对材料宏观性能的贡献奠定了基础。随后用该公式预测了用符合 Fuller 分布的集料制备的混凝土中界面过渡区体积分数随界面过渡区厚度、集料体积分数以及集料细度的变化关系，定量分析结果表明：在常规集料体积分数下，三者中对界面过渡区体积分数以及界面过渡区重叠程度影响的主次顺序均为：界面过渡区厚度变化带来的影响 > 集料体积分数变化带来的影响 > 集料细度变化带来的影响。

参考文献：

[1] Chen H S, Stroeven P, Ye G, *et al*. Influence of boundary conditions on pore percolation in model cement paste [A]. In: Feng N Q, Peng G F, eds. Proceedings of the International Symposium on Environmental Ecology and Technology of Concrete (EETC-2005) [C]. *Key Engineering Materials*, 2006, 302 - 303: 486 - 492.

[2] 陈惠苏，孙　伟，Stroeven P. 水泥基复合材料集料与浆体界面研究综述 I：试验技术 [J]. 硅酸盐学报，2004，32(1)：63 - 70.
Chen H S, Sun W, Stroeven P. Interfacial transition zone between aggregate and paste in cementitious composites ——A review I: Experimental techniques [J]. *J Chin Ceram Soc*, 2004, 32(1): 63 - 70.

[3] 陈惠苏，孙　伟，Stroeven P，等. 水泥基复合材料集料与浆体界面研究综述 II：界面微观结构的形成、劣化机理及其影响因素 [J]. 硅酸盐学报，2004，32(1)：71 - 81.
Chen H S, Sun W, Stroeven P. Interfacial transition zone between aggregate and paste in cementitious composites ——A review II: Mechanism of formation and degradation of ITZ's microstructure, and its influence [J]. *J Chin Ceram Soc*, 2004, 32(1): 71 - 81.

[4] 陈惠苏，孙　伟，Stroeven P. 水泥基复合材料界面对材料宏观性能的影响 [J]. 建筑材料学报，2005，8(1)：51 - 62.
Chen H S, Sun W, Stroeven P. Review on effect of ITZ on macro-properties of cementitious composites [J]. *J Building Materials*, 2005, 8(1): 51 - 62.

[5] Garboczi E J, Berryman J G. Elastic moduli of a material containing composite inclusions: Effective medium theory and finite element computations [J]. *Mechanics of Materials*, 2001, 33(8): 455 - 470.

[6] Lutz M P, Zimmerman R W. Effect of an inhomogeneous interphase zone on the bulk modulus and conductivity of a particulate composite [J]. *Int J of Solids and Struct*, 2005, 42(2): 429 - 437.

[7] Carés, Hervé E. Application of a *n*-phase model to the diffusion coefficient of chloride in mortar [J]. *Transp in Porous Media*, 2004, 56(2): 119 - 135.

[8] Nawy E G. Fundamentals of High Performance Concrete (2nd Edition) [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 2001. 14.

[9] 陈惠苏，孙　伟，蒋金洋，等. 砂浆中邻近集料表面最近间距分布的数值模拟 [J]. 复合材料学报，2005，22(4)：100 - 107.
Chen H S, Sun W, Jiang J Y, *et al*. Numerical simulation on the nearest surface spacing distribution between neighboring aggregate grains in mortar [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(4): 100 - 107.

[10] 陈惠苏，孙　伟，Stroeven P，等. 混凝土中邻近集料表面最近间距分布的计算机模拟 [J]. 硅酸盐学报，2004，32(4)：422 - 427.
Chen H S, Sun W, Stroeven P, *et al*. Computer simulation of the nearest surface distance distribution between the neighbor aggregate grains in concrete [J]. *J Chin Ceram Soc*, 2004, 32(4): 422 - 427.

[11] 陈惠苏，孙　伟，Stroeven P，等. 水泥基复合材料邻近集料表面最近间距分布的解析解 [J]. 硅酸盐学报，2005，33(7)：859 - 863，870.
Chen H S, Sun W, Stroeven P, *et al*. Analytical solution of the nearest surface spacing between neighboring aggregate grains in cementitious composites [J]. *J Chin Ceram Soc (in English)*, 2005, 33(7): 859 - 863, 870.

[12] 姜　璐，郑建军. 混凝土界面体积百分比的计算方法 [J]. 浙江工业大学学报，2004，32(2)：163 - 167.
Jiang L, Zheng J J. A method of computing the volume fraction of interfacial transition zone in concrete [J]. *J Zhejiang University of Technology*, 2004, 32(2): 163 - 167.

[13] 姜　璐，郑建军. 混凝土界面百分比计算的 Monte Carlo 法 [J]. 吉首大学学报，2003，24(3)：27 - 29，36.
Jiang L, Zheng J J. Monte Carlo's approach for the calculation of interfacial transition zone fraction in concrete [J]. *J Jishou University*, 2003, 24(3): 27 - 29, 36.

[14] Torquato S. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties [M]. New York: Springer-Verlag, 2002. 23 - 176.

[15] Lu B L, Torquato S. Nearest surface distribution functions for polydispersed particle systems [J]. *Phys Rev A*, 1992, 45(8): 5530 - 5544.

[16] Torquato S, Lu B L, Rubinstein J. Nearest-neighbor distribution functions in many-body systems [J]. *Phys Rev A*, 1990, 41(4): 2059 - 2075.

[17] Torquato S, Stell G. Microstructure of two-phase random media I: The *n*-point probability functions [J]. *J Chem Phys*, 1982, 77(4): 2071 - 2077.

[18] Sahami M. Heterogeneous Materials I: Linear Transport and Optical Properties [M]. New York: Springer-Verlag, 2003. 1 - 47.

[19] Garboczi E J, Bentz D P. Analytical formula for interfacial transition zone properties [J]. *Adv Cem Based Mater*, 1997, 6(3/4): 99 - 108.

[20] Underwood E E. Quantitative Stereology [M]. Menlo Park: Addison-Wesley, 1970. 3 - 20.

[21] Zheng J J. Mesostructure of Concrete: Stereological Analysis and Some Mechanical Implications [D]. Delft: Delft University Press, 2000. 19 - 20.

[22] 陈惠苏，孙　伟，赵庆新，等. 纤维曲率对界面过渡区初始微观结构影响的计算机模拟 [J]. 硅酸盐学报，2005，33(4)：484 - 491.
Chen H S, Sun W, Zhao Q X, *et al*. Effect of the curvature of fiber on the fresh ITZ's microstructure: Computer simulation [J]. *J Chin Ceram Soc*, 2005, 33(4): 484 - 491.

[23] Chen H S, Ye G, Stroeven P. Computer simulation of structure of hydrated cement paste enclosed by interfacial transition zones in concrete [A]. In: Setzer M J, Palecki S, eds. Proceedings of International Conference on Durability of High-Performance Concrete and Final Workshop of CONLIFE [C]. Freiburg: AEDIFICATIO Publishers, 2004. 133 - 144.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net