水泥基复合材料界面过渡区体积分数的定量计算

孙国文[1,2], 孙 伟[1], 张云升[1], 刘志勇[1]

(1. 东南大学 材料科学与工程学院, 211189 南京, sunguowen_2003@163.com;
2. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 050043 河北 石家庄)

摘 要: 为了计算水泥基复合材料的界面过渡区体积分数,采用最邻近表面分布函数和骨料比表面积2种方法,结合实际骨料的筛分曲线,给出了界面过渡区体积分数定量关系式.结果表明:单位体积水泥基复合材料中,当骨料的体积分数<0.5,界面厚度<50 μm时,2种方法计算的误差约为10%;界面区厚度越小,2种方法计算的误差也越小.

关键词: 水泥基复合材料;体积分数;界面过渡区;粒径分布
中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2011)11-0110-04

Quantitative calculation on volume fraction of interfacial transition zone in cement-based composite materials

SUN Guo-wen[1,2], SUN Wei[1], ZHANG Yun-sheng[1], LIU Zhi-yong[1]

(1. School of Material Science and Engineering, Southeast University, 211189 Nanjng, China, sunguowen_2003@163.com;
2. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang TieDao University, 050043 Shijiazhuang, China)

Abstract: To calculate the volume fraction of interfacial transition zone (ITZ) in cement-based composite materials, two quantitative expressions combining with actual sieve curve were put forward based on the most nearest surface distribution function and an approximate way of surface area of aggregates. The results show that the error of the ITZ fraction was about 10 percent, when the volume fraction of aggregate and the ITZ thickness per unit volume concrete is less than 0.5, 50 μm, respectively, and the smaller the ITZ thickness, the smaller the calculated difference between two methods.

Key words: cement-based composite materials; volume fraction; interfacial transition zone; particle size distribution

扫描电子显微镜、能谱X-射线、背散射电子图像、压汞仪以及显微硬度仪等[1-5]现代先进分析测试手段和实验均表明,混凝土中骨料附近浆体的微观结构与基体中微观结构不同,也不同于纯水泥浆体的微观结构[6-7],这种特殊的结构称之为界面过渡区(ITZ,简称界面区).目前,普遍将界面区形成的原因归结为边界效应以及泛浆所致水积聚于骨料周围[8],导致界面区的孔隙率、水灰比和水化程度远高于远离骨料的水泥基体.界面区这种特殊结构对混凝土的传输性能[9-10]以及力学性能[11-12]有显著影响,其程度的大小取决于界面区的梯度结构,特别是界面区的体积分数.然而,界面区体积分数的量化存在2方面困难:1)单位体积混凝土中骨料的体积分数一般占60%~80%,界面区之间重叠程度很高;2)骨料的形貌以及界面区厚度变化都对界面区的计算造成影响.为此,基于计算机模拟技术,Garboczi等[13]较早采用随机点采样的方式来计算界面区体积分数;Zheng等[14]基于混凝土细观结构特征,结合Monte-Carlo数值积分方法,提出了界面体积百分比的计算方法,然而这2种方法都比较耗时.如果能够直接获得计算界面区体积分数的解析解则更具通用性.Lu等[15]在物理学领域中针对多

收稿日期: 2010-06-17.
基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2009CB623200);
国家高技术研究发展计划资助项目(2008AA030794).
作者简介: 孙国文(1977—),男,博士生;
孙 伟(1935—),女,教授,中国工程院院士.

尺度球形粒子提出的最邻近表面分布函数为定量求解混凝土中界面区体积分数提供了可能. 另外，也可以采用骨料表面积与界面区厚度乘积近似的方法来计算界面区的体积分数. 基于此本文根据 Torquato 的最邻近表面分布函数给出了实际混凝土中界面区体积分数的计算，并与此表面积近似法进行了比较.

1　混凝土界面区过渡区体积分数

1.1　界面区之间任意重叠的体积分数计算

Lu 等提出一个具有几何统计意义的复合材料解析表达式，该表达式的建立可以用来预测多尺度球形粒子堆积的体积分数. 当假定水泥基复合材料由球形骨料、界面区和基体 3 部分组成. 认为在每个骨料周围都包裹着厚度为 t_{ITZ} 的膜层，即界面层. 界面区之间可以任意地重叠，而球形骨料之间不可以重叠，这种假定比较符合实际，所以，Garboczi 等也将该式用于混凝土中界面区体积分数的定量计算. 界面区的体积分数（V_{ITZ}）可表达为

$$V_{ITZ} = 1 - V_a - (1 - V_a) \cdot \exp[-\pi N(ct_{ITZ} + dt_{ITZ}^2 + gt_{ITZ}^3)]. \quad (1)$$

其中：

$$c = \frac{4(R^2)}{1 - V_a},$$

$$d = \frac{4(R)}{1 - V_a} + \frac{8\pi N_V (R^2)^2}{(1 - V_a)^2},$$

$$g = \frac{4(R)}{3(1 - V_a)} + \frac{16\pi N_V (R^2)^2 (R)}{3(1 - V_a)^2} + \frac{64A\pi^2 N_V^2 (R^2)^3}{27(1 - V_a)^3}.$$

式中：N_V 为单位体积混凝土中骨料的数量；V_a 为骨料的体积分数；式(1) 中的系数 a 根据不同的模型可分别取为 0，2，3；c、d 和 g 的确定需要根据实际骨料粒径分布确定其数量的平均粒径以及平均粒径的平方. 由式(1) 可知，影响界面区体积分数的因素包括骨料级配、骨料体积分数和界面区厚度. 对于给定混凝土配合比，这些变量是可以确定的.

当然，实际混凝土中的骨料近似为球形且密度相同时，得到的级配是体积区间概率或者是体积区间累计概率分布. 由式(1) 可知，要进行界面区体积分数定量计算，需要将体积基概率密度转化为数量基概率密度.

对于连续性分布的球形骨料粒子而言，假定骨料的体积基累计概率分布函数为 $F_V(D)$，其中：D 为粒子的直径；V 为体积；$f_V(D)$ 为骨料的体积基概率密度函数；$f_N(D)$ 为骨料粒子的数量基概率密度函数. $f_V(D)$ 对 $F_V(D)$ 直接求导得到

$$f_V(D) = F_V'(D) = \frac{\mathrm{d}F_V(D)}{\mathrm{d}D}. \quad (2)$$

已知直径为 $(D - \mathrm{d}D/2, D + \mathrm{d}D/2)$ 的球形粒子间的区间概率时，可求得在该区间球形骨料粒子数量为

$$n(D)\mathrm{d}D = \frac{f_V(D)\mathrm{d}D}{\frac{\pi}{6}D^3}. \quad (3)$$

对式(3) 积分可得到整个区间上所有粒子数量为

$$\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} n(D)\mathrm{d}D = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} \frac{f_V(D)\mathrm{d}D}{\frac{\pi}{6}D^3}. \quad (4)$$

最后求得球形骨料粒子的数量基概率密度函数为

$$f_N(D)\mathrm{d}D = \frac{n(D)\mathrm{d}D}{\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} n(D)\mathrm{d}D} = \frac{D^{-3} f_V(D)\mathrm{d}D}{\int_{D\min}^{D\max} D^{-3} f_V(D)\mathrm{d}D}. \quad (5)$$

所以，对于连续性分布的球形骨料粒子而言，就可以直接用式(5) 来进一步确定其数量的平均粒径以及平均粒径的平方. 但对实际骨料而言，得到的是筛分曲线是离散函数形式，应用式(5) 时需要对每一级筛上的骨料做合理的假定才能应用到式(1) 中. 如本文假定骨料呈体积均匀分布，在第 i 级与 $i + 1$ 级筛之间，混凝土中骨料的总体积在 $(V, V + \mathrm{d}V)$ 区间分布时，可表示为

$$p(V)\mathrm{d}V = \frac{C_i \mathrm{d}V}{(V_{i+1} - V_i)}. \quad (6)$$

式中 C_i 为在第 i 级筛上骨料的体积分数. 将式(6) 代入式(2) ~ 式(5) 中计算水泥基材料中骨料的数量.

1.2　近似计算界面区体积分数

由上述分析可知，应用式(1) 来计算界面区体积分数时，需要对实际骨料在每一级筛上做合理的假设，计算过程相对复杂. 在不考虑界面区之间的重叠效应时，也可近似得到界面区体积分数. 就一个直径为 D 的球形骨料而言，在该骨料上均匀包裹一厚度为 t_{ITZ} 的界面层，其体积为

$$V_{ITZ}(D) = \frac{\pi}{6}(D + 2t_{ITZ})^3 - \frac{\pi}{6}D^3 = \frac{\pi}{6}(6D^2 t_{ITZ} + 12Dt_{ITZ}^2 + 8t_{ITZ}^3). \quad (7)$$

当 $D \gg t_{ITZ}$ 时

$$V_{\mathrm{ITZ}}(D) \approx \pi D^2 t_{\mathrm{ITZ}}. \tag{8}$$

式(7)可以近似表达一个球形骨料粒子的体积,即骨料粒子的表面积与界面区厚度的乘积,但对混凝土中大小不同的所有骨料,其计算如下:

如果骨料的级配分为 M 级,第 i 级的平均直径是 $D_i(i = 1,2,\cdots,M)$,相应的体积分数是 V_i,那么在第 i 级上骨料的总的表面积为

$$S_a(i) = \frac{6V_i}{D_i}. \tag{9}$$

对于 M 级配的所有骨料总的表面积为

$$S_a = V_a \sum_{i=1}^{M} S_a(i). \tag{10}$$

式中 V_a 为单位体积混凝土中骨料的体积分数.

划分骨料的级配的 M 值要足够大,这样计算的结果更准确. 这样每个骨料被相同的厚度 ITZ 包裹时,界面区的体积分数可近似表达为

$$V''_{\mathrm{ITZ}} \approx t_{\mathrm{ITZ}} S_a = t_{\mathrm{ITZ}} V_a \sum_{i=1}^{N} \frac{6V_i}{D_i}. \tag{11}$$

2 界面区体积公式在水泥基复合材料中的应用

采用 Sun 等详细给出的骨料筛分数据,来说明应用式(1)和式(11)来计算界面区的体积分数. 骨料的级配曲线如图 1 所示,砂浆以及混凝土的配合比如表 1 所示. 砂子、石子、水泥和水的相对密度依次是 2.69, 2.62,3.15 和 1.00 $\mathrm{cm^3/g}$.

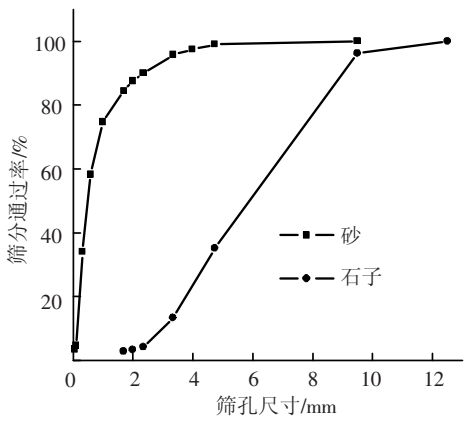

图 1 砂和石子的筛分曲线

表 1 砂浆和混凝土配合比(各组成材料的相对质量比)

编号	水灰比	水泥	砂子	石子
1m	0.53	1.0	1.0	–
2m	0.53	1.0	3.0	–
3m	0.35	1.0	1.0	–
4m	0.35	1.0	3.0	–
5m	0.23	1.0	1.0	–
6m	0.23	1.0	3.0	–
7c	0.53	1.0	2.0	3.0
8c	0.35	1.0	1.5	2.5
9c	0.23	1.0	1.2	1.8

注:m 为砂浆; c 为混凝土.

首先根据混凝土的配合比以及各组成材料的密度,得到各组成材料的体积分数如表 2 所示. 应用式(1)来计算界面区的体积分数时,认为骨料在每一级筛上呈体积均匀分布,Garboczi 等认为界面区的厚度取决于水泥粒子的平均粒径,与骨料的级配以及体积无关. 所以,本文界面区的厚度设为 10,30 和 50 μm,采用 2 种方法计算的结果如表 2 所示. 对砂浆而言,从表 2 中可以直观地看出,当骨料的体积分数 $V_a < 50\%$,即使界面区厚度 $t = 30$ μm,根据式(11)得到的 V''_{ITZ} 与 V_{ITZ} 相差很小. 若以 $(V''_{\mathrm{ITZ}} - V_{\mathrm{ITZ}})/V_{\mathrm{ITZ}}$ 表示两者计算的误差,在 2 m 砂浆中,界面区厚度 t 分别为 10 μm 和 30 μm 时,其误差分别是 11.66% 和 7.20%,但是当界面区厚度 t 为 50 μm 时,误差相对增大. 说明界面区厚度对其体积分数有显著影响. 另一方面,当界面区厚度恒定时,界面区体积分数随骨料体积分数的增大而增大,如混凝土 7,8 和 9 这3 个配比, $t = 50$ μm 时,误差分别是 32.62%, 11.75% 和 32.65%. 主要是因为骨料体积分数较大时,小骨料填充于大骨料之间,骨料之间的表面间距变小,导致界面区的重叠程度增大,相应的误差也增大. 混凝土 7,8 和 9 之间的误差大小也表明,混凝土的配合比对界面区体积分数也有影响.

表 2 界面区体积分数计算结果

编号	浆体体积/%	骨料体积/%	根据式(13)~式(15)得到 V''_{ITZ}/%			采用式(3)得到的 V_{ITZ}/%		
			$t = 10$ μm	$t = 30$ μm	$t = 50$ μm	$t = 10$ μm	$t = 30$ μm	$t = 50$ μm
1m	69.38	30.62	6.00	18.00	30.00	5.44	18.39	32.04
2m	43.03	56.97	11.17	33.50	55.83	9.86	28.14	38.45
3m	64.06	35.94	7.04	21.13	35.22	6.37	21.10	35.56
4m	37.27	62.73	12.30	36.89	61.48	10.70	28.26	35.50
5m	59.34	40.66	7.97	23.91	39.85	7.18	23.27	37.87
6m	32.73	67.27	13.19	39.56	65.93	11.30	27.44	32.11
7c	30.85	69.15	4.23	12.70	21.18	2.55	9.06	15.97
8c	30.47	69.53	4.26	12.78	21.30	3.19	11.23	19.06
9c	32.38	67.62	4.14	12.43	20.72	2.44	8.73	15.62

注:m 为砂浆; c 为混凝土.

通过上述分析表明，应用式(1)和式(11)来计算界面区体积分数时，当骨料的体积分数 V_a < 50%，界面区厚度 < 50 μm 时，其误差约为 10%，界面区厚度越小，相应的误差也越减小，所以在一定的条件下，可以采用式(11)近似取代式(1)来计算界面区体积分数.

3　结　论

1）工程应用混凝土中的骨料，其级配是用体积基区间概率或者体积基累计概率表示，从数学角度讲，是一离散函数，应用 Torqutao 的邻近分布函数来计算界面区体积分数时，须对骨料在每一级筛上进行合理假设.

2）不考虑界面区重叠效应时，采用骨料的表面积与界面区厚度乘积来近似获得界面区体积分数. 与 Torqutao 的邻近分布函数法相比，当骨料的体积分数 < 0.5，界面区厚度 < 50 μm，这 2 种方法计算的误差约为 10%，界面区厚度越小，2 种方法计算的误差也越小.

3）影响界面区体积分数的主要因素是骨料级配、骨料体积分数和界面区厚度. 对于给定的骨料级配，在界面区厚度和骨料体积分数一定范围内，界面区体积分数随其厚度和骨料体积分数的增大而增大，两者相比较，界面区厚度对界面区体积分数的影响更大.

参考文献：

[1] DIAMOND S, MINDESS S. SEM investigations of fracture surfaces using stereo pairs: III. Fracture surfaces of mortars [J]. Cement and Concrete Research, 1994, 24(6): 1140 – 1152.

[2] SUGAMA T, CARCIELLO N, KUKACKA L E, *et al.* Interface between zinc phosphate-deposited steel fibres and cement paste [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(11): 2863 – 2872.

[3] SCRIVENER K L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: Understanding and quantification [J]. Cement & Concrete Composites, 2004, 26(8): 935 – 945.

[4] YE G. Percolation of capillary pores in hardening cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 5(1): 167 – 176.

[5] GAO J M, QIAN C X, LIU H F, *et al.* ITZ microstructure of concrete containing GGBS [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(7): 1299 – 1304.

[6] GARBOCZI E J. Computational materials science of cement-based materials [J]. Materials and Structures, 1993, 26(4): 191 – 195.

[7] SCRIVENER K L, NEMATI K M. The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(1): 35 – 40.

[8] OLLIVIER J P, MASO J C, BOURDETTE B. Interfacial transition zone in concrete [J]. Advanced Cement Based Materials, 1995, 2(1): 30 – 48.

[9] GARBOCZI, E J, BENTZ D P. Modelling of the microstructure and transport properties of concrete [J]. Constr Build Mater, 1996, 10(5): 293 – 300.

[10] CARÉ S. Influence of aggregates on chloride diffusion coefficient into mortar [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(7): 1021 – 1028.

[11] 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.

[12] SUN Z H, GARBOCZI E J, SHAH S P. Modeling the elastic properties of concrete composites: Experiment, differential effective medium theory, and numerical simulation [J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 29(1): 22 – 38.

[13] GARBOCZI E J, BENTZ D P. Analytical formulas for interfacial transition zone properties [J]. Advanced Cement Based Materials, 1997, 6(3/4): 99 – 108.

[14] ZHENG J J, ZHOU X Z. Percolation of ITZs in concrete and effects of attributing Factors [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2007, 19(9): 784 – 790.

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

（编辑　张　红）