

文章编号: 1000-3851(2007)01-0127-08

新拌水泥浆体中邻近胶凝材料粒子 表面最近间距分布的解析解

陈惠苏^{*1,2}, 孙伟¹, 周焱昌³, STROEVEN Piet², SLUYS Lambertus Johannes²

(1. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 210096; 2. Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Delft University of Technology, P.O.Box 5048, 2600 GA Delft, The Netherlands; 3. 江苏博特新材料有限公司, 南京 210008)

摘要: 依据 Torquato 的最邻近表面函数公式, 推导了新拌水泥浆体邻近水泥粒子表面最近间距分布的解析解, 并采用计算机模拟生成了1个水泥浆体结构模型, 选取邻近粒子表面最近间距概率密度分布曲线、区间概率曲线和累计概率分布曲线这3个函数检验模拟结果与理论结果之间的差别。结果表明, 该解析解与计算机模拟实验结果吻合良好。利用该解析解, 以 Rosin-Rammler 分布为例, 研究了胶凝材料细度以及水胶比对邻近水泥粒子表面最近间距分布及其平均值的影响。结果显示, 水泥细度对邻近粒子表面最近间距平均值的影响高于水胶比的影响。邻近粒子表面最近间距解析解的获得, 不但为基于不同粒径分布以及尺度范围粉体之间搭配的高粉体初始堆积密度的实现提供了依据, 而且对多尺度模拟方法中选取各级模型的尺度、量化粉煤灰浆体中粉煤灰颗粒的微集料效应、了解邻近集料间的交互作用程度以及界面重叠程度等问题具有参考价值。

关键词: 邻近粒子表面最近间距; Rosin-Rammler 分布; 固相体积分数; 粒径分布; 概率; 水胶比; 胶凝材料细度
中图分类号: TU528.01 **文献标识码:** A

Analytical solution of the nearest surface spacing between neighboring binder grains in fresh cement paste

CHEN Huisu^{*1,2}, SUN Wei¹, ZHOU Yanchang³, STROEVEN Piet², SLUYS Lambertus Johannes²

(1. College 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, 2600 GA Delft, The Netherlands; 3. Jiangsu Bote New Materials Co., Ltd., Nanjing 210008, China)

Abstract: Based on the nearest surface function formula given by Torquato, an analytical solution of the nearest surface spacing between neighboring binder particles was derived. Computer simulation technology was employed to generate one model paste. By comparison of probability density curve, subinterval probability curve and cumulative probability curves of the nearest surface spacing between neighboring aggregate grains, it was found that the theoretical results are consistent with the simulation very well. Furthermore, for model binder which follows Rosin-Rammler function, these analytical formula were used to study the influence of fineness of cement and water to binder ratio (w/b ratio) on the distribution of the nearest surface spacing between neighboring binder particles. The simulation data show that the fineness of cement exerts more significant influence on the mean value of the nearest surface spacing between neighboring particles than w/b ratio. These analytical solutions provide the criterion to set the proper ratio between powder materials with different particle size distribution and diameter range so as to reach higher packing density. They also provide the criterion to set the size of the model at different scale levels in multi-scale modeling approaches. In addition, these analytical formulas are valuable to quantify the action of micro-aggregate effect of fly ash, and to learn about the interacting degree between neighboring aggregate grains as well as the interference between neighboring interfacial transition zones.

Keywords: nearest surface spacing between neighboring grains; Rosin-Rammler distribution; volume fraction of solid; particle size distribution; probability; water to binder ratio; fineness of binder

收稿日期: 2006-02-28; 收修改稿日期: 2006-06-30

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(59938170); 荷兰 KNAW 基金

通讯作者: 陈惠苏, 博士, 研究方向为水泥基复合材料结构与性能的定量表达 E-mail: huisu.chen@gmail.com

粒子堆积问题是一个极其重要的基础问题，它涉及到冶金、医药、燃料、化工、陶瓷等众多领域^[1, 2]。在多数情况下，人们研究粉体粒径分布以及调配不同细度粉体材料之间比例的一个主要目的是达到最高的初始堆积密度^[3- 6]。Peronius 等^[7]对比实验数据发现，在由下式：

$$F_v(D) = (D/D_{max})^m \quad (1)$$

($F_v(D)$ 为累计体积分数， D_{max} 是粒子的最大粒径， D 为粒子的直径， m 为系数) 定义的 Fuller 族分布中，当 $m=0.5$ 时得到的体系堆积密度最高，因而 $m=0.5$ 型的 Fuller 分布常被研究人员用来代表混凝土中理想的集料分布^[8, 9]。但水泥的分布曲线通常与 Rosin - Rammler 分布函数形式接近^[6, 10- 12]，即

$$F_v(x) = 1 - \exp(-bx^n) \quad (2)$$

其中： $F_v(x)$ 为累计体积分数， x 为水泥粒子直径 (μm)， b, n 为系数。

因此研究人员通过掺入超细混合材(如硅灰以及超细粉煤灰)的方式来调配胶凝材料的粒径分布，从而达到高堆积密度的目的。胶凝材料初始堆积密度的提高，将使水化后的混凝土强度得到明显改善，硅灰混凝土的应用就是一个明显的例子。但这些超细混合材掺入的作用不仅仅是活性效应，超细粒子的填充效应对强度的贡献也是非常可观的。这一点在用石墨取代硅灰做填充材料的力学性能实验中得到了证明^[13]。综合现有的文献资料，表征粉体堆积效率特征的主要参数是孔隙率，而径向分布函数(Radial distribution function)和配位数(Coordination number)等^[2, 14]则用来定量描述体系的微观结构随粒径分布的变化情况。但现有的这些参数无法让研究人员确定掺入何种尺度的粒子能够提高体系的堆积密度，如果能给出邻近粉体粒子表面间距分布信息，很可能为研究人员提供选择最合理尺度分布填充料的依据。就目前收集到的资料看，尚未见到能够定量描述粉体粒子表面间距与粉体粒径分布以及粉体的体积分数之间关系的报道。其中的一个重要原因是：整个粉体粒子堆积体系是一个三维体系，大多粉体粒子是不透明的，另外大多粉体粒子的形状是不规则的，这就导致很难从实验的角度去研究邻近粉体粒子间表面间距分布的信息。随着计算机技术的发展，计算机模拟方法逐渐被应用到粉体问题的研究中来^[6, 11, 14- 17]，但由于实际的粉体材料粒径范围跨度很大，而根据代表性体积单元

(Representative volume element, RVE) 的要求，对于非结构敏感性参数，采用模拟方法生成的模型结构的最小边长至少是最大粒子尺度的4~5倍，这样以 $m=0.5$ 型的 Fuller 分布函数为例，若假定集料的最小粒径为0.125 mm，最大粒径为分别为5、10和30 mm(模拟砂浆和混凝土)，假定立方体模型结构的边长为最大粒径的5倍，则生成一个集料体积分数为60%~75%的模型结构中粒子的数量结果见表1。

表1 Fuller 分布立方体容器中粒子的数量要求
Table 1 Required number of partides in cubic container for Fuller distribution

D_{min}/mm	D_{max}/mm		Side length	Number of
			of cubic container / mm	partides/ $\times 10^6$
0.125	5	0.60	25	~0.29
0.125	5	0.75	25	~0.37
0.125	10	0.60	50	~1.64
0.125	10	0.75	50	~2.05
0.125	30	0.60	150	~25.57
0.125	30	0.75	150	~31.96

本文作者曾试图利用安装在SGI Origin 200 工作站上的SPACE 系统软件^[18]生成约含35万粒子的一个结构，然后将该结构从初始固相体积分数)60%动态密实到70%需消耗200 h，而这个实验结构中粒子的数量也仅达到了表1中砂浆的粒子数量要求，还无法模拟混凝土中集料的粒径分布情况。因而如果能从理论角度给出粒子的表面间距分布随粒径分布以及体积分数的变化信息将具有重要意义。Torquato 在统计物理学领域中给出的最邻近函数关系^[19, 20]为获得邻近粒子表面最近间距分布信息提供了思路，因此，本文作者在球形粒子假设的基础上，借助 Torquato 在统计物理学领域中给出的最邻近函数关系，推导出了邻近粉体粒子最近表面间距的定量关系，并采用计算机模拟方法验证其合理性。

1 理论基础

Torquato 提出了4种类型的最邻近函数^[19, 20]，对本文有用的是 $h_P(r)$ 。其定义为： $h_P(r)dr$ 表示从半径为 R 的参考粒子的中心出发在距离为 $[r, r+dr]$ 区间内发现一个最近粒子表面的概率。其解析

解形式为

$$h_P(r) = \frac{2S}{D_N} \left[3a_0 \left(\frac{r}{D_N} \right)^2 + 2a_1 \left(\frac{r}{D_N} \right) + a_2 \right] \times \exp \left[-2S \left[a_0 \frac{r^3 - R^3}{(D_N)^3} + a_1 \frac{r^2 - R^2}{(D_N)^2} + a_2 \frac{r - R}{D_N} \right] \right]$$

其中: \bar{V}_N 为新拌浆体中水泥的体积分数; \bar{D}_N 为水泥粒子的数量平均直径; $S = (\bar{D}_N^2 \cdot \bar{D}_N) / \bar{D}_N^3$, \bar{D}_N^2 为水泥粒子数量平均直径的二阶原点矩; \bar{D}_N^3 为水泥粒子数量平均直径的三阶原点矩;

$$a_0 = \frac{4(\bar{D}_N^2 / \bar{D}_N^2)(1 - \bar{V}_N)(1 - \bar{V}_N + 3S) + 4A^2 S^2}{(1 - \bar{V}_N)^3}$$

($A=0$ 时为 Percus-Yevick (P-Y) 近似^[21], $A=2$ 时为 Carnahan-Starling (C-S) 近似^[22], $A=3$ 为 Scaled-Particle (S-P) 近似^[23]);

$$a_1 = \frac{6(\bar{D}_N^2 / \bar{D}_N^2)(1 - \bar{V}_N) + 9S}{(1 - \bar{V}_N)^2}; a_2 = \frac{3}{1 - \bar{V}_N}。$$

根据上述定义, 显然只有在满足 $r \geq R$ 的条件下, 粒子间才不会出现重叠现象。如果假定参考粒子与邻近粒子表面的最近间距为 x , 则 $r = R + x$ 。显然在固定的邻近粒子表面最近间距下, 当选取不同直径的参考粒子时, r 值是不同的。于是, 可以将式 (3) 改写为

$$h_P(x + R) = \frac{2S}{D_N} \left[3a_0 \left(\frac{x + R}{D_N} \right)^2 + 2a_1 \left(\frac{x + R}{D_N} \right) + a_2 \right] \times \exp \left[-2S \left[a_0 \frac{(x + R)^3 - R^3}{(D_N)^3} + a_1 \frac{(x + R)^2 - R^2}{(D_N)^2} + a_2 \frac{x}{D_N} \right] \right], x \geq 0$$

式 (4) 就是本文所需要的针对半径为 R 的参考粒子的表面最近间距密度函数。

但是对于混凝土这种多尺度分布的水泥浆体体系, 关心的是对于所有不同直径的水泥粒子式 (4) 中 x 的分布。因此, 只有知道水泥粒径的数量概率密度函数, 才能获得邻近粒子表面最近间距的密度分布函数。于是可以根据水泥的粒径分布函数是符合某一连续分布函数还是离散型函数进行区别对待。

(1) 对于连续多尺度的水泥体系, 邻近水泥粒子表面最近间距的密度函数为

$$f_P(x) = \int_{R_{min}}^{R_{max}} h_P(x + R) f_N(R) dR \quad (5)$$

其中: $f_N(R)$ 为多尺度硬球体系中硬球粒子尺寸分

布的数量基概率密度函数, R 为水泥粒子的半径。

这样根据式 (5), 可以计算邻近水泥表面最近间距的平均值为

$$\bar{l}_P = \int_0^{x_{max}} x f_P(x) dx \quad (6)$$

其中: x_{max} 为可能的最大水泥粒子间表面间距, 由试算法获得。

(2) 对于离散多尺度水泥粒子体系, 邻近水泥粒子表面最近间距的密度函数为

$$f_P(x) = \sum_{i=1}^n F_i(R_i) h_P(x + R_i) \quad (7)$$

其中: $F_i(R_i)$ 表示直径为 $R_i \pm 0.5 R_i$ 的水泥粒子的数量基区间概率, n 为整个水泥粒径分布尺度范围被划分的子区间的数量。

将式 (7) 代入式 (6) 同样可以获得体系中邻近水泥粒子表面最近间距的平均值。

从理论上讲, 当邻近水泥粒子最近表面间距的平均值等于 0, 这时得到的堆积密度是整个粉体所能达到的最高堆积密度, 因此可以利用式 (6) 求取符合某一粒径分布的粉体系统所能达到的最高堆积密度。然而, 现有的计算机模拟算法还无法实现很高的堆积密度, 不能验证理论的合理性, 所以这里暂且不讨论最高堆积密度的问题。

2 实验验证

为了验证所得理论解的合理性, 本文中用 SPACE 系统采用随机方式生成一个周期边界的立方体模型结构, 其粒径分布见图 1。模型结构的尺寸, 模型结构中水泥的体积分数以及水泥粒子数量信息见表 2。

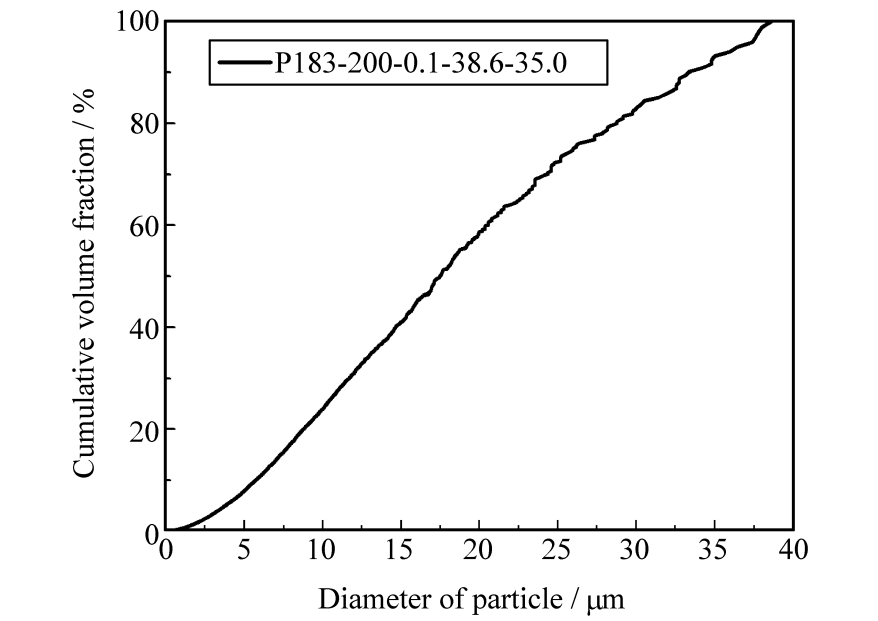


图1 验证用模型水泥的粒径分布
Fig.1 Particle size distribution of model cement for verification

表2 模型结构的物理参数

Table 2 Physical parameters of the model structure

No.	Diameter/ mm	Side length of cubic structure/ mm	/ %	Number of particles
P183-200-0.1- 38.6-35.0	0.1~38.6	200	35.0	659027

因为理论公式给出邻近粒子表面最近间距的概率密度分布，所以本文中用“邻近粒子表面最近间距的概率密度分布曲线”、“邻近粒子表面最近间距的累计概率分布曲线”和“邻近粒子表面最近间距平均值”三个参数，来验证理论计算结果与计算机模拟结果是否相吻合。采用计算机模拟方法求解邻近粒子表面最近间距分布的算法是：对结构中每个粒子都找到其相应的邻近粒子的表面最近间距，然后对结构中所有的粒子的表面最近间距进行统计获得^[24, 25]。而理论概率密度分布曲线和理论累计概率分布曲线则可以根据所生成结构的数据文件，代入到式(7)进行计算获得。概率密度曲线、区间概率曲线和累计概率曲线的模拟结果和理论计算曲线见图2。其中区间概率曲线的区间选取规则由下式决定：

$$X_i = 2^{i \frac{5.0}{M}} - 1.0 \frac{X_{\max} - X_{\min}}{2^{5.0} - 1.0} + X_{\min}$$

$0 \quad i \quad M$

(8)

其中： $X_i = X_{i+1} - X_i$ ， $X_i \in [X_{\min}, X_{\max}]$ ， $X_0 = X_{\min}$ ， $X_M = X_{\max}$ ， $i = 0, 1, \dots, M$ ； M 为区间数量，这里设定 $M=100$ 。

根据文献[24, 25]的模拟结果，小表面间距出现的概率要高于大表面间距出现的概率，因此为了反映在小表面间距值时的理论结果与实验结果之间的差别，图2横坐标采用对数坐标。其邻近粒子表面最近间距的平均值结果见表3。

无论 A 取何值，概率密度曲线、区间概率曲线和累计概率曲线的理论计算结果与模拟结果均吻合较好。比较三者，累计概率曲线的拟合精度高于区间概率曲线，区间概率曲线的拟合精度高于概率密度曲线，其原因是三者对微观结构变化敏感程度不同^[26-28]：即累计概率曲线对微观结构变化的敏感程度低于区间概率曲线对微观结构变化的敏感程度，同理区间概率曲线的敏感程度低于概率密度曲线。

对比邻近粒子表面最近间距的平均值看出，其

理论值与实验值吻合得程度较高，当 $A=3$ 时理论解与实验结果最接近，但 A 取值变化对结果影响不大。因此，研究人员可以根据自己的需要选取不同的 A 值进行模拟。

所以，从总体上看，利用理论公式能很好地预测新拌浆体中邻近粒子表面最近间距的分布情况。

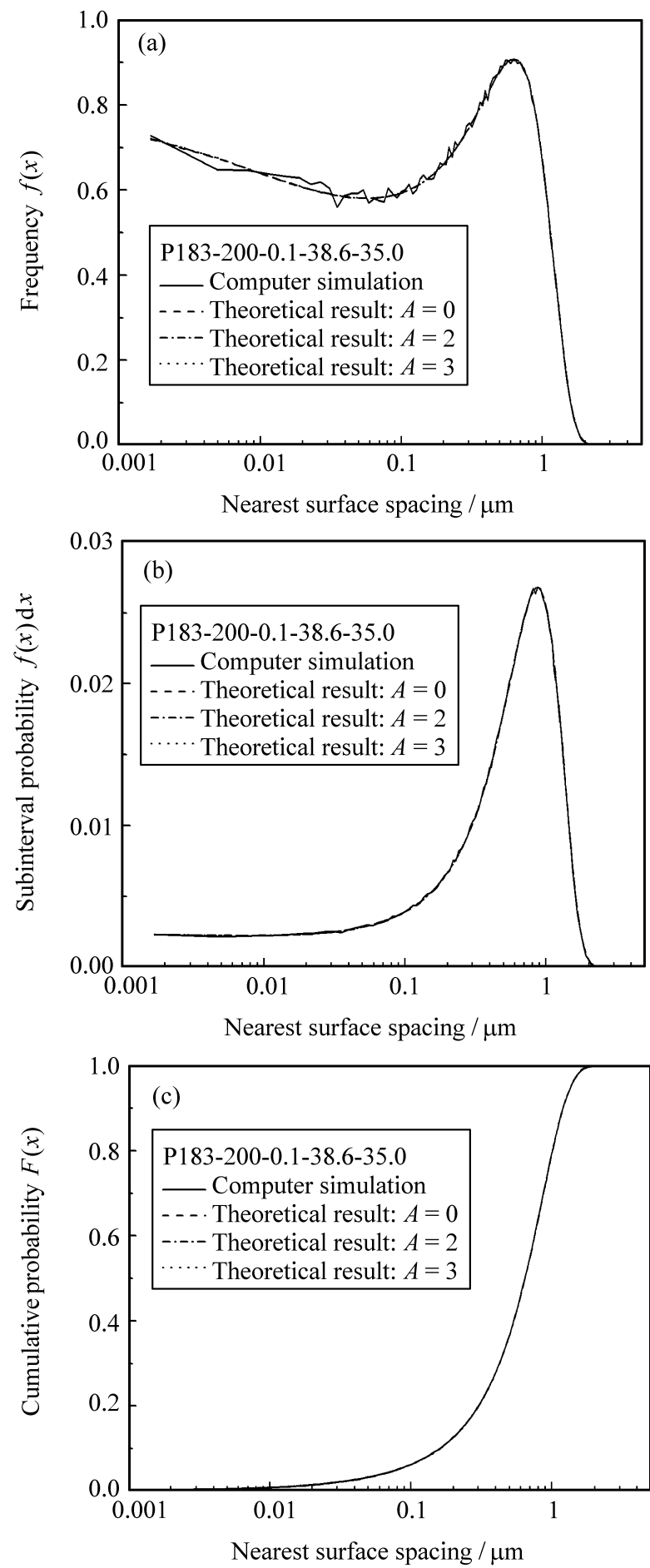


图2 新拌水泥浆体中邻近粒子表面最近间距分布的模拟结果与理论计算结果比较
Fig.2 Comparison of the nearest surface spacing of neighboring particles between modeling result and theoretical solutions in fresh cement paste

因此, 可以应用上述解析解来研究水泥基复合材料中邻近粒子表面最近间距分布的问题。

表3 模型浆体中邻近粒子表面最近间距平均值的理论结果和模拟结果

Table 3 Theoretical and simulated mean values of the nearest surface spacing between neighboring particles in model structure				
No.	Simulation result/ μm	Theoretical result/ μm		
		A = 0	A = 2	A = 3
P183- 200- 0.1- 38.6- 35.0	0.6828	0.6859	0.6853	0.6850

3 理论解的应用

鉴于研究人员常用 Rosin- Rammler 分布^[6,10-12] (式(2)) 表示水泥的分布特征, 这里就以 Rosin- Rammler 分布为例, 研究一下新拌水泥浆体中邻近水泥粒子最近表面间距分布随水泥细度以及水胶比的变化情况, 取 A= 0。

式(3) 中包含了固相体积分数, 而对于水泥基复合材料, 一般知道的是水胶比, 因此需要借助式(9) 求取对应水胶比的水泥体积分数。若已知水胶比, 则新拌水泥浆体的水泥体积分数为

$$V_c = \frac{W}{C} \cdot \frac{c}{w} + 1^{-1} \tag{9}$$

其中: V_c 代表模型结构中水泥的体积分数, w/c 为水胶比; c 和 w 分别为水泥和水的密度; 这里假定 $c = 3200 \text{ kg/ m}^3$, $w = 1000 \text{ kg/ m}^3$ 。

因此, 若假定常用的水胶比在 0.15 ~0.70 之间变化, 则由式(9) 可知新拌水泥浆体中水泥的体积分數在 30 % ~68 % 之间变化。

值得注意的是, 在利用式(3) ~ 式(7) 的理论公式计算根据邻近水泥粒子最近表面间距分布问题时会涉及到水泥粒径范围的选取问题。一般水泥的粒径范围从小于 0.1 μm 到大于 100 μm , 而比面积的 70 % 以上来自于直径小于 3.5 μm 的粒子^[10]。van Breugel 综合以往的文献数据发现, 根据各研究人员采用的测试方法的不同, 水泥的最小粒径在 0.03 ~0.40 μm 之间变化^[10]。这里, 将模型水泥的最小粒径设定为 0.1 μm , 最大粒径则根据 Rosin- Rammler 分布函数中设定的 b、n 值所得到的曲线来选取。采用的模型水泥参数见表4。其中模型水泥 “C380” 的计算比表面积与工程实际中用的水泥的

表4 模型水泥参数
Table 4 Parameter of the model cements

Code	b	n	Diameter/ μm	Calculated specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)
C190	0.005	1.766	0.1 ~100	190
C380	0.039	1.079	0.1 ~100	380
C610	0.075	1.014	0.1 ~100	610

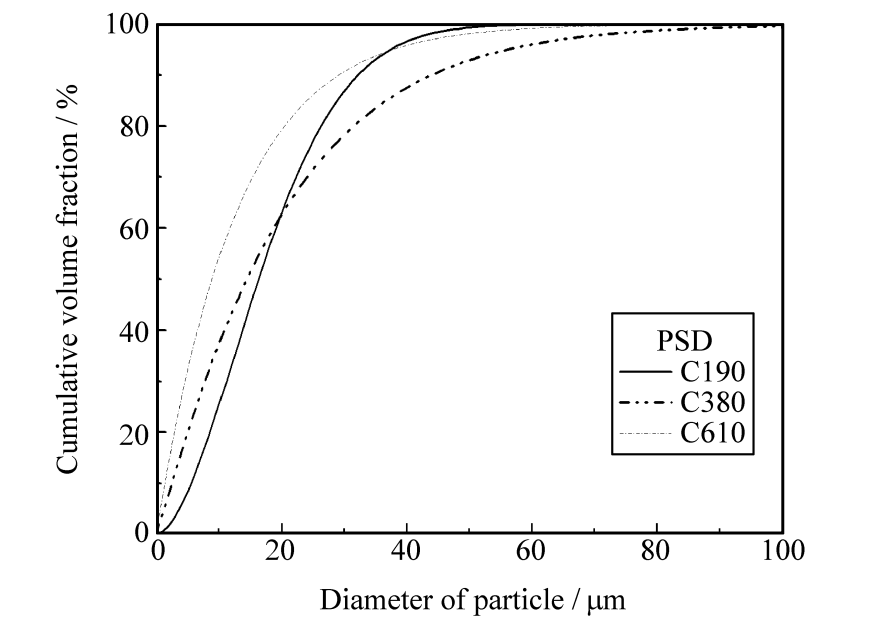


图3 模型水泥的粒径分布
Fig.3 Particle size distributions of model cements

比表面积(约 300 m^2/kg 接近), 而 “C190”、“C380” 和 “C610” 用来对比水泥细度的影响, 其中模型水泥 “C610” 则用来模拟超细混合材掺入的影响。

图4 给出了水胶比对用 “C380” 水泥制备的新拌浆体中邻近水泥粒子的表面间距分布情况。从概率密度曲线看, 在低水胶比时, 曲线的峰值位置并不在最小表面间距的位置。但随着水胶比的降低, 概率密度曲线的位置逐渐向小表面间距的方向偏移, 当水胶比达到 0.15 时(此时的固相体积约为 67.57 %), 粒子间相互接触的比例达到最高。从累计概率分布曲线看, 当水胶比由 0.70 降至 0.15 时, 邻近粒子表面间距的变化范围从 0 ~0.9 μm 迁移到 0 ~0.45 μm 。

同水胶比条件下($w/c = 0.30$), 胶凝材料细度对邻近粒子表面最近间距分布的影响结果见图5。比较图4 和图5 似乎说明胶凝材料细度的影响要大于水胶比的影响。

邻近粒子表面最近间距分布的结果能给出表面间距出现的范围以及表面间距频率峰值位置随水胶

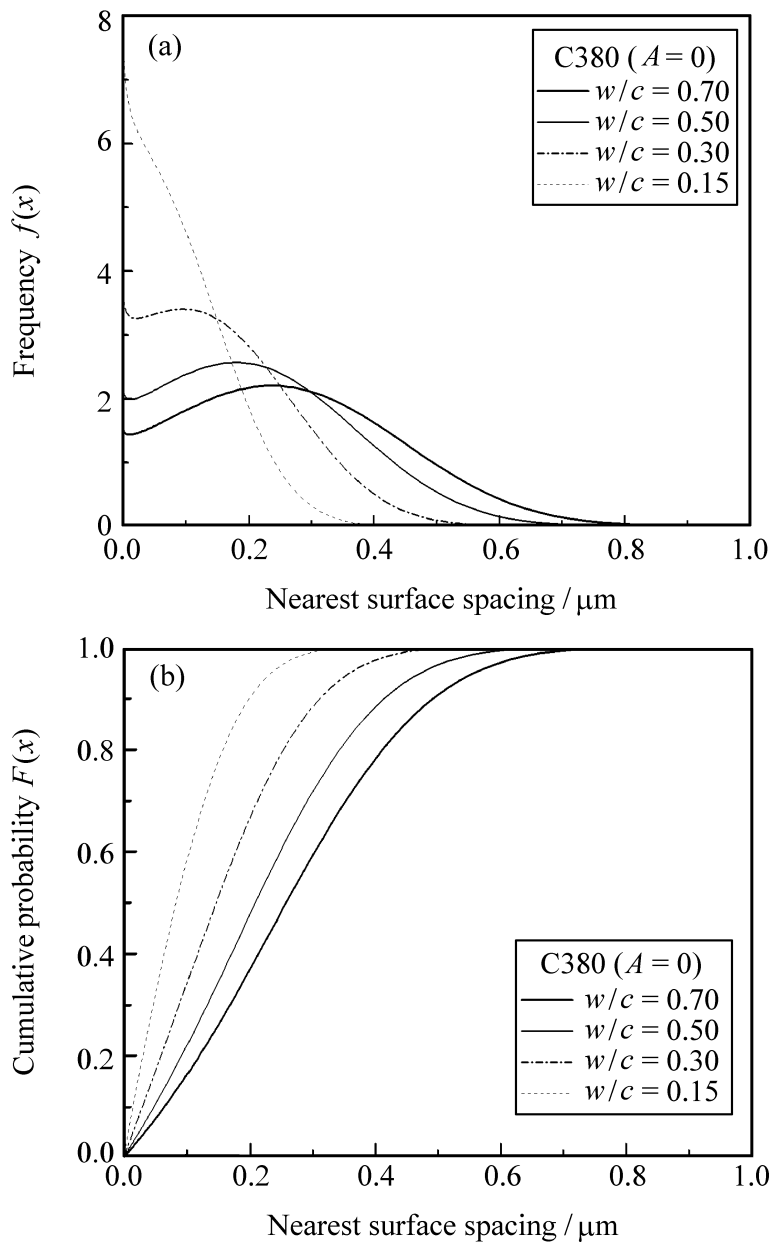


图4 水胶比对邻近胶凝材料粒子表面最近间距分布的影响

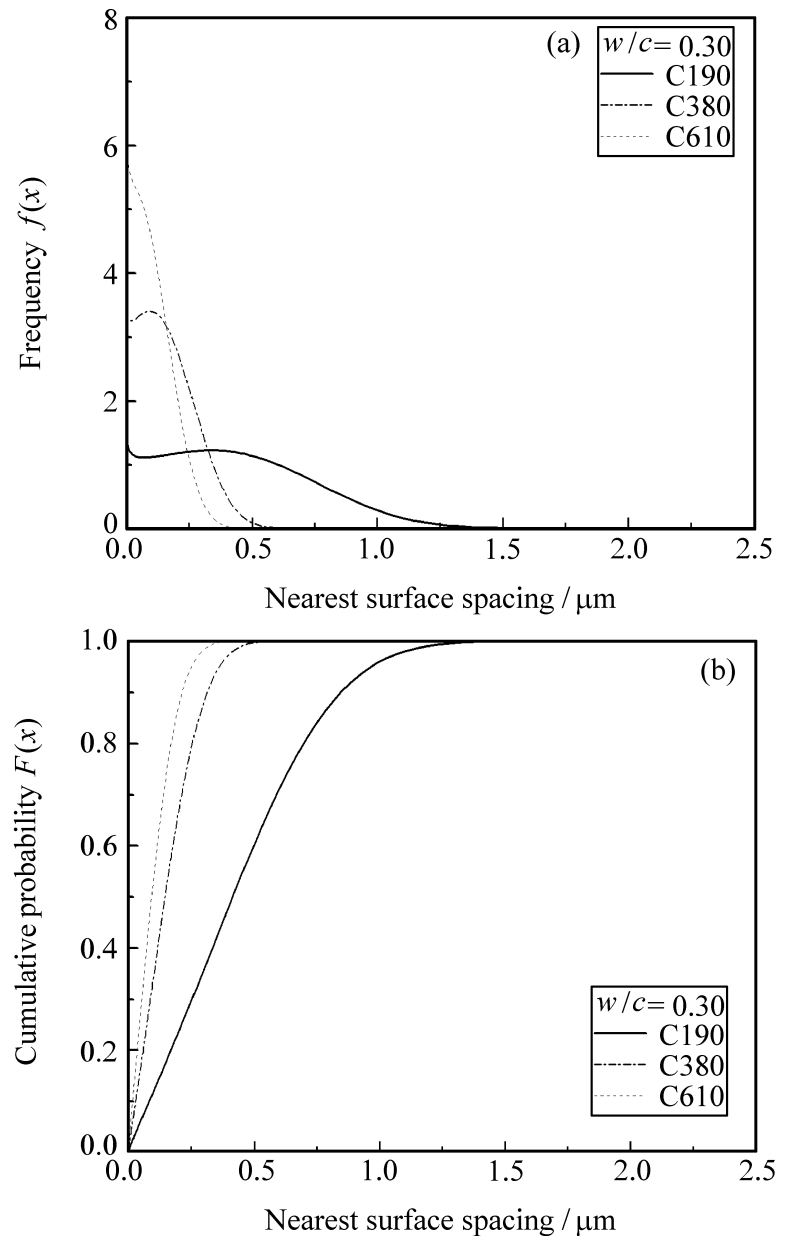
Fig.4 Influence of w/c ratios on the nearest surface spacing between neighboring binder particles

图5 胶凝材料细度对邻近粒子表面最近间距分布的影响

Fig.5 Influence of fineness of binder on the nearest surface spacing between neighboring binder particles

比与胶凝材料细度的变化情况。为了从总体上体现邻近粒子表面最近间距的变化情况，这里就不同细度的模型胶凝材料给出了邻近粒子表面最近间距平均值随水胶比的变化情况(如图6(a)所示)。由图6(a)看出，对于低细度的水泥“C190”，水胶比对邻近粒子表面最近间距平均值的影响程度远大于“C380”和“C610”。但图6(a)并不能确定水胶比和胶凝材料细度二者谁的影响更大，图6(b)给出了水胶比对邻近粒子表面最近间距平均值-体系中胶凝材料体积分数(实际上就是水胶比)-胶凝材料比表面积三者之间的变化关系。可以看出，胶凝材料细度的影响大于水胶比的影响。

4 邻近粒子表面最近间距分布的意义

本文中给出的邻近胶凝材料粒子表面最近间距分布的理论公式，不仅可以用来研究间隙级配的粉体尺度以及比例选取的问题^[6, 7]，还可以研究混凝土中邻近集料表面间距的分布问题^[29]。邻近集料

表面间距分布信息的给出，不仅为用多尺度计算机模拟技术研究水泥基复合材料从微观到细观再到宏观各等级模型尺度选取的合理性提供了依据^[12, 30]；而且为量化研究相邻界面重叠程度对材料微观结构的影响提供了基础^[31, 32]；还能用来解释为什么界面过渡区微观结构的不均匀性同样会出现在基体区^[33]。此外，粉煤灰的微集料效应被认为对水泥基复合材料的性能贡献比较可观，Wang等^[34]曾试图采用由串并联模型形成的混联模型量化粉煤灰的微集料效应，但并没有将理论计算结果与实验结果进行比较。另外，Zimmerman等^[35]早在1986年就指出过串并联以及混联模型在预测材料弹性模量方面的缺陷在于没有考虑到各组成相的空间分布问题，Torquato^[19]和Kachanov^[36]等进一步指出复合材料各组成相的空间分布信息对更准确预测材料性能的重要性。因此，如果能给出那些能够产生微集料效应的粉煤灰粒子的分布信息、体积分数以及反应程度信息，则对定量推断微集料效应对材料性能

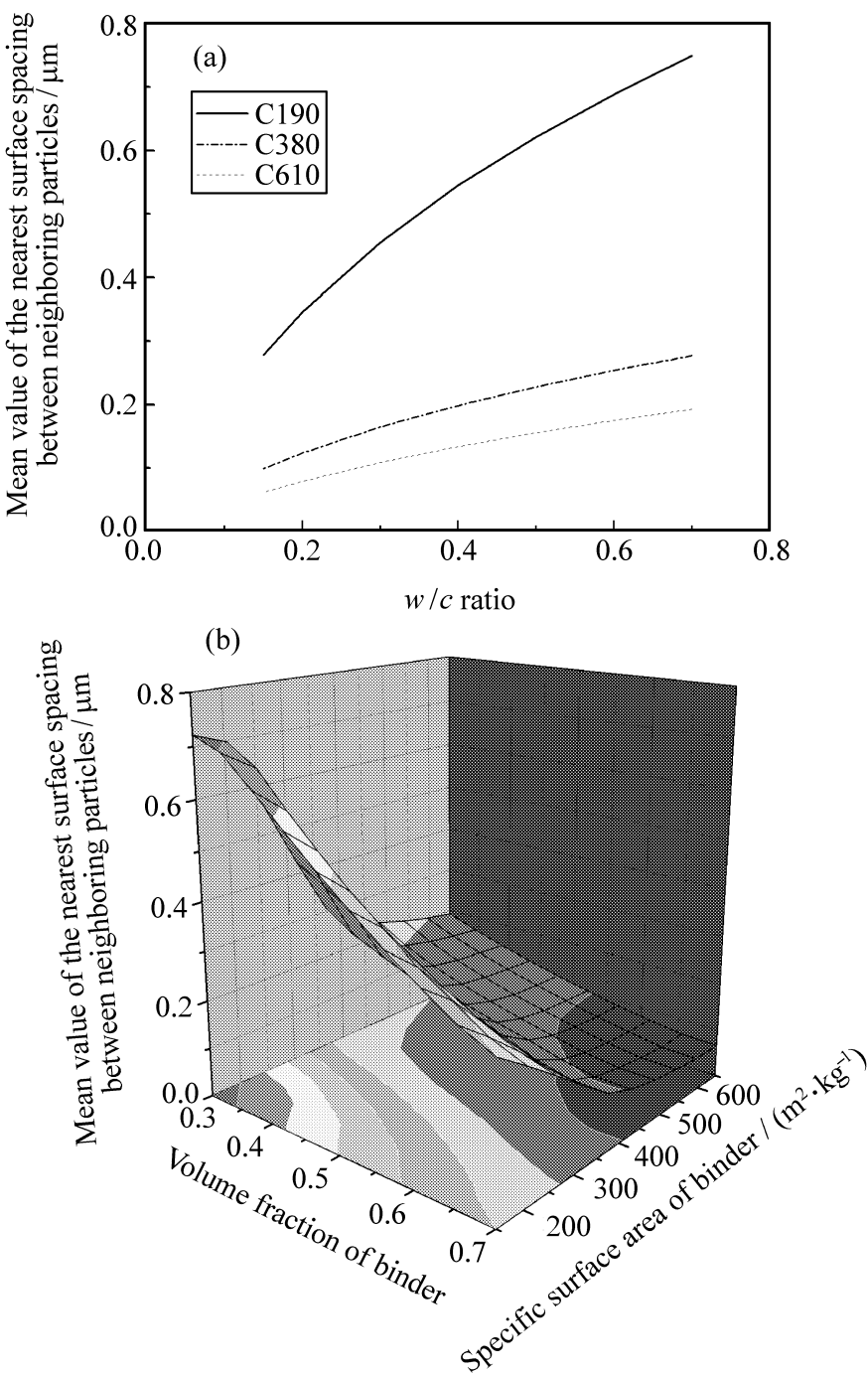


图6 水胶比与胶凝材料细度对邻近粒子表面最近间距平均值的影响
Fig.6 Influence of w/c ratio and fineness of binder on the mean value of the nearest surface spacing between neighboring binder particles

贡献有所帮助。值得注意的是, 胶凝材料(水泥、粉煤灰、矿渣、硅灰等)粒子表面物理化学特性也会对粒子的空间分布形式产生影响(如絮凝), 这必然影响邻近粒子最近表面间距分布, 本文中实际上模拟的是在高效减水剂存在下的结果, 也就是不考虑粒子絮凝的影响。

5 结 论

依据Torquato的最邻近表面函数公式, 推导了新拌浆体邻近胶凝材料粒子表面间距分布的解析解。通过对理论解和模拟实验结果比较发现, 该理论解与模拟实验结果能够很好地吻合。该理论解的给出, 不仅为调配不同细度粉体材料之间比例从而实现高初始堆积密度体系提供了参考, 还可以为研究水泥基复合材料的众多问题服务, 例如可以用

该理论解来求解混凝土中邻近集料表面最近间距分布情况, 从而为采用模拟方法研究水泥基复合材料微观结构时微观样品尺寸的选取提供了依据。此外, 邻近集料表面最近间距分布解析解也为解释邻近集料的交互作用、邻近界面过渡区的交互作用、由界面过渡区形成的连通结构、邻近集料的筛选效应以及粉煤灰的微集料效应等提供了依据。

参考文献:

[1] Gray W A. The packing of solid particles [M]. London: Chapman and Hall, 1969: 1-13.

[2] German R M. Particle packing characteristics [M]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1989: 1-37.

[3] Fuller W B, Thompson S E. The laws of proportioning concrete [J]. Journal of Transportation Division, American Society of Civil Engineers, 1907, 59(1): 67-143.

[4] Yu A B, Zou R P. Prediction of the porosity of particle mixtures: A review [J]. KONA Powder and Particle, 1998, 16(1): 68-81.

[5] Yu A B, Zou R P, Standish N. Modifying the linear packing model for predicting the porosity of nonspherical particle mixtures [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35(10): 3730-3741.

[6] Latham J P, Murjiza A, Lu Y. On the prediction of void porosity and packing of rock particulates [J]. Powder Technology, 2002, 125(1): 10-27.

[7] Peroni N, Sweeting T J. On the correlation of minimum porosity with particle size distribution [J]. Powder Technology, 1985, 42(2): 113-121.

[8] Walraven J C. Aggregate interlock: A theoretical and experimental analysis [M]. Delft: Delft University Press, 1980: 67.

[9] Zheng J J. Mesostucture of concrete: Stereological analysis and some mechanical implications [M]. Delft: Delft University Press, 2000: 19-20.

[10] van Breugel K. Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials [M]. 2nd ed. Delft: Delft University Press, 1997: 305.

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

[12] van H S, Stoeven P, Ye G, et al. Simulation of influence of aggregate surface spacing on the microstructure of fresh and hardened interfacial transition zone [C]// Banthia N, Uomoto T, Bentur A, et al, eds. Proceedings of the 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications (CD-ROM). Vancouver:

- University of British Columbia, 2005: 11.
- [13] Goldman A, Bentur A. Influence of microfillers on enhancement of concrete strength [J]. *Cem Concr Res*, 1993, 23(4): 962-972.
- [14] Tang R Y, Zou R P, Yu A B. Computer simulation of the packing of fine particles [J]. *Phys Rev E*, 2000, 62(3): 3900-3908.
- [15] Xia X, Gopinathan N, Williams R A. Modeling complex packing structures and their thermal properties [J]. *Advanced Powder Technology*, 2002, 13(1): 55-71.
- [16] Atham JP, Murjiza A. The modelling of particle system with real shapes [J]. *Philosophical Transactions, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 2004, 362(1882): 1953-1972.
- [17] Thornton C. Numerical simulations of discrete particle systems [J]. *Powder Tech*, 2000, 109(1/3): 1-298.
- [18] Stroeven M. Discrete numerical modeling of composite materials [M]. Delft: Delft University Press, 1999: 224.
- [19] Torquato S. Random heterogeneous materials: Microstructure and macroscopic properties [M]. New York: Springer-Verlag, 2002: 1-176.
- [20] Lu B, Torquato S. Nearest surface distribution functions for polydispersed particle systems [J]. *Phys Rev A*, 1992, 45(8): 5530-5544.
- [21] Percus J K, Yevick G J. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates [J]. *Phys Rev*, 1958, 110(1): 1-13.
- [22] Lebowitz J L, Helfand E, Praesegaard E. Scaled particle theory of fluid mixtures [J]. *J Chem Phys*, 1965, 43: 774-779.
- [23] Mansoori G A, Carnahan N F, Starling K E, et al. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres [J]. *J Chem Phys*, 1971, 54(4): 1523-1525.
- [24] 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 Huisu, Sun Wei, Stroeven P, et al. Computer simulation of the nearest surface distance distribution between neighboring aggregate grains in concrete [J]. *J Chin Ceram Soc*, 2004, 32(4): 422-427.
- [25] 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 Huisu, Sun Wei, Jiang Jinyang, 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.
- [26] Freundenthal A M. The inelastic behavior of engineering materials and structures [M]. New York: John Wiley & Sons, 1950: 1-26.
- [27] Stroeven P. Implications of the law of aggregate of matter in concrete technology [C]// Brandt A M, Li V C, Marshall I H, eds. *Brittle Matrix Composites 7*. Warsaw: ZTUEK Research-Scientific Institute, 2003: 129-142.
- [28] Hashin Z. Analysis of composite materials: A survey [J]. *Journal of Applied Mechanics*, 1983, 50(3): 481-505.
- [29] 陈惠苏, Sun Wei, Stroeven P, et al. Analytical solution of the nearest surface spacing between neighboring aggregate grains in cementitious composites [J]. *J Chin Ceram Soc(硅酸盐学报)*, 2005, 33(7): 859-863; 870.
- [30] Aabe D, Derk R. Computational materials science: The simulation of materials microstructures and properties [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 1998: 1-12.
- [31] 孙 伟, Mandel J A. 纤维间距对界面层的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 1989, 17(3): 266-271.
Sun Wei, Mandel J A. The effect of fiber spacing on the interfacial layer [J]. *J Chin Ceram Soc*, 1989, 17(3): 266-271.
- [32] 陈惠苏, 孙 伟, Stroeven P. 水泥基复合材料界面过渡区体积分数的定量计算 [J]. *复合材料学报*, 2006, 23(2): 133-142.
Chen Huisu, Sun Wei, Stroeven P. Quantitative solution of volume fraction of interface in cementitious composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(2): 133-142.
- [33] Diamond S. Percolation due to overlapping ITZs in laboratory mortars: A microstructural evaluation [J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(7): 949-955.
- [34] Tang A Q, Zhang C Z, Sun W. Fly ash effects: The microaggregate effect of fly ash [J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(11): 2061-2066.
- [35] Zimmerman R W, King M S, Monteiro P J M. The elastic moduli of mortar as a porous granular material [J]. *Cem Concr Res*, 1986, 16(2): 239-245.
- [36] Achannov M, Sevostianov I. On quantitative characterization of microstructures and effective properties [J]. *Int J Solids Struct*, 2005, 42(2): 309-336.