

软物质系颗粒材料组成、微结构与传输性能之间关联建模综述

许文祥 孙洪广 陈文 陈惠苏

A review of correlative modeling for transport properties, microstructures, and compositions of granular materials in soft matter

Xu Wen-Xiang Sun Hong-Guang Chen Wen Chen Hui-Su

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 178101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.178101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

面心立方固溶体合金的团簇加连接原子几何模型及典型工业合金成分解析

[Cluster-plus-glugue-atom model of FCC solid solutions and composition explanation of typical industrial alloys](#)

物理学报.2016, 65(3): 036101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.036101>

基于 GaSb/CdS 薄膜热光伏电池的器件设计

[Device design of GaSb/CdS thin film thermal photovoltaic solar cells](#)

物理学报.2015, 64(9): 096102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.096102>

液氮冲击中铋化铟焦平面探测器形变研究

[Deformation modeling of InSb IRFPAs under liquid nitrogen shock](#)

物理学报.2014, 63(15): 156101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.156101>

纯铜 [0 1  $\bar{1}$ ] 倾侧型非共格  $\Sigma_3$  晶界结构稳定性分子动力学模拟研究

[Molecular dynamics simulation on the structural stability of \[0 1  \$\bar{1}\$ \] tilt incoherent  \$\Sigma\_3\$  grain boundaries in pure copper](#)

物理学报.2013, 62(15): 156102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.156102>

具有形状记忆效应的新型智能阻尼材料及其热弹性力学性能研究

[Research on the shape memory effect and thermalelasticity of a novel intellectual damping material](#)

物理学报.2012, 61(16): 168102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.168102>

专题: 软物质研究进展

# 软物质系颗粒材料组成、微结构与传输性能 之间关联建模综述\*

许文祥<sup>1)†</sup> 孙洪广<sup>1)</sup> 陈文<sup>1)‡</sup> 陈惠苏<sup>2)</sup>

1)(河海大学力学与材料学院, 软物质力学研究所, 南京 211100)

2)(东南大学材料科学与工程学院, 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189)

(2016年5月31日收到; 2016年7月4日收到修改稿)

作为一种典型的软物质体系, 颗粒材料的传输性能对相关工程材料在实际工程中应用的耐久性和服役寿命具有至关重要的影响. 材料的物理性能通常依赖于其微结构特征, 而颗粒材料微观结构的形成又直接与其成分结构密切相关. 因此, 清楚、准确地认识颗粒材料的组成、微结构与其传输性能之间的多尺度关联机理是提升颗粒材料力学性能和耐久性的保障. 本文综述了当前颗粒多相复合材料传输性能建模的研究现状, 着重介绍了颗粒材料传输性能建模涉及的三个主要方面: 颗粒材料组成结构的建模、材料内部孔相和界面微结构的定量表征、颗粒材料传输行为的建模方法. 并对复杂拓扑几何颗粒的构造、非球形粒子接触判据和随机堆积模型、界面厚度和孔隙率分布、界面体积分数、软化粒子(包括孔隙和界面)渗流以及颗粒多相复合材料有效扩散和反常扩散性能等领域的研究进展和前沿给予阐述, 总结和展望了颗粒多相复合材料多尺度力学行为建模有待拓展的研究方向.

关键词: 颗粒材料, 随机堆积, 渗流, 传输性能

PACS: 81.05.Rm, 61.43.Bn, 64.60.ah, 66.30.Dn

DOI: 10.7498/aps.65.178101

## 1 引言

颗粒材料是由大量不同尺度离散颗粒组成的复杂多相体系, 它普遍存在于自然界和工程实践中, 例如沙漠、泥石流、混凝土、陶瓷、玻璃、胶体、聚合物、纤维等复合材料体系. 提升颗粒材料在实际工程应用中的耐久性和服役寿命是当今力学、物理、材料、水利工程和土木工程等学科研究的热点问题 and 前沿领域. 根据现代材料科学的基本理论, 材料的物理性能与其组成、微结构之间存在内在紧密的关联, 充分地探析和掌握材料的组成和微结构信息是深入理解材料力学和传输性能的关键. 颗粒材料作为一种典型的非均质多相复合材料, 它的内

部结构直接影响到侵袭性活性介质在其内部传输的速率和路径, 而颗粒材料微结构的形成同样依赖于其组成结构. 因此, 若想揭示因侵袭性活性介质传输导致颗粒材料过早的劣化本质, 必须清楚地认识和理解颗粒材料组成、微结构和传输性能之间的多尺度关联机理, 以便通过优化组成来调控材料的微结构, 达到改善颗粒材料传输行为的目的, 从而提高颗粒材料在实际工程应用中的耐久性和服役寿命.

20世纪末, 在诺贝尔物理学奖获得者 de Gennes 等国际著名软物质学者的大力提倡下, 颗粒材料物理性能的研究引起了越来越多的关注. 经历近 30 年的研究发展, 对颗粒材料的试验、理论和数值研究已经成为当前力学、物理、材料、水利工

\* 国家自然科学基金(批准号: 11402076, 11572112, 11572111)、江苏省自然科学基金(批准号: BK20130841)和中央高校基本业务费专项资金(批准号: 2016B06314)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [xuwenxiang@hhu.edu.cn](mailto:xuwenxiang@hhu.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [chenwen@hhu.edu.cn](mailto:chenwen@hhu.edu.cn)

程和土木工程等学科的热门课题。值得一提的是,从2012年起,我国国家自然科学基金委员会连续5年(2012—2016)将“软物质体系的物理问题: 1) 软物质微结构与相互作用, 2) 界面体系结构、功能特性及调控等作为我国自然科学研究的重点支持领域<sup>[1]</sup>。对于试验研究,人们主要运用宏观唯象试验、或与微细观试验相结合的方法对颗粒材料的物理性能进行观察,提出了很多宝贵的经验公式,并解决了大量的实际问题<sup>[2]</sup>。尽管如此,唯象试验的研究不仅需要花费大量的时间、人力和物力,而且得到的试验结果往往因试验条件、环境条件、以及原材料组成等的变化而相对离散化,可复制性不强。此外,随着研究尺度的进一步深入,小尺度如微观层次的试验研究对样本的制作技术、测量的硬件配置以及操作技术等的要求都越来越高。因此,仅仅靠试验研究很难满足对颗粒材料探索与发展的需求。在理论和数值研究方面,近年来,随着计算固体力学和计算材料学的迅猛发展,颗粒材料计算力学作为材料科学在力学学科的一个前沿分支学科已经集聚了力学、材料、物理、水利工程、土木工程、计算机等多学科融合交叉的特点<sup>[3]</sup>。颗粒材料计算力学主要采用理论和数值仿真技术研究颗粒材料的物理行为特征,而且在颗粒介质的计算固体力学、材料力学、统计力学、细观力学等研究方面取得了突破性进展<sup>[4-7]</sup>,其中,国内在近20年的发展历程中也涌现出了一批优秀的研究成果<sup>[8-12]</sup>。然而,近10年来出现的新的工程需求(如:西部和近海地区混凝土结构长期处在氯盐侵蚀环境中)以及新的盐碱土壤灾害,促使研究人员探索并揭示这些没有得到深刻认识而又关系国计民生的颗粒材料的传输行为,而且这也关乎国家重大基础设施的安全和子孙后代赖以生存的基础。这些科学问题和国家需求成为推动颗粒材料传输性能研究的源动力。

颗粒材料是复杂的多尺度离散介质,其组成形式在某种程度上可以看成是由不同尺度的硬/软化粒子随机堆积结构,其中涉及纳米尺度的硬化粒子自组装结构<sup>[13]</sup>、微观尺度的硬化粒子紧密堆积结构<sup>[14]</sup>、细-宏观尺度的颗粒松散堆积结构<sup>[15]</sup>以及作为软化粒子的离散孔隙或界面的随机堆积结构<sup>[16]</sup>。不同尺度的粒子堆积形式具有不同的物理机理,而且不同尺度结构之间又互相具有关联性。一般而言,微纳尺度的各向同性粒子的随机堆积形式满足布朗运动,且颗粒运动学能很好地描述各向

同性粒子的运动规律,近30年是该理论发展的黄金期<sup>[17]</sup>。但是,颗粒材料中的离散粒子普遍呈现各向异性特征,包括尺寸的各向异性、形状的各向异性、表面性能的各向异性(Janus particles)以及多种混合各向异性<sup>[18]</sup>。尺寸和形状的各向异性特征给粒子自身带来较多的自由度,必然引起复杂多样化的粒子堆积行为。另外,粒子间的空隙通常充满着界面、孔隙、或流体等介质,这些界面、孔隙微结构形成的物理机理依赖于粒子的堆积行为,而不同物理机理的界面、孔隙结构会在颗粒材料内部产生多样的传输通道,直接影响侵袭性活性介质的传输速率。因此,对颗粒材料传输行为机理的研究,首先需要探析颗粒材料中离散粒子的堆积行为,其次要掌握在多样化的组成形式驱动下界面、孔隙微结构的演化规律。

本文结合作者在颗粒材料计算力学等相关研究中的积累,对国内外颗粒多相材料组成结构、微结构和传输性能的理论 and 数值研究现状和发展趋势进行综述。首先总结基于各向异性离散粒子随机堆积行为构建颗粒材料组成结构的研究现状,着重分析形状各向异性粒子的构造、非球形粒子的接触检测和随机堆积方式的发展动态;其次介绍在颗粒材料组成结构驱动下界面和孔隙微结构定量表征技术的研究现状,以孔隙率分布和界面厚度、界面体积分数、软化粒子(如:离散孔隙和界面)渗流为主要的微结构特征量进行阐述;然后选择扩散行为作为传输性能的研究对象,比较分析有效扩散和反常扩散这两类扩散行为的主要特点和建模方法;最后,对颗粒材料组成结构建模、微结构定量表征和传输行为建模等有待拓展的研究方向给出建议。

## 2 颗粒材料组成结构建模

利用离散颗粒随机堆积模型构建颗粒材料组成结构主要受三个基本条件控制: 1) 形状各向异性粒子的构造; 2) 形状各向异性粒子间的接触判据; 3) 粒子的随机堆积方式。以下重点阐述这三个基本条件的发展历程。

### 2.1 形状各向异性粒子的构造

近年来,在化学领域中,随着合成技术的不断提高,各种不同形状的各向异性胶体粒子已经被成功地合成,比如二维椭圆、多边形、三维的椭球、柱

体、立方体等<sup>[18]</sup>. 对于这些较规则粒子几何形态的重构, 可以由代数或几何表达式实现, 例如, 可以分别通过二次曲线或二次曲面方程表示一般性椭圆或椭球的几何形态(具有空间取向性和位置性的椭圆或椭球)<sup>[19,20]</sup>; 可以分别通过线性规划、voronoi tessellations 等方式表征具有空间取向性的多边形、多面体等<sup>[21,22]</sup>; 也可以利用空间点信息、棱信息和面信息组合方式描述规则凸多边形或多面体的几何形态<sup>[23-25]</sup>. 尽管前期的这些积累为揭示颗粒材料的组成结构发挥了巨大的推动作用, 但是随着研究的不断深入, 早期较规则颗粒形态的重构并不能满足人们日益对颗粒材料组成结构认识提高的需求, 对颗粒材料内部真实组成结构的模拟和重构是相关研究人员一直追求的目标和动力, 人们渴望探求如何表征颗粒材料内部纷繁复杂的颗粒几何形态. 目前, 对于非规则颗粒形态的重构方法主要有五种: 1) 数学级数展开方法; 2) 图像分析方法; 3) 球(圆)集合方法; 4) 规则粒子延拓方法; 5) Minkowski sum 方法.

1) 数学级数展开方法, 其基本思想主要是通过选取特定的级数来描述不规则粒子的几何形态、尺寸、物理特性等. 对于二维体系, 傅里叶级数(Fourier series)展开形式为构造多边形的几何形态提供了可能<sup>[26]</sup>, 如(1)式所示.

$$R(\theta) = a_0 + \sum_{m=1}^{\infty} (a_m \cos m\theta + b_m \sin m\theta), \quad (1a)$$

$$R_0 = A_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{\infty} A_m^2, \quad (1b)$$

$$A_m^2 = a_m^2 + b_m^2, \quad (1c)$$

$$A_0 = a_0, \quad (1d)$$

式中,  $R(\theta)$  是极角  $\theta$  对应的极半径,  $R_0$  是等效半径,  $A_m$  是傅里叶级数振幅,  $A_0$  为平均半径. Kwan 等<sup>[27]</sup> 在极坐标系中通过变换傅里叶级数方程实现

了对任意形状的二维多边形构造, 如(2)式所示.

$$R(\theta) = A_0 + \sum_{m=1}^{M_0} A_m \cos(m\theta + \alpha_m), \quad (2)$$

式中,  $\alpha_m$  为多边形的相角,  $M_0$  为多边形的边的数量. 然而, 三维体系的构造远比二维体系困难且复杂, 相关的研究非常少, 包括美国标准技术研究所(NIST)研究员 Garboczi<sup>[28-30]</sup>、捷克理工大学的 Ryppl<sup>[31]</sup>、香港城市大学的 Zhou 等<sup>[32]</sup> 以及我们研究团队<sup>[33]</sup> 开展了初步的研究工作, 他们尝试着利用球谐函数(spherical harmonic function)展开形式构造接近真实集料颗粒的非凸形粒子几何形态, 如(3)式所示.

$$r(\beta, \varphi) = \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{h=-s}^s a_{sh} Y_s^h(\beta, \varphi), \quad (3)$$

式中,  $r(\beta, \varphi)$  是在球坐标系下沿着方向角  $(\beta, \varphi)$  从粒子中心到表面上点的径向距离,  $\beta$  为天顶角,  $\varphi$  为方位角,  $a_{sh}$  是系数,  $Y_s^h(\beta, \varphi)$  为具有  $h$  阶  $s$  度的球谐级数, 其值可以由伴随勒让德多项式表示<sup>[33]</sup>:

$$Y_s^h(\beta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{(2s+1)(s-h)!}{4\pi(s+h)!}\right)} \times P_s^h(\cos(\beta)) e^{ih\varphi}, \quad (4)$$

式中  $P_s^h(x)$  为伴随勒让德多项式. 对于(3)式和(4)式, 只要已知真实颗粒系数  $a_{sh}$  和在球坐标系中划定的  $s$  度, 即能在三维空间中确定组成该颗粒表面上点的几何信息. 图1为以真实砾石颗粒为例, 取不同的  $s$  度利用上述球谐函数构造的颗粒几何形态. 可以看到当  $s=1$  时颗粒表面纹理非常光滑细腻等价于完美的球形; 随着  $s$  度的增大, 颗粒表面纹理粗糙度增加, 形状也随之复杂; 当  $s \geq 5$  时, 构造的粒子几何形态已经与真实卵石颗粒的表面纹理非常接近.

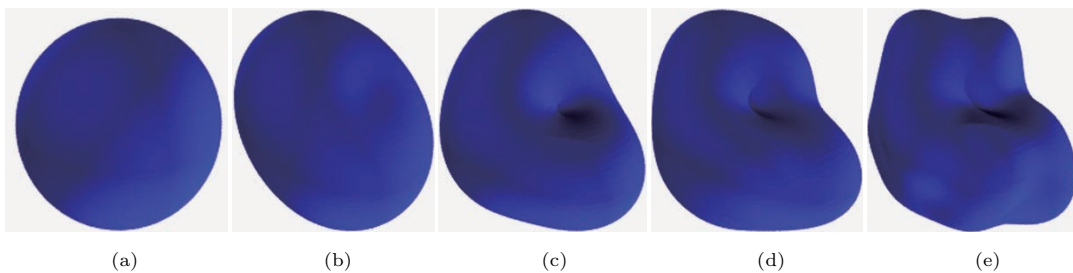


图1 利用球谐函数展开形式构造真实砾石颗粒几何形态 (a)  $s = 1$ ; (b)  $s = 2$ ; (c)  $s = 3$ ; (d)  $s = 5$ ; (e)  $s = 7$   
 Fig. 1. Reconstruction for geometric morphology of a gravel using spherical harmonic function: (a)  $s = 1$ ; (b)  $s = 2$ ; (c)  $s = 3$ ; (d)  $s = 5$ ; (e)  $s = 7$ .

尽管级数展开式可以较好地描述二维和三维不规则非凸形颗粒几何形态,但是从以上公式可以看到构造粒子的几何形态需要已知级数的系数(如  $A_0$  和  $a_{sh}$ ),而该系数并不能直接得出,通常需要借助图像扫描设备对实际颗粒进行图像分析来获取该系数数据.因此,为了便利地利用级数展开方法重构真实粒子几何形态,研究人员需要在不久的将来结合图像分析建立不同真实颗粒表面系数的数据库.

2) 图像分析方法作为级数展开方法的一个很好的“合作伙伴”,其主要借助现有的商业成像设备和软件对不同尺度下的真实颗粒进行扫描重构,利用二维或三维像素特征描述颗粒的几何形态<sup>[34-36]</sup>.正如上述,随着研究尺度的进一步深入,图像分析过程中对样本的制作、测量、人为的操作技术等的要求都非常苛刻.直接采用像素重构往往局限于所用成像设备的分辨率;结合级数展开在弥补图像精度固有缺陷的基础上实现真实粒子的重构,这将成为重构复杂各向异性粒子的一个有效途径.

3) 球(圆)集合方法主要通过将球(圆)按一定排列方式组装一起,球(圆)的组装原则既可以按照球(圆)之间不重叠也可以按照球(圆)之间重叠增长(缩减)模式组装,组装的结果可近似地描述不规则颗粒的几何形态.该方法由于操作简便,在近10年里已经发展成为目前构造非规则几何粒子最常用的方法之一.相关的研究报道也非常之多,从早期Nolan和Kavanagh<sup>[37]</sup>利用二维重叠圆组装构造矩形、椭圆等二维粒子,到近期不同的研究学者利用球集合方法构造纷繁复杂的不规则粒子<sup>[38-42]</sup>.但要较精确地组装一个各向异性粒子则需要大量的球(圆)单元,这势必影响各向异性粒子随机堆积的效率,而且球(圆)单元的组装模式因颗粒的形态特征一直还在不断地发展完善之中.

4) 规则粒子延拓方法则通过简单的粒子延拓构造复杂的颗粒,延拓的方式主要依赖于规则粒子的形貌特征.目前延拓式的重构仅限于规则多面体(多边形)延拓复杂的多面体(多边形)<sup>[43-45]</sup>.事实上,延拓构造类似于球(圆)集合方法,延拓的方式本质上属于简单粒子组装模式的一类.

5) 近几年,利用Minkowski sum理论构造不规则颗粒已经受到了广泛关注.Minkowski sum方法是将两个任意几何形态的颗粒在给定的坐标系中

进行叠加求和形成一个新的几何粒子<sup>[46-51]</sup>,如下式所示:

$$C \oplus B = \{X + Y | X \in C, Y \in B\} \quad (5)$$

式中,  $C$  和  $B$  分别表示两个任意的几何粒子,  $X$  和  $Y$  分别表征  $C$  和  $B$  几何轮廓的点向量.在几何上,上述关系式可以通过一个几何体在另一个几何体表面上滚动且不改变几何体原有的空间取向和位置实现.在Minkowski sum方法的几何实现过程中,几何体  $C$  可采用简单的直线、圆盘、多边形、规则多面体等作为基本构造单元,几何体  $B$  则可简化为球体作为扩展单元,当扩展球  $B$  绕着几何体表面  $C$  滚动一圈,即实现  $C$  和  $B$  的Minkowski sum构造一个新的不规则几何粒子,如柱体、三维盘状体、板状体、超面体等,这些新的构造粒子在空间中的取向和位置保持与  $C$  几何体一致.图2展示了一个以二维五边形为基本单元、球为扩展单元通过Minkowski sum构造的三维不规则几何体.需要指出的是,采用Minkowski sum方法构造不规则颗粒取决于选取的基本构造单元  $C$ ,当  $C$  的几何形态越复杂,构造出颗粒的不规则度越高.另外,该理论在颗粒材料的模型化研究也可以灵活地实现不规则颗粒周围界面几何形貌的构建,这为理论和数值研究颗粒材料的界面性能提供了技术支持<sup>[51]</sup>.因此,利用Minkowski sum方法构造颗粒的各向异性形态并探求颗粒材料的微结构性能将成为颗粒材料研究中一个重要的工具.

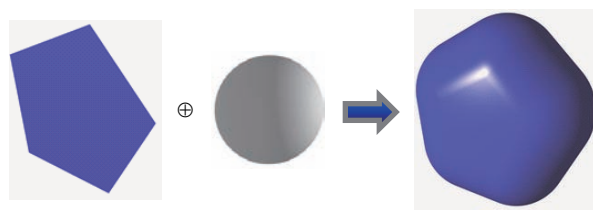


图2 Minkowski sum方法实现超五面几何体  
Fig. 2. Realization of super-pentahedron using Minkowski sum method.

## 2.2 非球形粒子的接触判据

硬化粒子(如:沙子、石料、纤维、陶瓷颗粒、胶体颗粒等)作为刚性颗粒,它的堆积行为需要保证每个粒子之间不能发生任何重叠现象,软化粒子(如:界面、孔、裂纹、软涂层等)作为柔性颗粒,它的堆积行为允许粒子之间发生相互重叠现象.因此,各向异性形状粒子间的接触判据对于不管是构造

硬化粒子的随机堆积行为还是建立软化粒子的随机堆积模型(界面网络、孔隙结构、裂纹网络、涂层结构等)来说都是一个基本且关键性的步骤,而且粒子间接触判断的精度和效率直接影响构建颗粒材料组成结构的可靠性.基于上述形状各向异性粒子的构造方式,判断它们之间重叠的方法可以分为三类:简单粒子集合法、图像识别法、数值算法.

简单粒子集合法是依据球(圆)集合和规则粒子延拓方法构造的各向异性粒子,采用简单规则粒子间的接触判断来替代复杂几何粒子间的重叠判据.例如,通过球集合方法构造的不规则粒子,即可以采用球体之间的重叠判断实现不规则粒子间重叠检测,因为该不规则粒子本质上是由一定数量的球体组装而成(见文献[33]中图1所示).虽然该方法操作起来非常简便,但是一定数量的简单粒子组装不能精确地表征粒子的几何形貌,而且当简单粒子的数量增多时会严重降低重叠检测的效率,不宜进行大规模的粒子堆积模拟,该方法受到组装粒子数量的限制.

图像识别法针对那些通过像素重构的不规则粒子,采用图像软件提取粒子表面轮廓的像素,利用组成颗粒像素之间的相交代替原始粒子之间的重叠判断.常用的成像设备如CT扫描(X-Ray CT)、三维LS激光扫描(3D laser scanner)、原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)通过扫描可以获取粒子的表面轮廓,但是不同的成像设备拥有不同的像素分辨率,如: X-Ray CT的成像分辨率为5—50  $\mu\text{m}$ [52], 3D LS的成像分辨率为100—500  $\mu\text{m}$ [53], AFM的成像分辨率为0.05—0.1  $\mu\text{m}$ [54],这给图像成形以及像素接触分析都带来了一定的差异性.所以采用图像分析方法只能粗略地检测粒子间的重叠,原因在于像素点的分析主要受制于成像设备的像素分辨率精度,而且图像分析所花费的人力和成本也是十分的昂贵.需要指出的是,随着数字图像技术的高速发展,近年来,利用数字图像技术结合微细观试验展开对颗粒材料微细观结构演变和损伤劣化过程的研究已经成为一种“时髦”的技术策略[55—57];正如上述,数字图像处理也为观测材料内部组分介质的几何表象提供了一种更为直接的途径.图3以混凝土材料为例,给出了基于数字图像识别的集料颗粒在混凝土样本内部的空间分布和几何表象.但这类方法面临的局限仍然在于操作过程中人为因素的干扰和分

辨率相对不高等问题,而对构建的任意复杂形状的颗粒组分如何有效地实现高质量的网格离散表征也是当前的研究热点之一.

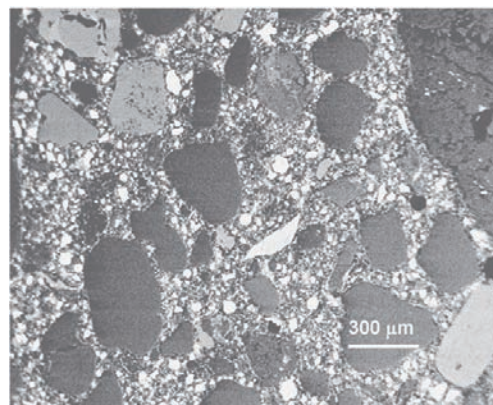


图3 混凝土材料样本截面数字图像分析结果[55]

Fig. 3. Results from digital image analysis of a concrete sampling section[55].

数值算法主要借助于代数、计算几何、计算机图形学等相关理论开发不规则粒子间接触判据.与简单粒子集合法和图像识别法相比,数值算法从数学的角度检测粒子间的接触,毋庸置疑,数值算法精度应比前两种方法更加精确.然而,目前国际上开发的数值算法主要研究对象为凸形粒子,如椭球、柱体、凸面体等,对于非凸形粒子间接触检测的数值算法非常少.

椭球体由于具有较宽范围的长径比,已经被广泛地使用在软物质体系中(如从长纤维到扁片状红细胞的模拟)[4—6,18,19].对椭球体间接触判据的研究已经有近40年的历史,早在1972年, Vieillard-Baron[58]试图通过直接计算椭球体之间的最邻近间距来识别两椭球的相对空间位置关系,遗憾的是该数值算法仅适用于一定范围内的长径比椭球,即当长径比 $\kappa < 0.2$ 时,该数值算法产生的误差就不容忽视[59].基于此,1985年, Perram和 Wertheim[60]改进了上述的数值算法,通过预置“重叠势函数”的形式识别三维椭球体的接触,直至今日,该方法仍被国际上所采用.后续的研究学者也相继开发了一系列的数值算法,如:“相交”算法[61,62],“几何势”算法[63],“普法线”算法[64,65],“优化的几何势”算法等[66,67],用于检测二维椭圆或三维椭球体间的接触.这些数值算法的相似点在于利用代数的方法通过求解一元四次方程或一元六次方程获取两个椭圆或椭球间的交点(又称之为最低几何势点或接触点)用以判断粒子间是否重叠,

它们的不同之处是获取代数方程时所采用不同的几何方式. 虽然这些数值算法在满足各自适用性条件下都能很好地检测粒子间的重叠, 但是它们都无法避免在求解这些复杂的代数方程中所引起的精度和效率的缺陷. 我们已经在文献 [68] 中对这些数值算法的适用条件、计算精度和执行效率做了详细的分析. 另外, 为了避免求解这些复杂的代数方程带来的精度误差, Lee 等 [69] 介绍了一种简单的黄金分割搜索策略遍历椭球表面, 以得到坐标系的原点到椭球面的最近距离. 但是该策略并不能完全遍历整个椭球体的表面, 忽略了椭球面的两个边缘区域, 而当椭球的长径比较大 (扁平形状) 或较小 (针状) 时, 椭球表面上离坐标系原点最近的那个点极

有可能出现在椭球的边缘区域附近. 在此基础上, 我们提出了一种新的检测二维椭圆和三维椭球体重叠的数值算法 [68,70], 该算法既避免了求解复杂的数学方程, 又可以完全搜寻整个椭球面. 我们将该算法与上述算法进行了测试比较, 测试结果列于表 1. 从表 1 中可以看出该算法在执行精度和效率上要优于以往的数值算法, 具体的细节描述和参数定义请参见文献 [70]. 柱体间的接触判据相对较简单, 不管是通过 Minkowski sum 方法还是通过数学几何构造的柱体, 仅需要借助柱体轴线间的最邻近间距判断. 数学上, 轴线间的最邻近间距事实上即为空间中任意两条线段的最近距离, 这方面的计算已经有相当成熟的方法 [71].

表 1 三维椭球体重叠检测的数值算法测试 [70]  
Table 1. Test for overlapping detection between ellipsoids [70].

Algorithm	Normalized distance	Average relative error/%	Average CPU time/ms
“普法线”算法 [65]	$3.93414 \times 10^{-11}$	$7.715 \times 10^{-10}$	2.677
“优化的几何势”算法 [67]	$1.52608 \times 10^{-17}$	$1.323 \times 10^{-12}$	1.633
Xu and Chen [70]	$1.52612 \times 10^{-17}$	$1.323 \times 10^{-12}$	1.210

凸面体间的重叠检测可能要追溯到 20 世纪 70 年代, 一些学者通过线段的参数方程形式直接计算组成凸边形每条线段之间的相交来衡量凸边形的相交问题 [72-74]. 如 (6) 和 (7) 式所示, 求解交点.

$$P(u) = P_u + (P_e - P_u)u, \quad (6)$$

$$Q(t_0) = Q_u + (Q_e - Q_u)t_0, \quad (7)$$

式中,  $P_u$  和  $P_e$  为其中一个凸形粒子边长的两个顶点,  $Q_u$  和  $Q_e$  为另外一个凸形粒子边长的两个顶点,  $u$  和  $t_0$  为两条线段参数方程的参数. 设置 (6) 式 = (7) 式, 求解参数  $u$  和  $t_0$ . 当  $0 \leq u \leq 1$ , 且  $0 \leq t_0 \leq 1$  时, 两条线段相交, 即两个凸形粒子重叠; 否则, 两个线段不相交, 则需要继续循环计算凸形粒子的下一条边与另外一个凸形粒子的各条边相交情况, 因此, 该算法的时间复杂度为  $O(n_1^2)$ , 其中  $n_1$  为边的数量, 且该算法不适用于三维凸形粒子. Müller 等 [75] 利用三角划分的方式检测二维凸形粒子重叠, 其基本思想是将凸形粒子  $A_i$  的顶点  $a_{i1}, a_{i2}, \dots, a_{in}$  按照一定方向 (逆时针方向) 排列, 并将凸形粒子  $B_i$  的任意一顶点  $P$  与  $A_i$  的相邻两顶点  $a_i a_{i+1}$  连接组成一个三角形, 由 (8) 式计算有向面积  $S_{\Delta Paia_{i+1}}$ . 如果  $S_{\Delta Paia_{i+1}} > 0$ , 则点  $P$

包含在凸形粒子  $A_i$  内; 如果  $S_{\Delta Paia_{i+1}} = 0$ , 则点  $P$  位于含在凸形粒子  $A_i$  边界上; 如果  $S_{\Delta Paia_{i+1}} < 0$ , 则点  $P$  位于凸形粒子  $A_i$  以外. 后来, 高政国和刘光廷 [44] 成功地将三角划分算法延伸到三维情况. 本质上, 三角划分算法是根据凸形粒子的顶点集合是否存在相交来检测粒子间的重叠. 然而顶点集合的判断却忽略了凸形粒子之间存在的边与边以及边与面相交时所带来的粒子重叠问题.

$$S_{\Delta Paia_{i+1}} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} x & y & 1 \\ x_i & y_i & 1 \\ x_{i+1} & y_{i+1} & 1 \end{vmatrix}. \quad (8)$$

对于三维凸面体的接触判据, 也相继出现了一批优秀的数值算法, 例如, 基于凸面体的点、棱、面信息逐步搜寻判断 [76,77], “公共面搜寻法” [78], “优化公共面搜寻法” [79] 等. 值得一提的是, 我们最近利用分离轴机理成功地识别了凸面体间的重叠问题 [80], 其基本思想为: 如果两个凸形粒子不发生重叠现象, 则在两个凸形粒子之间肯定存在一条轴, 使得两个凸形粒子在这条轴上的投影区域不重叠, 满足 (9) 式所示, 而且这条轴垂直于其中一个凸形粒子的一个面或边, 即该分离轴为其中一个面或边的法平面或法线.

$$\eta_{\min}^{(i)}(\mathbf{d}) > \eta_{\max}^{(j)}(\mathbf{d}) \text{ 或 } \eta_{\max}^{(i)}(\mathbf{d}) < \eta_{\min}^{(j)}(\mathbf{d}), \quad (9)$$

式中,  $\mathbf{d}$  为分离轴的方向, 上标  $i$  和  $j$  分别代表两凸面体  $i$  和  $j$ ,  $\eta_{\max}$  和  $\eta_{\min}$  分别为在分离轴方向上最大投影向量和最小投影向量, 详细操作细节可参考文献 [80]. 随着计算机图形学的迅猛发展, 最近的 10 年是凸形粒子重叠判据发展的高峰期. 正如我们前期总结的那样, 上述这些优秀的数值算法在各自的适用范围内针对特定的各向异性粒子有其独特的优势, 同时也不可避免地存在相应的缺陷, 如执行对象的通用性、执行精度和执行效率的可靠性 [68,70,80].

国内外对于非凸形粒子的接触判据主要集中在针对球集合方式和数字图像分析方法构造的粒子间接触判别上, 而数值算法却寥寥无几, 其中包括 Garboczi 等 [81,82] 最近开发的初级 “extent overlap box” 检测到优化的 “extent overlap box” 检测; Qian 等 [30] 利用 “Newton-Raphson” 迭代方法检测非凸形粒子的重叠; 以及我们尝试利用分离轴机理结合三角划分的方法判断非凸形粒子间的接触问题 [33]. 虽然以上非凸形粒子的接触判断数值算法在执行效率上还远未达到大规模数值模拟和计算的要求, 但是这些数值算法的出现为复杂非凸形粒子的接触判别提供了新的思路和参考, 在未来的研究过程中, 该领域应当是今后相关研究人员努力突破的方向.

### 2.3 粒子随机堆积方式

人类对粒子堆积行为的研究具有非常悠久的历史, 可以追溯到古希腊时期的阿基米德关于填充宇宙所需的沙粒数量的思考. 对于各向同性粒子而言, 最为开创性的工作应属于开普勒于 1611 年提出的球体最大堆积密度是六面体组成的紧密晶体结构密度的假设, 并且给出了这个最大的堆积密度为 0.74 [83]. 这一假设在漫长的历史长河中被不断地批判与论证, 2005 年由 Hales [84] 通过高性能计算机进行大规模运算证实了该著名假设的正确性. 对于各向异性粒子, 早在 1901 年 Hibert 就提出了四面体的最紧密堆积问题, 尽管已有学者通过模拟显示了具有二聚体晶相结构的四面体堆积密度为 0.85 [25], 但该堆积密度是否是四面体的最紧密堆积形式仍然悬而未决. 另外, Ulam 提出了一个著名的假设, 认为任何凸形粒子的堆积密度总是大于相同球体的最大堆积密度 [85]. 对这一假设已经有许

多学者努力尝试着给出自己的答案, 例如, Latham 等 [86] 分别模拟正四面体和球体的松散堆积行为, 得到正四面体的松散堆积密度为 0.416, 球体的松散堆积密度为 0.586, 他们得出结论认为该假设不成立; Jaoshilivi 等 [87] 通过实验发现正四面体的堆积密度为 0.76, 而球体堆积密度为 0.64, 验证了这个假设成立; 类似地, 也有一些学者通过数值模拟分别得到相悖的结论 [13,88]. 该假设的证明本质上是对凸形粒子随机堆积行为的研究来获取粒子的堆积密度, 可以看到尽管目前学者们对这一假设的论证存在很大的分歧, 但对该工作的努力尝试都将会推动粒子随机堆积行为在颗粒材料计算力学中的发展.

在不同的物理条件下, 颗粒材料内部组成粒子的堆积方式是不一样的. 例如: 水泥基复合材料的在成型搅拌过程中粗集料、沙子、矿物掺合料等都以随机松散的状态堆积在一起, 然而, 在成型振动密实过程中这些颗粒在外界施加力的作用下相互运动达到一种随机紧密的填充状态. 事实上, 在自然界和工程实践中, 粒子随机堆积行为主要存在两种类别: 一是在未考虑任何力作用下的粒子静态堆积行为, 二是在考虑粒子受到相应作用力下的粒子随机动态堆积行为.

粒子随机静态堆积行为主要采用 Monte Carlo (MC) 随机抽样机理, 按照一定的次序在给定的时间和空间区域内逐个分布粒子的空间位置, 一旦随机分布成功, 粒子则被固定在相应的空间位置中. 粒子的随机静态堆积执行效率很高, 但堆积密度比较低. 粒子随机静态堆积行为研究的历史比较悠久, 早在 1978 年, MacRitchie [89] 总结了二维和三维简单凸形粒子随机静态堆积模型的研究. 随着计算机运算能力的不断提高, 近年来粒子随机静态堆积模型从低维领域向高维领域发展 [90–92], 从单分散系向多分散系粒子发展 [93,94], 从简单球形粒子、复杂的凸形粒子、再至非凸形粒子发展 [27–33]. 图 4 展示了我们在各向异性多分散粒子随机静态堆积模型方面所取得的研究进展, 包括椭球体的随机有序堆积模型 (图 4(a))、球柱体随机有序堆积模型 (图 4(b))、凸面体随机有序堆积模型 (图 4(c))、四维超六面体随机有序堆积模型 (图 4(d))、非凸形粒子随机静态堆积模型 (图 4(e)). 这方面的研究发展状况也可以参见 Torquato 和 Stillinger [95] 的综述文章.



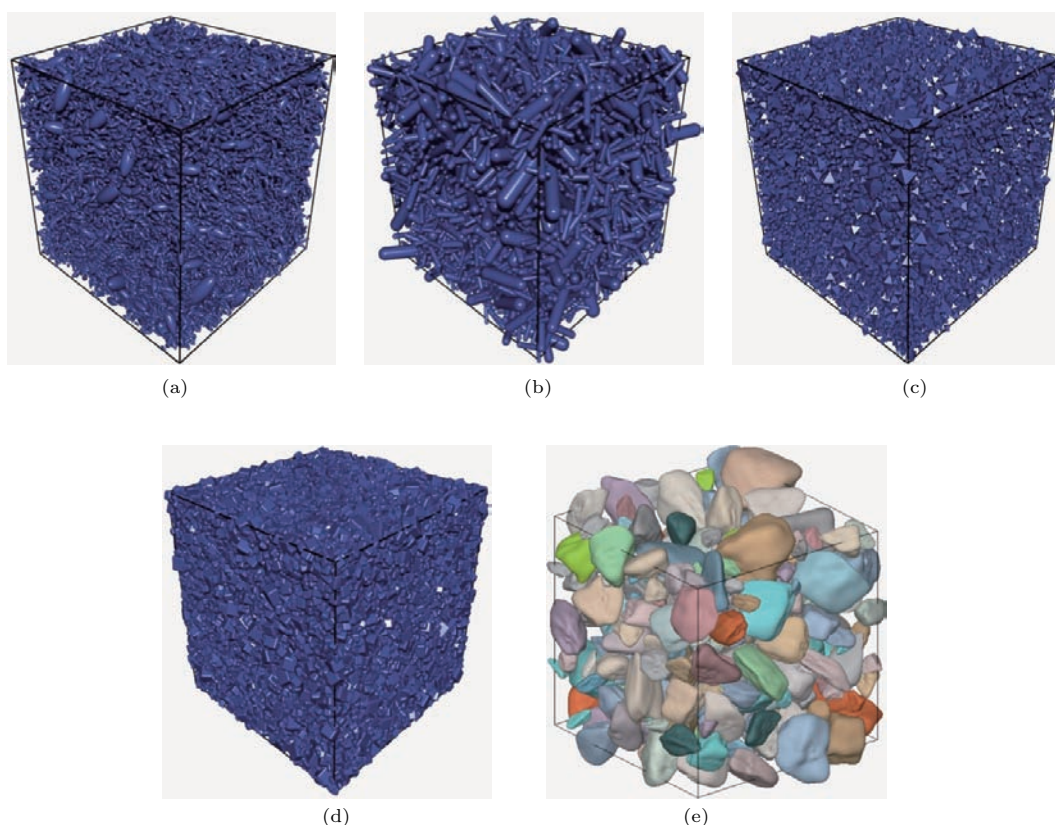


图4 带有周期性边界条件的多分散各向异性粒子随机静态堆积模型的可视化 (a) 多分散椭球体; (b) 球柱体; (c) 凸面体; (d) 四维超六面体; (e) 非凸形粒子

Fig. 4. Visualization for random static packing models of polydisperse anisotropic particles with periodic boundary conditions: (a) Ellipsoids; (b) spherocylinders; (c) convex polyhedra; (d) 4-dimensional super-cubes; (e) non-convex particles.

根据粒子间的作用机理, 粒子随机动态堆积行为可以分为基于力学机理的动态堆积模拟和基于物理机理(不考虑粒子或粒子间的作用力)的动态堆积模拟. 在力学机理下的粒子随机动态堆积行为主要考虑粒子在自重、粒子间相互作用力、外界施加的作用力等单一或耦合作用下发生运动、碰撞、耗散、直至整个粒子系统能量达到稳态. 该模式下最著名的粒子随机动态堆积方法当属1979年Cundall和Strack<sup>[96]</sup>开发的离散元方法(discrete element method, DEM)用于模拟圆颗粒动态堆积行为. DEM的核心策略是如何识别粒子间的接触并计算该接触力, 在此基础上通过经典牛顿第二运动定律计算粒子运动的速度和位移, 更新粒子运动后的位置矢量, 获取粒子系统在一定时域和空域内的运动状态. 经过近35年的发展, DEM已经在不同工程领域内得到了广泛应用. 最近, Yu等<sup>[97,98]</sup>以及Weerasekara等<sup>[99]</sup>系统地综述了DEM在化学工程及其矿物破碎工程中的理论和应用发展状况. 另外, DEM也从最初的二维

圆盘堆积结构的模拟到目前形状复杂的粒子模型的构建<sup>[100-102]</sup>, 而且作用力也从开始的线性形式深化到非线性作用等<sup>[97,103]</sup>. 图5展示了我们利用DEM模拟单分散椭圆的随机堆积行为, 且堆积密度为0.87. 尽管如此, DEM的接触力理论发展比较缓慢, 目前还主要沿用20世纪70年代的Hertz接触理论<sup>[104]</sup>, 而该理论严格意义上只适用于各向同性的弹性体, 而对于那些各向异性粒子缺乏对应的接触力理论, 关于接触力理论的讨论可以参见文献<sup>[17]</sup>; 此外, DEM模拟粒子动态堆积效率和堆积密度并不是很高, 因此很难进行大规模粒子组成的结构统计分析. 需要指出的是, 尽管对DEM的研究仍有许多基础问题等待学者们去认真解决, 但这并不能掩盖DEM已经成为研究颗粒材料的一个强有力的工具.

一些学者借助分子动力学方法(molecular dynamic, MD)模拟了球体、椭球等的随机动态堆积行为<sup>[105,106]</sup>, 得到单分散椭球体紧密堆积结构且堆积密度为0.74(目前最高的堆积密度). 有趣的

是, Jaeger 等 [42,107] 最近通过 MD 方法探索粒子堆积密度的反问题, 试图建立堆积密度与复杂形状粒子的构造方式之间的联系. MD 方法实施的关键在于粒子间势函数的确立, 通过对势函数的换算来更新粒子的速度和位移. 各向同性球体以及简单的规则分子间的势函数已存在相应的经验和理论公式, 但是形状复杂各向异性粒子间势函数的发展较缓慢. 正如 Torquato 和 Jiao 所述 [23], MD 方法并不一定适合于模拟凸面体的随机动态堆积行为是由于获取凸面体间势函数的困难性和复杂性. 他们在构造紧密网格的基础上提出了一种自适应收缩单元动态机理 (adaptive shrinking cell, ASC) 观察柏拉图粒子和阿基米德粒子的随机动态堆积行为 [23,108]. 随后, Jin 等 [109] 也将该算法沿用至超四面体 (spherotetrahedron) 随机动态堆积模拟.

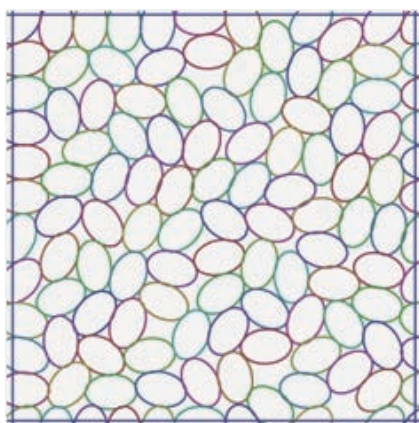


图5 DEM模拟周期边界条件下单分散椭圆随机紧密堆积结构

Fig. 5. Random closed packing of monodisperse ellipses with periodic boundary conditions using DEM.

对于物理机理下粒子动态堆积模拟主要依靠粒子间的物理几何关系产生粒子间的相对运动 (平移和旋转), 当系统中粒子间的相对重叠率达到预定的阈值时, 结构保持稳态. 相关的物理机理的动态堆积方法包括松弛迭代法 (relaxation iteration, RI) [110,111]、力学收缩法 (mechanical contraction, MC) [112-116]、voronoi 构造法 [47-50,117] 等. RI 方法的基本思想是通过控制球体间的重叠率来产生球体的相对平移运动, 同时有限区域结构产生相对松弛的扩展, 当整个系统中球体间的相对重叠率达到预定阈值时, 系统结构趋于稳定. 该方法的优势在于纯物理运动操作简便而且能使球体达到紧密堆积状态, 但目前 RI 方法仅被用于球体的随机动态堆积. 图 6 展示了我们利用 RI 方法模拟的

单分散球体随机紧密堆积结构. 紧接着, Philipse 等 [112,113] 提出了 MC 方法模拟柱体和椭球体的随机动态堆积行为. MC 方法的本质是在 RI 方法的基础上引入各向异性粒子的旋转自由度, 提高各向异性粒子堆积密度. 最近, MC 方法被一些学者进一步地改进和提高球柱体的堆积密度并延伸至其他凸形粒子的随机堆积模拟 [114-116]. 我们也尝试利用 MC 方法模拟了单分散球柱体的随机动态堆积行为, 如图 7 所示.

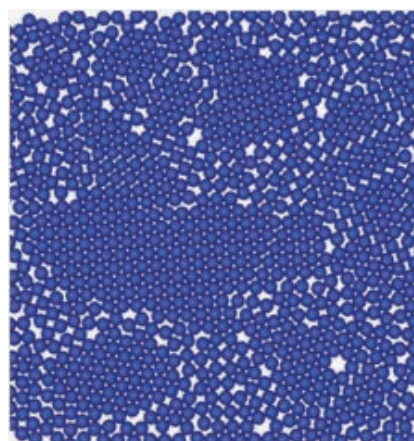


图6 利用 RI 方法模拟单分散球体随机紧密堆积

Fig. 6. Random packing of monodisperse spheres using RI.



图7 利用 MC 方法模拟单分散球柱体随机动态堆积行为

Fig. 7. Random dynamic packing of monodisperse spherocylinders using MC.

上述的粒子堆积方式都是针对离散粒子的操作, 除此之外还有一种经典的堆积方式, 即 voronoi 构造法, 其主要执行对象为连续粒子, 且粒子形状以二维凸多边形和三维凸多面体为主 [47-50,117]. Voronoi 构造法的基本思想为: 首先在已知的空间中随机地或指定地产生一定数量的点  $P_i$  (又称之为 voronoi 点), 这样对应于 voronoi 点  $P_i$  的 voronoi 单元可以被定义为由空间中满足一定条件的点

集  $W$  组成, 并且该条件是要保证  $W$  中的点满足到 voronoi 点  $P_i$  的最近, 即满足于  $WP_i < WP_j$ ,  $\forall i \neq j$ ; 实施的方法可以做两个相邻的 voronoi 点连线的中垂线, 直到这些中垂线相交构成凸多边形或凸多面体 (即 voronoi 单元). 此方法所构造出来的凸多边形或凸多面体是连续相连达到紧密堆积状态, 但粒子的尺寸和方向很难控制.

纵观上述这些粒子的随机堆积方式, 都是以计算机模拟且主要围绕着单分散同类型凸形粒子为出发点展开研究, 对颗粒材料中尺寸、形状和多混合交织的各向异性特征的分析比较粗浅; 多分散、形状混合、特别是非凸形粒子的随机堆积行为的研究应是后续努力的方向. 值得一提的是, 最近 Baule 等<sup>[41]</sup> 依靠平均场理论近似预测了轴对称凸形粒子的随机堆积密度; 以及 Kallus<sup>[118]</sup> 利用摄动分析方法理论计算了近似球形粒子的随机堆积密度. 可以看到研究者已经开始关注从理论分析的角度试图揭示非球形粒子随机堆积行为, 尽管上述两篇文献只是初步理论预测了轴对称和近似球形凸形粒子的随机堆积密度, 但这两篇开创性的理论工作拉开了理论分析非球形粒子随机堆积行为的序幕. 作者有理由相信理论分析复杂凸形粒子甚至非凸形粒子的随机堆积行为将是未来粒子随机堆积研究的热点问题.

### 3 界面和孔相微结构定量表征

唯象的试验研究已经证实作为弱形式 (低刚度) 的界面和孔隙广泛地存在于颗粒材料内部粒子之间, 这些弱形式的界面和孔隙成为侵蚀性活性介质在材料内部传输的主要“通道”<sup>[55,56,119–121]</sup>. 不同的界面和孔隙结构产生不同的传输路径和传输速率, 而粒子间的界面和孔隙特征受制于颗粒材料内部粒子的堆积形式. 虽然研究人员已经通过各种微细观试验观察到材料内部的界面和孔隙是一个复杂的网络结构分布在颗粒材料内部<sup>[55,56,121–123]</sup>, 但是唯象的试验研究很难定量地表征由于粒子间相互作用引起的界面和孔隙微结构特征的演变. 在理论和数值研究中, 颗粒材料通常作为复合介质在微观尺度上可以考虑是由硬化颗粒介质堆积相、界面相、基体和孔相组成的多相复合材料<sup>[124]</sup>, 对这些微观结构性能的理论 and 数值研究可以定量地描述颗粒材料的传输行为在微观

结构下的演化机理, 同时也为实现对颗粒材料宏观劣化过程的理解、把握和预测起到桥梁作用. 目前, 关于界面和孔隙结构定量表征的研究已取得了丰富的研究成果, 以下针对影响颗粒材料传输行为关键的几个界面和孔隙微结构性能包括界面厚度、界面体积分数、界面渗流、孔隙率分布和孔隙渗流等做简要评述.

#### 3.1 界面厚度和孔隙率分布

孔隙率分布与界面厚度是相互对应的, 通过孔隙率分布曲线确定粒子周围的界面厚度是研究人员常用的技术策略. 而获取孔隙率分布的前提是必须要建立颗粒材料内部的硬化粒子随机堆积结构, 然后通过截面分析或图像分析等方法提取硬化颗粒表面周围的孔隙率分布特征. 对各向同性粒子堆积结构的孔隙率分布和界面厚度的研究已经得到了广泛的关注, 早期不同的研究学者通过球形颗粒的随机静态堆积行为结合背散射图像分析或截面分析方法评估了球形粒子周围的孔隙率分布, 并得到不同的界面厚度: 30—50  $\mu\text{m}$ <sup>[125]</sup>, 15—20  $\mu\text{m}$  即粒子的平均粒径<sup>[126]</sup>, 10—30  $\mu\text{m}$  即粒子的中值粒径<sup>[127]</sup>, 20—56  $\mu\text{m}$  即粒子的最大粒径<sup>[128]</sup> 等. 此外, 还有一些利用图像分析与实验相结合的半定量方法来表征界面厚度. 例如, Labri<sup>[129]</sup> 采用 X-ray CT 断层扫描分析界面厚度约为 40  $\mu\text{m}$ ; Mindess<sup>[130]</sup> 通过电子显微镜 (SEM) 和 XRD 方法研究发现界面厚度约为 40—50  $\mu\text{m}$ , 以及 Chen 等<sup>[131]</sup> 对水化硅酸三钙 ( $\text{C}_3\text{S}$ ) 表面氢氧化钙 (CH) 取向性和钙硅比 (Ca/Si) 沿着界面分布的结果得到界面厚度约为 100—200  $\mu\text{m}$  等. 可以看到这些研究成果丰富了人们对颗粒材料内部孔隙率分布和界面厚度的认识, 可是对于各向同性粒子周围的孔隙率分布和界面厚度的研究结果差异性较大. 近几年, 我们研究团队相继开展了关于形状和尺寸各向异性粒子包括椭球、凸面体周围孔隙率分布和界面厚度的研究<sup>[15,93,94,132]</sup>, 通过构建单分散和多分散非球形粒子的随机静态堆积模型定量分析了颗粒材料的固相体积分数 (即孔隙率 = 1 - 固相体积分数)、比表面积、粒子间的平均间距 (平均自由程) 的分布, 发现粒子的形状和尺寸分布对孔隙率分布的影响不是很显著, 而且界面厚度近似为最大等效粒径的一半. 可以看出, 上述的孔隙率分布和界面厚度的理论和数值研究都是以粒子静态堆积结构的统计

分析为前提, 正如前述, 粒子的随机静态堆积行为产生的粒子堆积密度较低, 而一般的颗粒材料通常具有大体积比的内部粒子组成结构. 鉴于颗粒材料中粒子组成的高体积含量的特点, 对颗粒材料组成结构的合理模拟是对于分析孔隙率分布和界面厚度尤为重要. Stroven 等<sup>[133]</sup>和 Yu 等<sup>[134]</sup>已经开展了利用球形颗粒的 DEM 结合截面分析方法观察孔隙率分布. 但是关于大体积比的各向异性颗粒材料内部孔隙率分布和界面厚度研究的相关文献甚少, 因此建议有针对性地模拟大体积比各向异性颗粒材料组成结构并开展孔隙率分布和界面厚度的研究, 特别是基于各向异性粒子随机动态堆积行为的复杂凸形粒子、非凸形粒子周围孔隙率分布和界面厚度的数值和理论研究工作.

### 3.2 界面体积分数

在复合材料的微细观力学研究中, 各种理论预测机理(见下述的材料扩散建模)都已经证实了材料的有效传输和力学性能(作为材料均质化宏观响应的平均值)依赖于材料组成各相的体积分数和性能. 对于含有界面相的颗粒增强复合材料而言, 界面的体积分数作为关键的界面性能对颗粒增强复合材料的有效传输性能具有至关重要的影响. 大量的试验研究已经发现, 在颗粒随机堆积过程中, 由于粒子间相互作用通常会在颗粒表面周围形成一个相对高孔隙的界面区域<sup>[55,56,121-123,125-130]</sup>, 而且在大体积比的颗粒材料内部, 相邻的颗粒表面周围界面区域通常会产生重叠现象, 如图 8 所示, 如此的交叠区域所占整个材料组成相的体积含量(即界面体积分数)很难利用常规的实验技术确定.

近 20 年来, 研究人员一直试图通过理论或数值方法来提取颗粒材料内部的界面体积分数. 在理论研究方面, 最具代表性的工作是 Lu 和 Torquato<sup>[135]</sup>基于复合材料的统计几何理论提出了球形粒子最邻近表面分布函数, 该函数建立了硬化球形粒子表面周围等厚度外壳(注意: 该壳层既可以是软壳层也可以是硬壳层)体积分数的解析形式. Garboczi 和 Bentz<sup>[136]</sup>将最邻近表面分布函数引入颗粒材料中并借助 hard core/soft shell 模型得到了多分散系球形粒子表面周围界面体积分数的理论近似模型. 在该模型中, 硬化球形颗粒作为 hard core 随机静态堆积在基体之中, 而且每个硬化

粒子表面涂层一个等厚度的界面层作为 soft shell, 界面厚度的取值依赖于上一节的数值和理论分析, 而且 soft shell 之间以及 soft shell 与 hard core 之间可以相互重叠构成颗粒材料内部界面网络结构, 这就是著名的 hard core/soft shell 模型<sup>[137]</sup>, 如图 9 所述. 但是该近似解只适用于各向同性球形粒子周围的界面体积分数. 在优化最邻近表面分布函数的基础上, 我们进一步地利用 hard core/soft shell 模型获取了多分散系的椭球<sup>[138]</sup>、凸面体<sup>[139,140]</sup>以及球柱体<sup>[71]</sup>周围界面体积分数的理论近似解, 结果揭示了这些粒子的几何特征对界面体积分数的作用机理. 我们最近给出了单分散任意凸形粒子周围界面体积分的广义理论模型, 如(10)式所示<sup>[141]</sup>.

$$V_{si} = (1 - V_p) \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{-6V_p \lambda^3}{1 - V_p} \left( \frac{1}{sp \lambda^2} + \frac{1}{\lambda} \left( 2 + \frac{3V_p}{sp^2 (1 - V_p)} \right) + \frac{4}{3} + \frac{4V_p}{sp(1 - V_p)} \right) \right] \right\}, \quad (10)$$

式中,  $V_{si}$  和  $V_p$  分别为界面和粒子的体积分数;  $\lambda$  称之为几何尺寸因子, 其值等于界面厚度  $t$  与粒子等效直径  $D_{eq}$  的比值 ( $\lambda = t/D_{eq}$ );  $sp$  为球形度用来统一描述任意凸形粒子的几何形状; 详细的描述可以参见文献<sup>[141]</sup>. 该模型的提出统一了以往分析界面体积分数的离散性, 避免每针对一种凸形粒子进行一次统计分析和研究的繁琐工作. 但是该广义理论机理是建立在凸形粒子基础上的分析, 它是否能延拓并适用于非凸形粒子还不知晓.

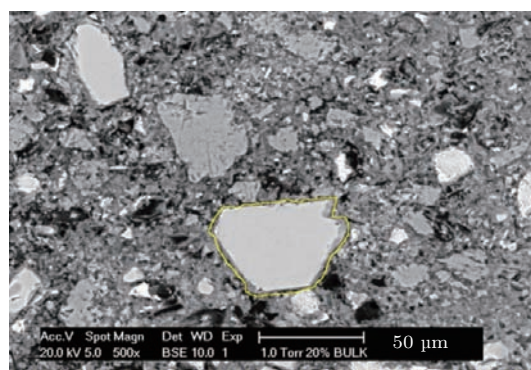


图 8 水泥基复合材料背散射电镜图片, 图中灰色二维粒子为集料, 在其周围黄色轮廓曲线标注为界面区域<sup>[56]</sup>

Fig. 8. Backscattered electron (BSE) image of cementitious composite materials, in which interfacial regions invariably locate in the vicinity of gray aggregates roughly marked by yellow curve<sup>[56]</sup>.

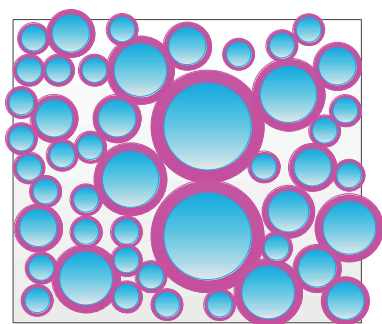


图9 由球形粒子和界面组成的 hard core/soft shell 模型示意图, 图中淡蓝色圆为颗粒且淡紫色外壳为界面

Fig. 9. Schematic view of hard core/soft shell model composed of spherical particles and interfaces, where light blue circles and orchid shells represent hard particles and soft interfaces, respectively.

在数值研究方面, 学者们通常在构建 hard core/soft shell 模型的基础上通过一点概率函数评估粒子周围的界面体积分数, 并且取得了一些研究成果, 如: 各向同性粒子周围界面体积分数的数值研究结果证实了界面体积分数的理论近似解的可靠性<sup>[136]</sup>; 对扁长形椭球体周围界面体积分数的数值评估暗示了粒子的形状各向异性特征能够降低界面的体积分数相对于各向同性粒子<sup>[142]</sup>; 而一些学者对带有广义长径比的椭球粒子周围界面体积分数的数值研究却发现球形粒子周围界面体积分数最小<sup>[138,143]</sup>, 而且相似的发现也出现在凸形体周围界面体积分数的数值研究中, 即粒子形状的各向异性特征能够增大界面体积分数<sup>[140]</sup>. 但是, 最近我们分别对单分散和多分散球柱体周围界面体积分数的理论和数值研究发现, 当球柱体的长径比为0 (即退化为球体) 时, 界面体积分数达到最大值<sup>[71]</sup>, 这意味着对于球柱体而言, 球体过高估计了界面体积分数, 该结果却与我们前期对椭球体和

凸体体的研究结果相悖. 需要指出的是, 以上这些不管是理论研究还是数值研究工作主要是围绕着凸形粒子的随机静态堆积结构展开, 而且这些数值结果都已经证实粒子的各向异性特征对界面体积分数具有重要的影响. 但是可以发现各向异性粒子形状效应的结果却似乎大相径庭. 究其原因, 我们认为一方面在于构建复杂凸形粒子系统 hard core/soft shell 模型的精度目前存在缺陷, 另一方面在于凸形粒子的几何形状的代表存在差异性和未能真正地理论解析复杂凸形粒子的最邻近表面分布函数. 因此, 对于复杂凸形粒子周围界面体积分数的理论和数值研究是学者们进一步需要解决的问题. 而且关于非凸形粒子周围界面体积分数以及粒子随机堆积方式演变下的界面体积分数差异性的研究迄今也尚未见诸文献.

### 3.3 软化粒子连续渗流

渗流 (percolation) 行为是一种常见的物理过程, 广泛地存在于材料、化学、生物、信息以及工程应用中, 它的存在对复合材料和多孔介质的传输和力学性能、岩石层的分形过程、疾病的传播、火灾的蔓延、金属中的导体-绝缘体转变、玻璃相变等具有至关重要的影响. 自1957年数学家 Broadent 和 Hammersley<sup>[144]</sup> 研究流体在无序多孔介质中流动时首次提出渗流概念以来, 经过半个多世纪的发展, 渗流行为按照渗流对象可以分为离散/网格渗流 (discrete/lattice percolation) 和连续渗流 (continuum percolation). 网格渗流又包括键渗流 (bond percolation) 和点渗流 (site percolation), 如图10所示. 在一个网格单元中, 键渗流过

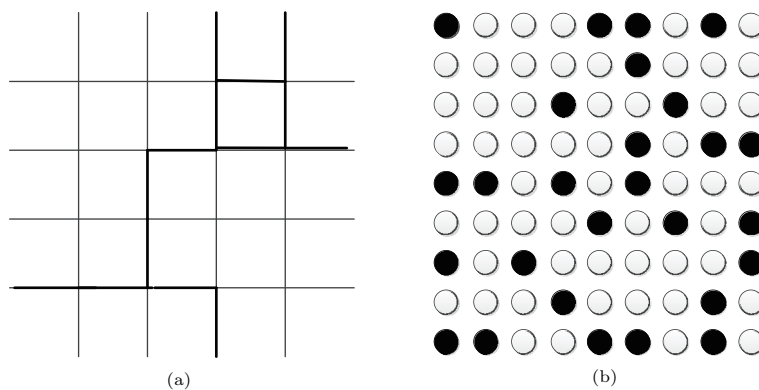


图10 网格渗流的两种类型 (a) 键渗流; (b) 点渗流

Fig. 10. Two types of lattice percolation: (a) Bond percolation; (b) site percolation.

程就是通常所谓的流体在相互联通的网络通道中的流动,如图 10(a) 所示;点渗流过程就是流体在相互联通网络通道之间交叉点处的流动,如图 10(b) 所示. 最近, Ziff 等<sup>[145]</sup> 回顾并展望了网格渗流近 50 年的发展历程和面临的挑战. 尽管如此, 网格渗流却不能反映介质的各向异性特征包括形状、尺寸、分布等对渗流行为的影响.

连续渗流与网格渗流相比, 它具有两个显著特征: 1) 联通簇中的单元体并不局限于固定网格中的点或键, 它们可以被任意地放置在体系中, 而且单元体之间抑或不重叠抑或相互重叠, 也就是所谓的 hard particle 或 soft particle; 2) 可以反映单元体的各向异性特征<sup>[146-148]</sup>. 因此连续渗流能较真实地反映实际的非均匀介质渗流现象. 事实上, 可以认为网格渗流模型是连续渗流模型中一种特殊情况. 正如前述, 通过试验测试和高分辨率图像处理方法已经观测到在颗粒材料中的孔相和界面是一个随机的复杂体系, 对孔隙和界面渗流行为的研究是一项非常艰巨的任务. 在理论和模型化研究中, 界面相和孔相通常可以当作为非均匀离散介质, 其中每个界面和孔被离散为软化壳 (soft shell) 或软化粒子 (soft particle), 利用这些软化粒子的随机堆积行为重构弱形式的界面和孔隙离散介质体系. 这样, 孔隙介质的各向异性特征关于渗流行为的影响能够很好地转化为对各向异性软化粒子连续渗流行为的研究.

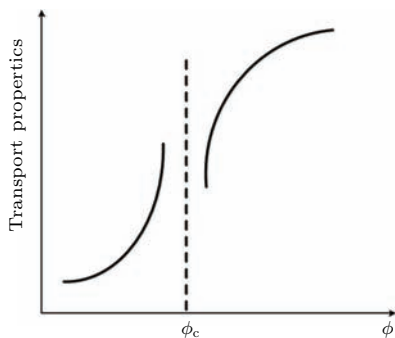


图 11 颗粒材料的传输性能在渗流阈值附近非线性变化示意图

Fig. 11. Schematic of nonlinear change in the transport properties of granular materials near the percolation threshold  $\varphi_c$ .

不管是对网格渗流还是对连续渗流的研究, 获取体系的渗流阈值才是研究渗流的关键所在, 因为它直接影响着材料结构的物理性能, 例如, 材料内部结构传输行为与孔隙渗流阈值之间是通常满足

以下指数法则<sup>[149-151]</sup>:

$$\text{Transport Properties} \propto |\phi - \phi_c|^{\pm e}, \quad (11)$$

式中,  $\phi$  为孔隙率,  $\phi_c$  为孔隙发生渗流时的临界体积分 (即为渗流阈值),  $e$  为相关长度指数. 图 11 显示了材料的传输性能在渗流阈值附近的非线性变化. 可以发现, 当界面或孔相结构达到渗流阈值的临界状态时, 材料结构的传输性能会发生突变, 渗流阈值作为渗流行为的关键性能已经受到广泛的关注.

目前研究渗流阈值的技术策略主要包括理论和数值模拟方法. 数学上, 连续渗流行为可以通过著名的 Ornstein-Zemike (OZ) 方程表示<sup>[148]</sup>, 换句话说, OZ 方程表征了两个软化粒子在空间向量  $\mathbf{r}_1$  和  $\mathbf{r}_2$  中的整个相关关系, 例如, 在空间向量  $\mathbf{r}_1$  中的粒子直接影响着在空间向量  $\mathbf{r}_2$  中的粒子, 这是一个短尺度相关关系并且能够使用一种类型的相关函数  $D_2(\mathbf{r})$  表示这种短尺度的相关关系; 另外, 在空间向量  $\mathbf{r}_1$  中的粒子首先直接影响着在空间向量  $\mathbf{r}_3$  中的粒子, 然后再通过空间向量  $\mathbf{r}_3$  中的粒子间接地影响空间向量  $\mathbf{r}_2$  中的粒子, 对于这种间接影响机理一般需要通过对所有可能性的  $\mathbf{r}_3$  进行加权的方式获取在空间向量  $\mathbf{r}_1$  和  $\mathbf{r}_2$  中的两个粒子间的相关关系. 基于此, Coniglio 等<sup>[152]</sup> 利用 OZ 方程定义了一个双连通函数  $P_2(\mathbf{r})$ :

$$P_2(\mathbf{r}) = D_2(\mathbf{r}) + N_V D_2(\mathbf{r}) \otimes P_2(\mathbf{r}), \quad (12)$$

式中,  $D_2(\mathbf{r})$  是直接连通函数,  $N_V$  为体系内的粒子数量密度,  $\otimes$  表示的是卷积积分, 即

$$D_2(\mathbf{r}) \otimes P_2(\mathbf{r}) = \int D_2(\mathbf{r}) P_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (13)$$

两个函数卷积积分的傅里叶变换等于每个函数傅里叶变换的乘积. 这样, (12) 式两边同时实施傅里叶变换, 得:

$$\begin{aligned} \tilde{P}_2(w) &= \tilde{D}_2(w) + n\tilde{D}_2(w)\tilde{P}_2(w) \\ &= \frac{\tilde{D}_2(w)}{1 - N_V\tilde{D}_2(w)}. \end{aligned} \quad (14)$$

另一方面, 平均簇尺寸  $S$  与双连通函数  $P_2(\mathbf{r})$  之间关系可以表达为

$$S = 1 + N_V \int P_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (15)$$

根据傅里叶变换, (15) 式又可以延伸为

$$S = 1 + N_V \tilde{P}_2(0) = \left[ 1 - N_V \tilde{D}_2(0) \right]^{-1}. \quad (16)$$

这样, 根据在渗流阈值附近平均簇尺寸  $S$  的发散性, (16) 式即可近似得到以粒子临界数量密度定义的体系中渗流阈值  $n_c$ :

$$n_c = [\tilde{D}_2(0)]^{-1} = \left[ \int D_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^{-1}. \quad (17)$$

临界数量密度  $n_c$  与临界体积分  $\phi_c$  之间满足 [153–155]:

$$\varphi_c = \begin{cases} 1 - \exp(-n_c \langle V \rangle) & \text{soft particles,} \\ n_c \langle V \rangle, & \text{hard particles.} \end{cases} \quad (18)$$

以上即是通过数学近似算法获取连续渗流模型中的渗流阈值的基本公式. 但是利用数学近似算法观察连续渗流模型中的渗流阈值目前仅仅局限于球形软化粒子 [152]、二维椭圆形软化粒子 [155]、以及二维硬化柱状体系 [156]. 其原因在于还无法从数学的角度得到其他几何形状粒子间的直接连通函数  $D_2(\mathbf{r})$ .

相对于复杂的数学近似计算方法, Monte Carlo 数值模拟已经被证实是一种更加有效的获取各向异性软化粒子渗流阈值的工具, 特别是针对三维各向异性软化粒子体系结构. Monte Carlo 数值模拟的本质是借助计算机模拟技术数值仿真随机体系结构, 通过统计分析获取随机体系结构内的渗流阈值. 对于二维软化粒子的连续渗流行为研究, 目前主要集中于二维圆盘、正方形、不同长径比的椭圆软化粒子, 表 2 列出了这些软化粒子渗流阈值的数值结果.

表 2 二维软化粒子的渗流阈值

Table 2. Percolation threshold of two-dimensional soft particles.

Literature	Soft particles	Percolation threshold
[157]	circles	0.676339
[158]	circles, squares	0.676348, 0.625540
[159]	squares	0.67
[160]	squares	0.6254
[161]	ellipses with $\kappa = 2$	0.63
[155]	ellipses with $\kappa = 5, 10, 20$	0.455, 0.301, 0.178

对于三维软化粒子的渗流行为的研究, 目前主要以球 [162,163]、椭球 [154,164]、块体 [160,165]、柱状软化粒子等 [149,166–168] 为研究对象. 此外, 还有一些

将裂纹模拟为二维的软化粒子用以观察裂纹网络的渗流行为 [169–171], 很少考虑复杂的各向异性软化粒子的连续渗流行为.

对界面连续渗流行为的研究, 早期学者在 hard core/soft shell 模型基础上借助“燃烧算法”观察了多粒径的球形硬化粒子表面周围界面的连续渗流特征 [172]. 后来, 也有学者进一步评估了球形粒子的几何特征对界面渗流行为的影响以及该渗流特征对材料有效传输性能的影响机理 [173]. 然而关于非球形粒子表面周围的界面连续渗流行为的研究却寥寥无几. 在物理学领域中, 研究人员在硬化椭球体表面周围加一层非常薄的软壳 (其本质为软界面) 研究了硬化椭球体的连续渗流行为 [174,175]; 而且相似的研究最近也被应用于硬化柱体连续渗流行为 [176], 但遗憾的是, 他们的研究并不关注于软壳层即界面的作用而是侧重于硬化粒子的渗流行为. 目前, 对于复杂各向异性粒子表面周围界面连续渗流行为的研究非常少, 究其原因, 我们认为该数值研究主要受到两个方面因素的制约: 一是构造复杂各向异性粒子 hard core/soft shell 结构的困难; 二是精确高效地识别 hard core/soft shell 结构渗流簇的限制. 值得强调的是, 第一个因素不仅对复杂各向异性粒子表面周围界面渗流行为的研究是非常关键的, 而且也是建立三相颗粒材料结构单元的关键. 因此, 在未来的研究中, 该领域应当是相关研究人员重点突破的方向.

## 4 颗粒多相材料传输性能建模

颗粒材料的传输行为包括热传导、电传导、磁传导、介电和扩散行为等, 人类对这些传输行为的研究已经有相当长的历史. 从数学角度上, 尽管这些传输性能本质上代表了不同的物理行为, 但是它们拥有相似的特征和适用表达式. 本文以扩散行为作为分析和评述对象, 需要指出的是, 以下对扩散行为分析和研究的方法同样可以为其他相关传输性能的研究提供借鉴. 颗粒材料的扩散行为通常分为两类: 有效扩散行为和反常扩散行为. 以下对这两类扩散行为做简要评述.

### 4.1 有效扩散行为

1855 年, 生理学家菲克在研究气体的扩散时发现了后来以他的名字命名的 Fick 扩散定律 [177].

Fick 定律认为单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积上的扩散物质流量(即扩散通量  $J$ )与该截面处的浓度梯度成正比, 一维情况下可以表述为

$$J = -D_{\text{eff}} \frac{d\zeta}{dx}, \quad (19)$$

式中,  $D_{\text{eff}}$  为有效扩散系数,  $\zeta$  为扩散物质的体积浓度,  $d\zeta/dx$  表示浓度梯度, 负号表示物质扩散方向与浓度梯度的方向相反, 即扩散物质由高浓度区域向低浓度区域扩散. (19) 式说明物质扩散的驱动力取决于浓度梯度的大小. 根据扩散通量是否随时间发生变化, 扩散过程又可以分为稳态扩散和非稳态扩散两种. 稳态过程中任一点的浓度不随时间变化, 可以直接用 (19) 式来描述, 通常称之为 Fick 第一定律. 若扩散过程中扩散物质浓度在颗粒材料中是位置和时间的函数, 假定颗粒材料为均质各向同性介质, 而且扩散物质不与任何物质发生化学反应, 扩散系数恒定, 这样的非稳态扩散行为, 通常采用 Fick 第二定律描述:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{\text{eff}} \frac{d\zeta}{dx} \right). \quad (20)$$

当  $D_{\text{eff}}$  为常数时, (20) 式可以简化为

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{d^2 \zeta}{dx^2}. \quad (21)$$

从 20 世纪 70 年代以来, Fick 定律已经在工程领域中得到了广泛的应用, 而且也相继出现了大量的改进与修正模型, 这方面的总结工作可以参见文献 [178]. 但是这些模型大多是建立在各向同性且均匀介质的基础上, 很少涉及材料的各向异性特征和材料内部微结构的作用.

颗粒材料是典型的多相复合介质, 它的有效扩散行为同样拥有复合介质有效行为的特性: 1) 均质性, 即有效扩散系数是宏观扩散行为的均值平均化响应; 2) 物理性, 即有效扩散系数是纯物理性能, 不考虑各相内部的化学反应; 3) 不变性, 即有效扩散系数不考虑各相之间相互转化所引起的变化. 目前, 国际上基于非均质各向异性材料微结构信息的有效扩散行为研究包含理论预测方法和数值模拟方法.

理论预测方法主要依靠复合材料微细观力学理论, 建立非均质各向异性颗粒材料的微观结构性能与表征颗粒材料扩散行为的有效扩散系数之间联系, 通过复合材料理论公式预测含

有微结构信息的有效扩散系数, 颗粒材料的有效扩散行为是多相复合材料有效性能研究的一个特例. 对于由简单的球形颗粒与基体组成的两相复合材料有效性能的研究已有 100 多年的历史, 最早可以追溯到 1873 年 Maxwell 研究复合材料的有效电导率和磁导率 [179]. 在这 100 多年的发展历程中, 相继出现了很多著名的理论预测模型用于分析如此两相复合结构的有效扩散系数, 如: 串联模型、并联模型以及混联模型 [180] (如 (22) 式所示), Hashin-Shtrikman bounds [181] (如 (23) 式所示), Mori-Tanaka 模型 [182] (如 (24) 式所示), 自洽机理 [183] 和广义自洽机理 [184] (如 (25) 式所示), Maxwell-Wagner 模型 [185] (如 (26) 式所示), Maxwell-Garnett 模型 [186] (如 (27) 式所示), Archie-type 指数法则 [187] (如 (28) 式所示), 非线性近似机理 [188] (如 (29) 式所示), 微分有效介质近似机理 [189] (如 (30) 式所示), 相关函数近似机理 [190] 等.

1) 并联模型和串联模型:

$$D_{\text{eff}} = \begin{cases} \frac{D_m D_p}{(1 - V_p) D_p + V_p D_m}, & \text{并联模型,} \\ D_m (1 - V_p) + D_p V_p, & \text{串联模型.} \end{cases} \quad (22)$$

2) Hashin-Shtrikman bounds:

$$D_{\text{eff}} = \begin{cases} D_p + \frac{1 - V_p}{\frac{1}{D_m - D_p} + \frac{V_p}{3D_p}}, & \text{上限,} \\ D_m + \frac{V_p}{\frac{1}{D_p - D_m} + \frac{1 - V_p}{3D_m}}, & \text{下限.} \end{cases} \quad (23)$$

3) Mori-Tanaka 机理:

$$D_{\text{eff}} = D_m + \frac{3V_p (D_p - D_m) D_m}{3D_m + (1 - V_p) (D_p - D_m)}. \quad (24)$$

4) 自洽机理:

$$V_m \left[ \frac{D_m - D_{\text{eff}}}{D_m + 2D_{\text{eff}}} \right] + V_p \left[ \frac{D_p - D_{\text{eff}}}{D_p + 2D_{\text{eff}}} \right] = 0. \quad (25)$$

5) Maxwell-Wagner 模型:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_m [2D_m + D_p - 2V_p (D_m - D_p)]}{[2D_m + D_p + V_p (D_m - D_p)]}. \quad (26)$$

6) Maxwell-Garnett 模型:

$$\frac{D_{\text{eff}} - D_m}{D_{\text{eff}} + 2D_m} = V_p \left[ \frac{D_p - D_m}{D_p + 2D_m} \right]. \quad (27)$$



7) Archie-type 指数法则:

$$D_{\text{eff}} = D_m (1 - V_p)^{3/2}. \quad (28)$$

8) 非线性近似机理:

$$D_{\text{eff}} = D_m \exp\left(-\frac{1.5V_p}{1 - V_p}\right). \quad (29)$$

9) 微分有效介质:

$$\frac{(D_{\text{eff}} - D_p)}{(D_m - D_p)} \left(\frac{D_{\text{eff}}}{D_m}\right)^{-1/3} = 1 - V_p. \quad (30)$$

式中,  $D_{\text{eff}}$  是颗粒材料的有效扩散系数,  $D_m$  和  $D_p$  分别为基体和粒子的扩散系数,  $V_m$  和  $V_p$  分别为基体和粒子的体积分数. 可以看到以上这些模型所引入的材料微观结构参数非常有限, 仅以硬化球形颗粒和基体的体积分数为重.

对于考虑界面的三相复合材料, 最早可能要追溯到 1956 年, Kerner [191] 通过球形颗粒、界面和基体组成的三相模型研究了复合材料的有效物理性能. 1979 年, Christensen 和 Lo [124] 利用广义自洽机理系统地观察了由硬化球体颗粒、硬化界面层和基体组成的三相复合材料有效传输性能. 该两项工作正式拉开了后续研究者对三相复合材料有效性能分析的序幕. 尽管如此, 在他们的研究中, 球形颗粒周围的界面仅仅被考虑作为硬化涂层, 未涉及界面微结构信息. 在以上两相复合结构有效性能模型的基础上, 其他研究者也进行不断地改进, 并提出相应的考虑硬化界面层存在的三相复合结构有效传输性能模型, 相关的研究进展可以参见 Wang 和 Pan [192] 和 Fu 等 [120] 的综述文章, 以及 Milton [193] 和 Torquato [147] 的书籍. 纵观这些改进的三相复合有效介质模型, 它们的出发点主要以考虑界面物理模型为主, 很少涉及界面微结构信息, 特别是柔性界面微结构性能. 例如, 在这些三相复合有效介质模型中通常将界面模型假定为线弹性模型 (the linear-spring model) [194]、界面应力模型 (interface stress model) [195]、界面功能梯度模型 (the functionally graded interface model) [196] 和中间相模型 (interphase model) [136]. 前两个物理模型认为界面作为零体积非完美地嵌入在材料中, 因此, 对于线弹性模型和界面应力模型而言, 三相复合结构本质上仅为两相材料. Duan 等 [197] 已经深入地阐述了这些界面模型的物理特性. 第三种界面物理模型指定球形颗粒周围界面物理性能随着界面厚度满足一定的分布规律 (如: 指数

分布法则), 而且界面厚度的因素被完全考虑 [196]. 中间相模型考虑了占有有一定体积比的界面相完美地嵌入在材料中, 作为硬化界面区域, 一些学者分别通过修正 Mori-Tanaka 和 Christensen-Lo 方法研究了含有球形颗粒周围界面层三相复合材料的有效性能 [198-200], 其中考察了界面厚度的影响. 此外, 作为柔性界面区域, Garboczi 等 [127,136] 以及 Dridi [201] 分别利用微分有效介质和广义有效介质理论观察了含有柔性界面层的三相复合结构有效扩散系数, 并探讨了球形集料周围界面厚度和界面体积分数对材料扩散行为的作用机理. 可以看到这些界面微结构特征对材料有效性能作用机理的研究基本多以球形集料为基础构建的三相复合结构. 值得一提的是, 我们最近以经典的 Eshelby 等效夹杂方法为基础搭建了单分散和多分散系椭球形颗粒周围柔性界面微观结构与颗粒增强复合材料有效传输和弹性性能的关联机理模型, 重点分析了非均质椭球颗粒周围柔性界面体积分数和厚度影响机理, 如图 12 所示 [202,203].

从图 12 (a) 中可以清楚地看到, 当界面厚度逐渐增大时柔性界面体积分数在不断地变大, 这意味着随着界面厚度的增加柔性界面区域将发生剧烈的交叉重叠并且逐渐占据更多的基体区域, 当界面厚度增长到一定的阈值时, 柔性界面相会形成渗流, 对应于图 12 (a) 中曲线水平稳定状态; 而产生的界面渗流“通道”将显著地改变活性介质在材料内部的传输速率和路径. 但遗憾的是, 直至目前为止, 界面渗流特性以及在如此特性驱动下颗粒增强复合材料有效传输性能的演变机理的研究还未引起学者们足够的重视, 这将是我们将及相关研究学者在不久的将来需要重点关注的领域. 此外, 由于经典的 Eshelby 等效夹杂方法和复合材料力学理论模型都是以简单的球形颗粒和椭球形颗粒为基础的分析, 这些理论模型是否可以延伸并适用于复杂凸形乃至非凸形颗粒组成的复合材料结构有待进一步的探索.

数值模拟方法是以材料复杂的微观结构信息为基础结合一定的算法来预测材料有效扩散系数的方法, 现已成为一个热门的研究领域. 与理论预测模型相比, 数值模拟方法虽然计算时间长, 但能够引入的微观结构信息多, 适用于具有复杂结构的颗粒材料体系. 特别是对于当前理论预测方法未能

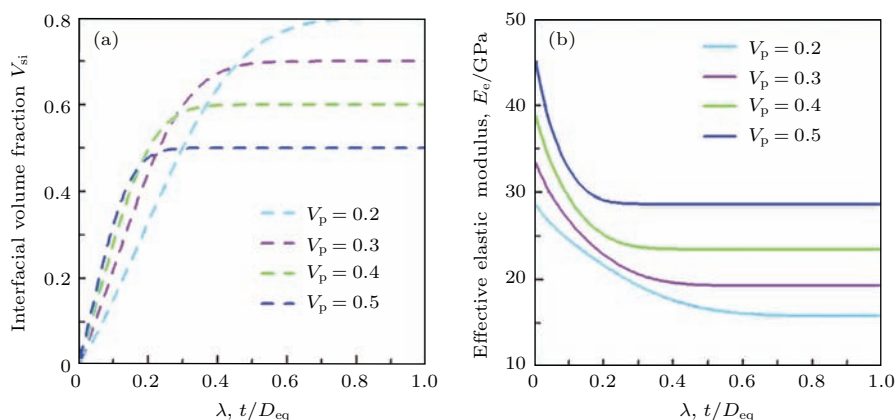


图 12 (a) 界面厚度  $t$  关于柔性界面体积分数  $V_{si}$  的影响; (b) 界面厚度  $t$  和界面体积分数  $V_{si}$  关于颗粒增强复合材料有效弹性模量的影响 [203]

Fig. 12. (a) The interfacial volume fraction  $V_{si}$  versus the interfacial thickness  $t$  and (b) the effective elastic modulus  $E_e$  versus the interfacial thickness  $t$  and the interfacial volume fraction  $V_{si}$  [203].

解决的含有复杂各向异性粒子的颗粒材料有效扩散行为的研究, 数值模拟方法具有鲜明的优势. 随着计算机性能的不断地提高, 数值模拟技术得到了长足的发展, 出现了很多优秀的数值模拟方法: 有限元法 [204]、有限差分法 [205]、离散元法 [206]、格构模型 [207]、随机游走算法(图 13 所示)等. 这些数值方法都是在重构颗粒材料微结构的基础上进行数值计算和物理统计, 针对特定的结构, 不同数值算法有其独特的优势, 同时也存在各自的缺陷. 但不管怎样, 只有对颗粒材料微结构理解的深入, 才能提高不同数值算法对颗粒材料有效扩散行为模拟的精度.

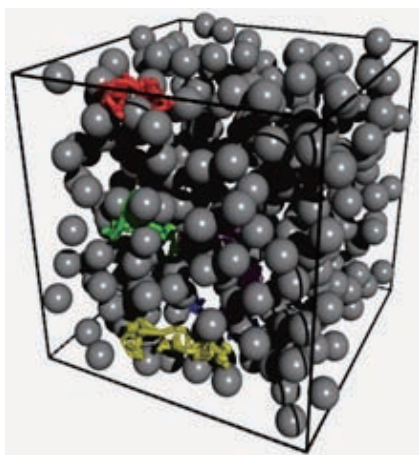


图 13 利用随机游走方法模拟含有球形粒子的颗粒两相复合材料有效扩散系数, 图中带颜色的曲线为不同随机行走者的行走路径

Fig. 13. Numerical simulation for diffusivity of two-phase granular composites of spherical particles using random walks, in which color curves are paths of different random walkers.

纵观这些理论和数值预测模型在颗粒材料有效传输性能中的研究发现, 它们本质上的差异在于对颗粒材料微观结构的认识, 即在不同的理论和数值模型中所引入的微观结构信息有所区别. 当对颗粒材料微观结构的认识提高以后, 理论和数值模型的发展和完善也就向前迈进了一步, 可以说颗粒材料有效扩散行为理论和数值预测模型的发展是建立在对颗粒材料微观结构认识的基础上, 而微观结构的认识离不开对材料组成的深入分析.

## 4.2 反常扩散行为

由于在微观尺度上颗粒材料的各向异性和非均匀性是固有属性, 描述有效扩散的 Fick 定律成立的均匀介质假设从根本上是不成立的, 而且上述的有效扩散行为无法反映材料内部扩散的历史依赖性和非局域性特征, 这时则需要运用反常扩散的相关理论来分析. 本质上, 颗粒材料中的反常扩散是由于材料结构的非均匀性或流场的复杂性造成的, 除此之外化学反应和生物活性的影响也能够使得扩散过程具有反常扩散特征 [208]. 反常扩散现象广泛存在, 并已被越来越多的室内和野外观测实验证实, 例如地下水溶质迁移、核废料扩散、烂尾矿渗漏、混凝土腐蚀、泥沙紊动扩散 [209] 等.

通常, 不符合 Fick 扩散定律的扩散过程都可以称为反常扩散. 从统计力学上来讲, 多数反常扩散可以通过粒子位移的二阶矩与时间的关系来刻画  $\langle r^2(tt) \rangle = 2D_{ae}tt^\alpha$ , 当  $\alpha = 1$  表示正常扩散; 当  $\alpha > 1$  表示超扩散; 当  $\alpha < 1$  表示次扩散. 反常扩散过程通常表现出尺度依赖性、历史依赖性、非局域

性、非高斯分布和拖尾特征, 因此其数学物理描述是一个难点问题. 当前反常扩散过程的描述方法有很多种, 包括分数阶导数扩散方程模型、连续时间随机行走模型、多速率质量迁移模型<sup>[210,211]</sup>等. 分数阶导数扩散模型主要利用分数阶导数项来描述反常扩散过程具有的历史依赖性和非局域性特征, 如溶质浓度的时间分数阶导数可表述为

$$\frac{\partial^\alpha u(tt)}{\partial tt^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_0^{tt} \frac{u^{(n)}(\tau)}{(tt-\tau)^{\alpha+1-n}} d\tau, \quad n-1 < \alpha \leq n. \quad (31)$$

颗粒材料中粒子扩散过程的记忆性通过卷积积分算子来表示, 其中阶数  $\alpha$  表征记忆性的强弱. 分数阶导数扩散模型中, 时间分数阶导数越小代表粒子运动的记忆性越强.

分数阶导数扩散方程模型可以通过分数阶 Fick 定律推导得到. 从粒子随机运动的角度来看, Fick 定律假设在单位时间步长  $\Delta t$  内, 粒子只向左右相邻的位置跳跃  $\Delta x$ . 但大量的实验观测表明非均匀介质中粒子有一定的概率跳跃到更远的位置, 虽然这种概率要小于跳跃到相邻位置的概率<sup>[212]</sup>. 因此颗粒材料的反常扩散过程具有明显的非局域性特征, 而分数阶导数恰好可以表示这种跳跃的非局域性. 借助分数阶导数, Fick 第一定律可以改写为

$$J(x, tt) = -k \nabla^\gamma u(x, tt), \quad 0 < \gamma \leq 1. \quad (32)$$

如果考虑粒子随机运动的历史记忆性, 则 Fick 第一定律可以进一步改写为

$$J(x, tt) = \frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial tt^{1-\alpha}} (-k \nabla^\gamma u(x, tt)), \quad 0 < \alpha, \gamma \leq 1. \quad (33)$$

由上述分数阶导数 Fick 第一定律可以得到分数阶导数扩散方程模型如下:

$$\frac{\partial^\alpha u(x, tt)}{\partial tt^\alpha} = k \frac{\partial^{1+\gamma} u(x, tt)}{\partial x^{1+\gamma}}, \quad 0 < \alpha, \gamma \leq 1. \quad (34)$$

点源条件下, 扩散过程的位移二阶矩可表述为

$$\langle x^2(tt) \rangle \propto tt^{2\alpha/(1+\gamma)}, \quad 0 < \alpha, \gamma \leq 1. \quad (35)$$

由此可以进一步分析扩散过程的特征和规律.

当前, 分数阶导数扩散模型是反常扩散研究的一个热点课题, 相关的学术论文数量急剧增加. 近年来, 为了描述更为复杂的反常扩散过程, 分数阶

导数扩散模型的扩展形式逐渐引起了研究人员的兴趣. 例如, 已有研究一般假设介质结构是刚性的, 但是实际上随着含水率和溶质浓度等因素的变化, 介质的孔隙结构也随时间产生变化, 从而引起扩散行为的变化. 为了描述此类扩散行为, 研究人员提出了变导数分数阶扩散方程模型和分布阶扩散方程模型, 变导数模型通过分数阶求导阶数的变化来描述扩散行为随时间或空间的演化<sup>[213,214]</sup>; 而分布阶模型通过多个时间或空间尺度的扩散特征耦合来描述扩散行为的演化<sup>[215,216]</sup>. 分数阶导数扩散模型中, 由于分数阶导数项的引入使得模型的数值计算量非常大, 因此模型的数值算法开发和快速算法研究越来越受到重视. 同时, 针对反常扩散的多尺度特征并简化分数阶导数模型的计算量, 研究人员也提出了分形导数(有时也称为局部分数阶导数)的概念, 既能够描述某些扩散过程的尺度依赖特征也便于工程应用<sup>[217,218]</sup>. 分数阶导数扩散模型中参数的确定也是当前研究的热点内容, 分数阶导数与介质结构之间的定量关系和率定方法是其中的关键课题<sup>[219]</sup>. 如何刻画和建立分数阶反常扩散模型中指数  $\alpha$  与材料微结构的非均质性特征之间定量联系将是反常扩散模型今后研究的重点问题, 对该问题的探索能更好地理解分数阶反常扩散模型的物理意义, 并恰当地解决实际工程问题<sup>[220]</sup>.

## 5 结论及展望

综上, 迄今有关颗粒材料传输行为建模的研究, 国内外已有长足的进展, 逐渐突破了传统的本构理论和宏观研究思想方法的束缚, 从早期的视颗粒材料为连续介质的研究, 发展为按离散介质考虑; 从各向同性均匀化理论模型发展到视颗粒材料为多相非均匀各向异性离散介质. 最近 20 年, 离散介质力学正在或即将成为力学最为活跃的前沿方向之一. 本文的研究思路正是从离散介质力学的角度探析颗粒材料组成结构、微结构、传输性能之间的关联机理, 为相关研究人员的后续研究提供参考. 鉴于此, 本文简要地回顾了颗粒材料组成结构的三个方面内容: 复杂几何颗粒构造、非球形粒子接触判断、粒子随机堆积的研究进展状况; 分析了界面厚度和孔隙率分布、界面体积分数、界面和孔隙连续渗流等颗粒材料微结构信息的理论和数值研究特点; 以及阐述了颗粒材料有效扩散和反常扩

散行为的研究发展动态. 现有的颗粒材料微观力学研究, 丰富和提升了对该类材料的传输行为响应和微结构以及组分发展演化之间的关联机理的认识.

我们认为, 以离散介质模型为代表的颗粒材料传输行为最新研究进展, 已经具备了解决地质灾害和工程领域中相关实际问题的能力, 为相关技术的提高和产业升级提供了可能和机遇. 特别是我国大型海工和水工结构以及地下工程结构在服役过程中面临着复杂的外界环境有害物质侵蚀, 其侵蚀速率和侵蚀路径直接关系到工程结构的服役寿命和耐久性, 而对有害物质在典型的离散颗粒材料结构工程中传输行为的研究, 为我国海洋强国战略和相关工程等领域的产业升级和发展提供了基础, 这应当是今后的重点发展方向. 在未来的研究中, 研究人员应积极推动两者的结合, 一方面应加强基础能力的建设, 开发诸如非规则各向异性颗粒材料的重构方法, 特别是针对真实的颗粒材料组成形态, 结合目前正在开展的图像分析与级数展开耦合分析方法, 建立相应的颗粒材料组成形态数据库. 在对颗粒材料内部的界面和孔隙拓扑性能的特征上, 以提高和完善微尺度试验方法为前提, 努力开发先进的理论和数值定量表征技术, 以便真实有效地再现颗粒材料内部界面和孔隙特征演变机理. 另一方面应面向颗粒材料传输行为的实际问题与工程需求, 诸如结构材料在有害物质中腐蚀劣化、海洋和水工结构的耐久性机理分析、地质和土壤等的活性物质扩散行为、围绕重大海洋和水资源配置工程建设与安全需求, 今后应当在探索海工及水工水泥基材料和建基岩体材料的传输行为与界面和孔隙特征的演变规律的基础上, 揭示建设工程长期服役性能的演化机理, 分析严酷环境运行下的颗粒材料结构的耐久性并构建其全寿命期风险等级评价技术指标体系, 开发仿真模拟技术, 提出安全评价方法和安全保障技术; 以及定量表征分数阶反常扩散模型中指数与材料微结构非均质性特征之间的内在联系、分数阶导数扩散方程的快速算法开发和计算力学软件研发等重大战略需求问题.

鉴于颗粒材料结构在外部复杂荷载和环境作用下, 其内部组分和微结构的发展和演化规律导致其传输能力的演变是一个及其复杂、富有挑战性的研究课题, 当前有许多科学问题有待进一步探索和研究, 提出如下建议.

1) 复杂颗粒材料重构方面, 基于实际颗粒材料, 重构不同尺度下的粒子并建立粒子形貌数据库, 目前最有潜力的重构方法就是图像分析与数学级数相结合的方法. 研究难点是检测真实粒子特别是非凸形复杂形貌粒子间的接触, 以及构建非凸形粒子随机动态堆积结构. 这是一个多学科交叉的领域, 需要包括来自数学、计算机、物理、力学、材料等学科的研究人员之间相互合作.

2) 界面微结构信息提取方面, 作为弱形式的界面相是活性介质在颗粒材料内部传输的主要路径, 它的微结构特征很大程度上决定了活性介质在颗粒材料内部的传输能力. 界面微结构的形成依赖于其周围的相互作用的颗粒. 主要的研究难点在于精准和有效地提取复杂各向异性粒子周围的界面微结构信息. 研究内容主要包括理论和数值评估各向异性粒子周围的界面厚度、界面体积浓度以及界面渗流行为并获取界面渗流阈值等.

3) 孔相微结构表征方面, 活性介质在多孔介质体系中的传输速率和传输路径直接受制于各向异性孔隙结构的特征, 如孔结构的曲折度、孔相渗流行为、孔结构的分形特性. 这些微结构信息与孔隙结构的拓扑几何性能, 如孔的尺寸、几何形态等是密切相关的. 主要的研究难点在于可靠并有效地重构真实的孔隙结构以及缺乏对各向异性孔隙的复杂拓扑几何性能的分析. 主要研究内容包括构建各向异性或真实孔隙三维结构, 依据结构模型, 结合相关理论和数值方法分析孔隙拓扑几何性质, 并在此基础上研究孔相曲折度、孔隙渗流行为、孔相分形特征.

4) 颗粒材料有效传输行为方面, 颗粒材料有效传输行为的研究离不开对材料微结构的探析. 但是对于非轴对称的复杂颗粒夹杂体系, 传统的Eshelby张量和经典复合材料力学理论模型已不再适用, 如何建立复杂颗粒材料体系的微结构与有效物理性能之间的关联模型应当是未来研究的重点内容. 另外, 结合实际工程应用, 考虑颗粒材料在承受荷载、劣化状态和多场耦合作用下的其内部微结构演化、以及在此基础上对颗粒材料物理性能的定量分析, 也是后续研究的一个热点和难点的科学问题.

5) 颗粒材料反常扩散行为方面, 反常扩散过程的准确刻画离不开材料微观结构的精确描述. 当前材料结构参数与反常扩散模型参数之间的定量关

系仍处于探索阶段, 特定结构中反常扩散实验数据的描述能够定性地得到两者之间的联系, 但实际的颗粒材料结构多种多样, 如何开展系统研究从而得到普适性的定量关系是一项具有挑战性的工作. 一些学者试图建立颗粒级配与模型参数之间的关系, 但是即使同样的级配条件下扩散行为仍有一定差异. 利用介质结构的分形维数分析是另一种研究思路, 但由于相同分形维数不同分形结构条件下的扩散行为也不相同, 因此如何建立一种一般化的分形结构模型, 从而得到普适性的规律也是一个前沿的研究方向.

## 参考文献

- [1] National Natural Science Foundation of China 2016 *Guideline for National Natural Science Foundation Project of China* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [国家自然科学基金委员会 2016 年度国家自然科学基金项目指南 (北京: 科学出版社)]
- [2] Ji S Y, Li P F, Chen X D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 184703 (in Chinese) [季顺迎, 李鹏飞, 陈晓东 2012 物理学报 **61** 184703]
- [3] Zhou Y H, Li X K 2014 *Proceedings of the 2nd Computational Mechanics of Granular Materials* Lanzhou, China, August 22–24, 2014 p1
- [4] Torquato S, Stillinger F H 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 2633
- [5] Börzsönyi T, Stannarius R 2013 *Soft Matter* **9** 7401
- [6] Baule A, Makse H A 2014 *Soft Matter* **10** 4423
- [7] Chen E R, Klotsa D, Engel M, Damasceno P F, Glotzer S C 2014 *Phys. Rev. X* **4** 011024
- [8] Li X K, Chu X H, Sheng D C 2007 *Int. J. Num. Methods Eng.* **72** 858
- [9] Sun Q C, Cheng X H, Ji S Y, Jin F 2011 *Adv. Mech.* **41** 351 (in Chinese) [孙其诚, 程晓辉, 季顺迎, 金峰 2011 力学进展 **41** 351]
- [10] Li J H, Ge W, Wang W, Yang N, Liu X, Wang L, He X, Wang X, Wang J, Kwauk M 2013 *From Multiscale Modeling to Meso-Science* (New York: Springer)
- [11] Jiang M J, Liu F, Bolton M 2010 *Geomechanics and Geotechnics: From Micro to Macro* (Florida: CRC Press)
- [12] Chen Q, Wang Q H, Zhao C, Zhang Q, Hou M Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 154502 (in Chinese) [陈琼, 王青花, 赵闯, 张祺, 厚美瑛 2015 物理学报 **64** 154502]
- [13] Haji-Akbari A, Engel M, Keys A S, Zheng X Y, Petschek R G, Palffy-Muhoray P, Glotzer S C 2009 *Nature* **462** 773
- [14] Peters I R, Majumdar S, Jaeger H M 2016 *Nature* **532** 7598
- [15] Xu W X, Lü Z, Chen H S 2013 *Physica A* **392** 416
- [16] Suvorov A P, Selvadurai A P S 2011 *Comput. Geotech.* **38** 721
- [17] Sun Q C, Hou M Y, Jin F 2011 *Physics and Mechanics of Granular Matter* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [孙其诚, 厚美瑛, 金峰 2011 颗粒物质物理与力学 (北京: 科学出版社)]
- [18] Dugyala V R, Daware S V, Basavaraj M G 2013 *Soft Matter* **9** 6711
- [19] Xu W X, Chen H S, Lü Z 2010 *J. Wuhan Univer. Technol. Mater. Sci. Ed.* **25** 717
- [20] Zhu D X, Chen S L 1984 *Analytical Geometry of Space* (Beijing: Beijing Normal University Press) p190 (in Chinese) [朱鼎勋, 陈绍菱 1984 空间解析几何学 (北京: 北京师范大学出版社) 第 190 页]
- [21] Zhang G Z 2007 *Linear Programming* (Wuhan: Wuhan University Press) (in Chinese) [张干宗 2007 线性规划 (武汉: 武汉大学出版社)]
- [22] Okabe A, Boots B, Sugihara K, Chiu S N, Kendall D G 2000 *Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams* (New York: John Wiley & Sons Inc.) p43
- [23] Torquato S, Jiao Y 2009 *Phys. Rev. E* **80** 041104
- [24] Baker J, Kudrolli A 2010 *Phys. Rev. E* **82** 061304
- [25] Chen E R, Engel M, Glotzer S C 2010 *Discrete Comput. Geom.* **44** 253
- [26] Beddow J K 1984 *Particle Characterization in Technology, Volume II Morphological Analysis* (Florida: CRC Press) p25
- [27] Wang Z M, Kwan A K H, Chan H C 1999 *Comput. Struct.* **70** 533
- [28] Garboczi E J 2002 *Cem. Concr. Res.* **32** 1621
- [29] Bullard J W, Garboczi E J 2013 *Powder Technol.* **249** 241
- [30] Qian Z, Garboczi E J, Ye G, Schlangen E 2016 *Mater. Struct.* **49** 149
- [31] Rypl D 2011 *Adv. Eng. Software* **41** 38
- [32] Zhou B, Wang J F, Zhao B D 2015 *Geotech. Lett.* **5** 6
- [33] Zhu Z G, Chen H S, Xu W X, Liu L 2014 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **22** 035008
- [34] Jia X, Williams R A 2001 *Powder Technol.* **120** 175
- [35] Wang L B, Frost J D, Lai J S 2004 *ASCE J. Comput. Civ. Eng.* **18** 28
- [36] Erdoğan S T, Garboczi E J, Fowler D W 2007 *Powder Technol.* **177** 53
- [37] Nolan G T, Kavanagh P E 1995 *Powder Technol.* **84** 199
- [38] Garcia X, Latham J P, Xiang J, Harrison J P 2009 *Géotechnique* **59** 779
- [39] Li S X, Zhao J, Lu P, Yu X 2010 *Chinese Sci. Bull.* **55** 114
- [40] Bertei A, Chueh C C, Pharoah J G, Nicolella C 2014 *Powder Technol.* **253** 311
- [41] Baule A, Mari R, Bo L, Portal L, Makse H A 2013 *Nat. Commun.* **4** 2194
- [42] Roth L K, Jaeger H M 2016 *Soft Matter* **12** 1107
- [43] Gao Z G, Liu G T 2003 *J. Tsinghua Univer. Sci. Tech.* **43** 710 (in Chinese) [高政国, 刘光延 2003 清华大学学报 (自然科学版) **43** 710]
- [44] Liu G T, Gao Z G 2003 *J. Tsinghua Univer. Sci. Tech.* **43** 1120 (in Chinese) [刘光延, 高政国 2003 清华大学学报 (自然科学版) **43** 1120]

- [45] Xu R, Yang X H, Yin A Y, Yang S F, Ye Y 2010 *J. Mech.* **26** 165
- [46] Alonso-Marroquín F, Wang Y C 2009 *Granular Matter* **11** 317
- [47] Galindo-Torres S A, Muñoz J D, Alonso-Marroquín F 2010 *Phys. Rev. E* **82** 056713
- [48] Galindo-Torres S A, Pedroso D M 2010 *Phys. Rev. E* **81** 061303
- [49] Mollon G, Zhao J 2013 *Granular Matter* **15** 95
- [50] Botton M, Azéma E, Estrada N, Radjai F, Lizcano A 2013 *Phys. Rev. E* **87** 032206
- [51] Xu W X, Chen H S, Duan Q L, Chen W 2015 *Powder Technol.* **283** 455
- [52] Wang L, Park J Y, Fu Y 2007 *Constr. Build. Mater.* **201** 338
- [53] Latham J P, Munjiza A 2004 *Phil. Trans. R. Soc. A* **362** 1953
- [54] Gélinas V, Vidal D 2010 *Powder Technol.* **203** 254
- [55] Rangaraju P R, Olek J, Diamond S 2010 *Cem. Concr. Res.* **40** 1601
- [56] Gao Y, Schutter G D, Ye G 2013 *Cem. Concr. Res.* **52** 149
- [57] Chen S H, Li H C, Jiao Y 2015 *Phys. Rev. E* **92** 023301
- [58] Vieillard-Baron J 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 4729
- [59] Sherwood J D 1990 *J. Phys. A: Math. Gen.* **23** 2827
- [60] Perram J W, Wertheim M S 1985 *J. Comput. Phys.* **58** 409
- [61] Rothenburg L, Bathurst R J 1991 *Comput. Geotech.* **11** 315
- [62] Ting J M 1992 *Comput. Geotech.* **13** 175
- [63] Ng T T 1994 *Comput. Geotech.* **16** 153
- [64] Lin X, Ng T T 1995 *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* **19** 653
- [65] Lin X, Ng T T 1997 *Géotechnique* **47** 319
- [66] Dziugys A, Peters B 2001 *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* **25** 1487
- [67] Dziugys A, Peters B 2001 *Granular Matter* **3** 231
- [68] Xu W X, Chen H S, Lü Z 2011 *Physica A* **390** 2452
- [69] Lee Y, Yang C T, Chien C S 2003 *Int. J. Comput. Appl. Technol.* **17** 148
- [70] Xu W X, Chen H S 2012 *Powder Technol.* **221** 296
- [71] Xu W X, Wang H, Niu Y Z, Bai J T 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 014703
- [72] O'Rourke J, Chien C B, Olson T, Naddor D 1982 *Comput. Graph. Image Process.* **19** 384
- [73] Hogue C 1998 *Eng. Comput.* **15** 374
- [74] Han K, Feng Y T, Owen D R J 2006 *Int. J. Numer. Meth. Eng.* **66** 485
- [75] Müller D, Liebling T M 1995 *Proceedings of the 2nd Contact Mechanics International Symposium* (Carry-le-Rouet, France) p369
- [76] Wu J H 2008 *Adv. Eng. Software* **39** 15
- [77] Jiang Q H, Yeung M R 2004 *Rock Mech. Rock Eng.* **37** 95
- [78] Cundall P A 1988 *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* **25** 107
- [79] Nezami E G, Hashash Y M A, Zhao D W, Ghaboussi J 2006 *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* **30** 783
- [80] Xu W X, Chen H S, Liu L 2013 *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** 6678
- [81] Garboczi E J, Bullard J W 2013 *Powder Technol.* **237** 191
- [82] Thomas S, Lu Y, Garboczi E J 2016 *ASCE J. Comput. Civ. Eng.* **30** 04015027
- [83] Kepler J 1966 *The Six-Cornered Snowflake* (Oxford: Oxford Clarendon Press)
- [84] Hales T C 2005 *Ann. Math.* **162** 1065
- [85] Gardner M 2001 *The Colossal Book of Mathematics: Classic Puzzles, Paradoxes, and Problems* (New York: W.W. Norton & Company)
- [86] Latham J P, Lu Y, Munjiza A 2001 *Géotechnique* **51** 871
- [87] Jaoshlivi A, Esakia A, Porrati M, Chaikin P M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 185501
- [88] Conway J H, Torquato S 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103** 10612
- [89] Macritchie F 1978 *Adv. Protein Chem.* **32** 283
- [90] Torquato S, Uche O U, Stillinger F H 2006 *Phys. Rev. E* **74** 061308
- [91] Jiao Y, Stillinger F H, Torquato S 2009 *Phys. Rev. E* **79** 041309
- [92] Zhang G, Torquato S 2013 *Phys. Rev. E* **88** 053312
- [93] Xu W X, Chen H S 2012 *Mater. Charact.* **66** 16
- [94] Xu W X, Chen H S 2012 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **20** 075003
- [95] Torquato S, Stillinger F H 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 2633
- [96] Cundall P A, Strack O D L 1979 *Géotech.* **29** 47
- [97] Zhu H P, Zhou Z Y, Yang R Y, Yu A B 2007 *Chem. Eng. Sci.* **62** 3378
- [98] Zhu H P, Zhou Z Y, Yang R Y, Yu A B 2008 *Chem. Eng. Sci.* **63** 5728
- [99] Weerasekara N S, Powell M S, Cleary P W, Tavares L M, Evertsson M, Morrison R D, Quist J, Carvalho R M 2013 *Powder Technol.* **248** 3
- [100] Dong K J, Wang C C, Yu A B 2015 *Chem. Eng. Sci.* **126** 500
- [101] Zhao T, Dai F, Xu N W, Liu Y, Xu Y 2015 *Granular Matter* **17** 763
- [102] Ji S Y, Fan L F, Liang S M 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 104501 (in Chinese) [季顺迎, 樊利芳, 梁绍敏 2016 物理学报 **65** 104501]
- [103] Sun Q C, Wang G Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4667 (in Chinese) [孙其诚, 王光谦 2008 物理学报 **57** 4667]
- [104] Johnson K L 1985 *Contact Mechanics* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [105] Lubachevsky B D, Stillinger F H 1990 *J. Stat. Phys.* **60** 561
- [106] Donev A, Cisse I, Sachs D, Variano E A, Stillinger F H, Connelly R, Torquato S, Chaikin P M 2004 *Science* **303** 990
- [107] Miskin M Z, Jaeger H M 2014 *Soft Matter* **10** 3708
- [108] Torquato S, Jiao Y 2009 *Nature* **460** 876
- [109] Jin W W, Lu P, Li S X 2015 *Sci. Rep.* **5** 15640
- [110] He D, Ekere N N, Cai L 1999 *Phys. Rev. E* **60** 7098
- [111] He D, Ekere N N, Cai L 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **298** 209
- [112] Williams S R, Philipse A P 2003 *Phys. Rev. E* **67** 051301

- [113] Wouterse A, Williams S R, Philipse A P 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 406215
- [114] Zhao J, Li S X, Zou R P, Yu A B 2012 *Soft Matter* **8** 1003
- [115] Meng L Y, Li S X, Li P, Li T, Jin W W 2012 *Phys. Rev. E* **86** 061309
- [116] Li S X, Lu P, Jin W W, Meng L Y 2013 *Soft Matter* **9** 9298
- [117] Ibrahimbegovic A, Delaplace A 2003 *Comput. Struct.* **81** 1255
- [118] Kallus Y 2016 *Soft Matter* **12** 4123
- [119] Pabst W, Gregorová E 2014 *J. Euro. Ceram. Soc.* **34** 2757
- [120] Fu S Y, Feng X Q, Lauke B, Mai Y W 2008 *Compos. Part B Eng.* **39** 933
- [121] Xie Y T, Corr D J, Jin F, Zhou H, Shah S P 2016 *Cem. Concr. Compos.* **55** 223
- [122] Scrivener K, Crumbie A K 2004 *Interf. Sci.* **12** 411
- [123] Erdem S, Dawson A R, Thom N H 2012 *Cem. Concr. Res.* **42** 447
- [124] Christensen R M, Lo K H 1979 *J. Mech. Phys. Solids* **27** 315
- [125] Scrivener K L, Nemati K M 1996 *Cem. Concr. Res.* **26** 35
- [126] Ollivier J P, Maso J C, Bourdette B 1995 *Adv. Cem. Based Mater.* **2** 30
- [127] Garboczi E J, Bentz D P, Shane J D, Mason T O, Jennings H M 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 1137
- [128] Zheng J J, Li C Q, Zhou X Z 2005 *ACI Mater. J.* **102** 265
- [129] Labri J A 1991 *Ph. D. Dissertation* (Delft: Delft University of Technology)
- [130] Mindess S 1988 *MRS Proceedings* (Pittsburgh, Pennsylvania) p3
- [131] Chen Z Y, Older I 1987 *Cem. Concr. Res.* **17** 784
- [132] Xu W X, Chen H S 2013 *Comput. Struct.* **114** 35
- [133] Stroeven P, Guo Z Q 2006 *Image Anal. Stereol.* **25** 75
- [134] Yu A B, Standish N 1991 *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** 1372
- [135] Lu B L, Torquato S 1992 *Phys. Rev. A* **45** 5530
- [136] Garboczi E J, Bentz D P 1997 *Adv. Cem. Based Mater.* **6** 99
- [137] Torquato S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 5079
- [138] Xu W X, Chen H S 2013 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **21** 015005
- [139] Xu W X, Chen H S, Chen W, Zhu Z G 2013 *Powder Technol.* **249** 513
- [140] Xu W X, Chen W, Chen H S 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 034704
- [141] Xu W X, Duan Q L, Ma H F, Chen W, Chen H S 2015 *Sci. Rep.* **5** 16003
- [142] Zheng J J, Guo Z Q, Pan X D, Stroeven P, Sluys L J 2012 *Mag. Concr. Res.* **63** 473
- [143] Bentz D P, Hwang J T G, Hagwood C, Garboczi E J, Snyder K A, Buendfeld N, Scrivener K L 1994 *Materials Research Society. Microstructure of Cement-Based Systems/Bonding and Interfaces in Cementitious Materials, Symposia* Boston, USA, November 28–December 1, 1994 p437
- [144] Broadbent S, Hammersley J 1957 *Proc. Camb. Philos. Soc.* **53** 629
- [145] Araújo N, Grassberger P, Kahng B, Schrenk K J, Ziff R M 2014 *Eur. Phys. J. Special Topics* **223** 2307
- [146] Stauffer D, Aharony A 1991 *Introduction to Percolation Theory* (London: Taylor and Francis)
- [147] Torquato S 2002 *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties* (New York: Springer-Verlag)
- [148] Sahimi M 2003 *Heterogeneous Materials Volume I Morphology, and Linear Transport and Optical Properties* (New York: Springer-Verlag)
- [149] Balberg I, Binenbaum N, Wagner N 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1465
- [150] Bonnet P, Sireude D, Garnier B, Chauvet O 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 201910
- [151] Nan C W, Shen Y, Ma J 2010 *Ann. Rev. Mater. Res.* **40** 131
- [152] Coniglio A, de Angelis U, Forlani A 1977 *J. Phys. A: Math. Gen.* **10** 1123
- [153] Balberg I 1986 *Phys. Rev. B* **33** 3618
- [154] Garboczi E J, Snyder K A, Douglas J F, Thorpe M F 1995 *Phys. Rev. E* **52** 819
- [155] Yi Y B, Sastry A M 2002 *Phys. Rev. E* **66** 066130
- [156] Bug A L R, Safran S A, Webman I 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 1412
- [157] Quintanilla J, Torquato S, Ziff R M 2000 *J. Phys. A Math. Gen.* **33** L399
- [158] Mertens S, Moore C 2012 *Phys. Rev. E* **86** 061109
- [159] Pike G E, Seager C H 1974 *Phys. Rev. B* **10** 1421
- [160] Baker D R, Paul G, Sreenivasan S, Stanley H E 2002 *Phys. Rev. E* **66** 046136
- [161] Xia W, Thorpe M F 1988 *Phys. Rev. A* **38** 2650
- [162] Newman M E J, Ziff R M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4104
- [163] Rintoul M D, Torquato S 1997 *J. Phys. A Math. Gen.* **30** L585
- [164] Yi Y B, Sastry A M 2004 *Proc. R. Soc. Lond. A* **460** 2353
- [165] Saar M O, Manga M 2002 *Phys. Rev. E* **65** 056131
- [166] Kyrylyuk A V, van der Schoot P 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** 8221
- [167] Otten R H J, van der Schoot P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 225704
- [168] Schilling T, Miller M A, van der Schoot P 2015 *EPL* **111** 56004
- [169] Mourzenko V V, Thovert J F, Alder P M 2005 *Phys. Rev. E* **72** 036103
- [170] Mourzenko V V, Thovert J F, Alder P M 2011 *Phys. Rev. E* **84** 036307
- [171] Yi Y B, Tawerghi E 2009 *Phys. Rev. E* **79** 041134
- [172] Bentz D P, Garboczi E J 1991 *Cem. Concr. Res.* **21** 325
- [173] Zheng J J, Zhou X Z 2007 *ASCE J. Mater. Civ. Eng.* **19** 784
- [174] Akagawa S, Odagaki T 2007 *Phys. Rev. E* **76** 051402
- [175] Ambrosetti G, Johnner N, Grimaldi C, Danani A, Ryser P 2008 *Phys. Rev. E* **78** 061126
- [176] Nigro B, Grimaldi C, Ryser P, Chatterjee A P 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 015701

- [177] Fick A 1855 *Phil. Mag.* **10** 30
- [178] Zhang J J 2013 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Hohai University) (in Chinese) [张建军 2013 博士学位论文 (南京: 河海大学)]
- [179] Maxwell J R 1873 *A Treatise on Electricity and Magnetism* (Oxford: Clarendon Press)
- [180] Tiedje E W, Guo P 2014 *J. Mater. Sci.* **49** 5586
- [181] Hashin Z, Shtrikman S 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 3125
- [182] Mori T, Tanaka K 1973 *Acta Metall.* **21** 571
- [183] Hill R 1965 *J. Mech. Phys. Solids* **13** 213
- [184] Miloh T, Benveniste Y 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 789
- [185] McLachlan D S, Blazkiewicz M B, Newnham R E 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 2187
- [186] Mallet P, Guerin C A, Sentenac A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014205
- [187] Chueh C C, Bertei A, Pharoah J G, Nicoletta C 2014 *Int. J. Heat Mass Tran.* **71** 183
- [188] Jeffrey D J 1973 *Proc. R. Soc. Lond. A* **335** 355
- [189] Norris A N, Sheng P, Callegari A J 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 1990
- [190] Torquato S, Rintoul M D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4067
- [191] Kerner E H 1956 *Proc. Phys. Soc. B* **69** 808
- [192] Wang M, Pan N 2008 *Mater. Sci. Eng. R* **63** 1
- [193] Milton G W 2001 *The Theory of Composites* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [194] Hashin Z 1990 *Mech. Mater.* **8** 333
- [195] Duan H L, Wang J, Huang Z P, Karihaloo B L 2005 *J. Mech. Phys. Solids* **53** 1574
- [196] Lutz M P, Zimmerman R W 2005 *Int. J. Solids Struct.* **42** 429
- [197] Duan H L, Yi X, Huang Z P, Wang J 2007 *Mech. Mater.* **39** 81
- [198] Yang C C 1998 *Cem. Concr. Res.* **28** 727
- [199] Li G, Zhao Y, Pang S S, Li Y 1999 *Cem. Concr. Res.* **29** 1455
- [200] Lee K M, Park J H 2008 *Cem. Concr. Res.* **38** 396
- [201] Dridi W 2013 *Mater. Struct.* **46** 313
- [202] Xu W X, Chen H S, Chen W, Jiang L H 2014 *Soft Matter* **10** 627
- [203] Xu W X, Ma H F, Ji S Y, Chen H S 2016 *Compos. Sci. Technol.* **129** 10
- [204] Zhou C S, Li K F, Ma F 2014 *Comput. Struct.* **139** 33
- [205] Abyaneh D S, Wong H S, Buenfeld N R 2013 *Comput. Mater. Sci.* **78** 63
- [206] Remond S, Pizette P 2014 *Cem. Concr. Res.* **58** 169
- [207] Liu L, Shen D J, Chen H S, Xu W X 2014 *Comput. Struct.* **144** 40
- [208] Sun H G, Chan A L, Chen W, Zhang Y 2015 *Sci. China G: Phys. Mech. Astron.* **45** 104702 (in Chinese) [孙洪广, 常爱莲, 陈文, 张勇 2015 中国科学 G: 物理学 力学 天文学 **45** 104702]
- [209] Sun H G, Chen D, Zhang Y, Chen L 2015 *J. Hydrol.* **521** 196
- [210] Haggerty R, Gorelick S M 1995 *Water Resour. Res.* **31** 2383
- [211] Berkowitz B, Emmanuel S, Scher H 2008 *Water Resour. Res.* **44** W03402
- [212] Schumer R, Benson D A, Meerschaert M M, Wheatcraft S W 2001 *J. Contam. Hydrol.* **48** 69
- [213] Sun H G, Chen W, Chen Y Q 2009 *Physica A* **388** 4586
- [214] Sun H G, Zhang Y, Chen W, Reeves D M 2014 *J. Contam. Hydrol.* **157** 47
- [215] Sokolov I M, Chechkin A V, Klafter J 2004 *Acta Phys. Pol. B* **35** 1323
- [216] Meerschaert M M, Zhang Y, Baeumer B 2008 *Geophys. Res. Lett.* **35** L17403
- [217] Chen W 2006 *Chaos Soliton. Fract.* **28** 923
- [218] Sun H G, Meerschaert M M, Zhang Y, Zhu J T, Chen W 2013 *Adv. Water Res.* **52** 292
- [219] Wei H, Chen W, Sun H G 2014 *CMES Comp. Model. Eng. Sci.* **100** 85
- [220] Chen W, Sun H G, Li X C 2010 *Fractional Derivative Modeling of Mechanical and Engineering Problems* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [陈文, 孙洪广, 李西成 2010 力学与工程问题的分数阶导数建模 (北京: 科学出版社)]



SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

# A review of correlative modeling for transport properties, microstructures, and compositions of granular materials in soft matter\*

Xu Wen-Xiang<sup>1)†</sup> Sun Hong-Guang<sup>1)</sup> Chen Wen<sup>1)‡</sup> Chen Hui-Su<sup>2)</sup>

1) (*Institute of Soft Matter Mechanics, College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China*)

2) (*Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China*)

( Received 31 May 2016; revised manuscript received 4 July 2016 )

## Abstract

The transport property of granular material that is a typical of soft matter, plays a significant role in durability and service life in a relevant practical engineering structure. Physical properties of material is generally dependent on its microstructure. Meanwhile, the formation of microstructure is directly related to compositions of granular material. Understanding the intrinsic mechanisms of composition, microstructure, and transport property are of great importance for improving mechanical properties and durability of granular material. In this article, we review the new progress of modeling transport properties of granular multiphase materials. We focus on the three main aspects involving the simulations for geometrical models of composition structures, the quantitative characterizations for microstructures of pore and interface phases, and the theoretical and numerical strategies for transport properties of granular multiphase materials. In the first aspect, in-depth reviews of realizing complex morphologies of geometrical particles, detecting the overlap between adjacent non-spherical particles, and packing randomly non-spherical particles are presented. In the second aspect, we emphasize the development progress of the interfacial thickness and porosity distribution, the interfacial volume fraction, and the continuum percolation of soft particles such as compliant interfaces and discrete pores. In the final aspect, the modeling the transport properties and the frontier issues of the effective diffusion and anomalous diffusion in granular multiphase materials are elucidated. Finally, some conclusions and perspectives for future studies are provided.

**Keywords:** granular materials, random packing, percolation, transport properties

**PACS:** 81.05.Rm, 61.43.Bn, 64.60.ah, 66.30.Dn

**DOI:** 10.7498/aps.65.178101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11402076, 11572112, 11572111), the Natural Science Foundation for Jiangsu Province, China (Grant No. BK20130841), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2016B06314).

† Corresponding author. E-mail: [xuwenxiang@hhu.edu.cn](mailto:xuwenxiang@hhu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [chenwen@hhu.edu.cn](mailto:chenwen@hhu.edu.cn)