

氧化石墨烯增韧水化硅铝酸钙的反应分子动力学模拟

乔 岗, 王 攀, 侯东帅, 金祖权, 李绍纯

(青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266520)

摘 要: 水泥-辅助胶凝材料(SCM)/氧化石墨烯(GO)兼顾轻量化碳足迹以及延性增强等优点。SCM 水化时释放的铝相在水化硅铝酸钙(C-A-S-H)/GO 中以各种形式存在。基于反应分子动力学探究了桥接相邻硅链的铝相[Al(Q₂_b)]与层间铝(Al_{inter})对于 C-A-S-H/GO 力学性能的影响差异。结果发现虽然 Al_{inter} 含量少于 Al(Q₂_b), 但在体系断裂过程中能够重分配应力, 激活多层间分担荷载, 触发“复苏-强化”机制进而成倍提升力学性能。通过解析 Al 对于界面键合网络的重组机制以及断裂过程中化学键演化, 最终解释其机理。基于本研究结果, 在水泥-SCM/GO 制备中如何定向调控铝相所处的化学环境将成为突破延性瓶颈的关键。

关键词: 水泥; 辅助胶凝材料; 氧化石墨烯; 反应分子动力学

中图分类号: TU528.58 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1154-11

网络出版时间: 2023-03-30



Reactive Molecular Dynamic Simulation of Graphene Oxide Enhanced Calcium Silicate Aluminate Hydrate

QIAO Gang, WANG Pan, HOU Dongshuai, JIN Zuquan, LI Shaochun

(Department of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China)

Abstract: Cement-supplementary cementitious materials (SCM)/graphene oxide (GO) combine a lower carbon footprint with ductility enhancement. Aluminum phase released during the SCM hydration occurs in various forms in C-A-S-H/GO. The effects of bridging Al(Q₂_b) and interlayer Al_{inter} on the mechanical properties of C-A-S-H/GO were investigated based on the reactive molecular dynamics. It is indicated that Al_{inter} with less than Al(Q₂_b) redistributes the stress during the fracture of the system, activating load sharing between the layers, and thus triggering a “recovery-reinforcement” mechanism to multiply the mechanical properties. The “recovery-reinforcement” can be explained via analyzing Al's contribution to the reorganization of the interfacial bonding network and the chemical bonding evolution during fracture. The results show that the targeted regulation of Al chemical environment in cement-SCM/GO preparation is a key issue to break the ductility bottleneck.

Keywords: cement; supplementary cementitious materials; graphene oxide; reactive molecular dynamics

混凝土已经成为广泛使用的基础设施建设原材料, 然而混凝土生产过程中将释放大量二氧化碳。目前其已成为世界第 3 大二氧化碳排放源^[1]。为减少建筑业碳足迹, 粉煤灰(FA)等辅助胶凝材料(SCM)被加入, 用以降低混凝土使用量。同时为了解决易开裂与耐久性下降等问题, 有机聚合物被用

于改性混凝土^[2-5]。氧化石墨烯(GO)作为纳米碳材料, 能够在纳米尺度上防止裂缝的生成与发展^[6], 其增延效果十分显著。水泥-SCM/GO 兼顾轻量化碳足迹以及延性增强等优点, 其被广泛的研究与应用。目前对于水泥-SCM/GO 复合材料水化进程, 流变性能, 孔结构分布以及力学性能研究已经十分完备^[7-9]。

收稿日期: 2022-08-04。 修订日期: 2022-08-22。

基金项目: 国家自然科学基金(U2006224, 51978352, 51908308)。

第一作者: 乔 岗(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 侯东帅(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-04. **Revised date:** 2022-08-22.

First author: QIAO Gang (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 1156860382@qq.com

Correspondent author: HOU Dongshuai (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dshou@outlook.com

能否形成有效且强韧的界面键合作用是提升延性之决定性因素, 然而界面键合机制在实验上还不能被有效且透彻表征, 分子动力学模拟的引入能够有效从分子尺度表征有机无机相界面键合的形成, 断裂演化以及定性比较键合强度。

Wang 等^[10]建立了水化硅酸钙(C-S-H)/聚合物分子模型并对纤维赋予动能, 以强制破坏界面键合, 聚合物滑动曲线结果显示界面粘结的强弱是由外荷载与聚合物的极性共同决定。Chen 等^[11]建立了原位聚合 C-S-H/聚合物分子模型, 通过单轴拉伸模拟研究其断裂过程中的界面键合演化, 结果显示聚合物之上的极性官能团能够与基体之间形成 Ca-O 离子对并且在断裂过程中柔性的聚合物分子将发生弯曲进而抑制 C-S-H 的断裂。Wang 等^[6]建立 C-S-H/GO 分子模型, 基于分子动力学将 GO 拔出以研究 C-S-H 与 GO 之间界面键合机制, 研究发现硅链与氧化石墨烯之间形成 $\text{O}_{\text{C-S-H}}\text{-Ca-O}_{\text{GO}}$ (O_{GO} 代表氧化石墨烯上氧) 离子对连接以及大量氢键, 而后又深入的探究了氧化石墨烯的含氧量与官能团种类对于界面键合强度的影响机制, 发现界面键合强度与官能团的极性成正相关。Zhang 等^[12]探究了 C-S-H 与 GO 的界面湿度对于二者之间界面键合的影响机制, 发现更高的界面湿度所伴随的水解弱化效应将显著削弱界面键合。

然而铝相的存在对于 C-S-H 与聚合物之间的界面键和有何种影响却少有研究。Hou 等^[13]基于反应分子动力学, 在 C-S-H/GO 复合体系基础上, 考虑了富 Al 相于胶凝材料的影响。Hou 等通过在 C-S-H/GO 层间处安插 Al, 来探究 Al 相存在对于复合体系力学性能的影响, 研究发现 Al 的存在能提升抗拉强度, 其原因是 Al 的存在能够提升平均链长以及补偿氧化石墨烯的缺陷。现有研究通过 $\text{Al}^{27}\text{-NMR}$ 等测试手段发现 Al 在水化硅铝酸钙(C-A-S-H)凝胶中的化学形式十分多样, 而不仅仅存在于层间, 其大致分为 3 种: 1) 交联相邻层间的铝相(Q^3); 2) 桥接相邻硅链的铝相 [$\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$]; 3) 层间处的铝相 (Al_{inter})^[14-18]。位处不同环境的 Al 将对分子结构以及力学性能产生显著影响。在高温蒸养条件下, Al 能够桥接相邻的钙硅层并且提高 C-S-H 凝胶的力学性能。桥位 $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$ 能够连接相邻硅链二聚体进而形成五聚体, 增加平均链长并增强 C-S-H 沿硅链延展方向的力学性能。在更复杂的水泥-SCM/GO 体系中, 铝相会对界面键合以及力学性能产生何种影响尚未可知。不同存在形式 Al 对于力

学性能贡献差异以及其背后机制亦尚未探明。

在本工作中: 主要讨论 $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$ 以及 Al_{inter} 对于 C-A-S-H/GO 复合体系力学性能的影响差异; 通过单轴拉伸模拟得到不同 Al 含量以及取代位置下应力应变曲线; 详细分析铝相掺入对于硅铝骨架成键位点, 界面氢键网络以及界面键合动力学行为的影响, 融合 C-A-S-H/GO 在断裂过程中化学键演化趋势的差异揭示其力学性能改变机理; 最终探明 $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$ 以及 Al_{inter} 对力学性能的贡献差异机制, 并以其指导与调控水泥-粉煤灰/GO 体系的延性优化。

1 实验

1.1 分子模型建立

水泥主要水化产物[C(-A)-S-H]的分子模型按照 Pellenq 方案^[19]以 Tobermorite 11Å^[20]为基本结构改装建立。首先将 Tobermorite 11Å 分子结构中水分子全部去掉并部分删除 SiO_2 基团, 以构建钙硅比为 1.60 的干燥 C-S-H 结构。虽然在不同铝硅比情况下, 桥位替代与层间掺入是同时存在的^[14, 18], 但是本工作意在探究二者各自对于 C-A-S-H/GO 断裂的独立影响。Al 的设置方案如下: 在干燥的 C-S-H 基础上, 以 Al 替代桥位的 Si 构建 3 种不同铝硅比的 C-A-S-H, 其中 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ (n 为物质的量) 分别为 0、0.10 以及 0.15; 之后仅在 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=0.15$ 的模型中, 于层间处插入 Al 相, 至 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 提高为 0.20。现有的分子模拟计算^[21]与量子化学^[17]研究表明, $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 在 0~0.20 范围内被证明是合理可行的。此外, 定量表征实验显示 $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$ 含量要大幅超过 Al_{inter} 含量, 所以 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=0.20$ 模型中 $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$ 与 Al_{inter} 含量之比亦合理。之后对干燥的 C-A-S-H 分子模型执行 GCMC 模拟, 使其由干燥到达饱和状态。饱和 C-A-S-H 中水分子在反应力场之下将发生水解反应, 生成钙羟基 Ca-OH 与硅醇(Si-OH), 水解反应直至平衡使得层间环境真实合理。将所建立 C-A-S-H 分子模型从层间处切开, 并向外平移以预留足够空间于氧化石墨烯纳米片。氧化石墨烯上随机地接枝有羟基, 羧基以及环氧官能团(含氧量 20%)。氧化石墨烯片插入到 C-A-S-H 层间处, 之后在 NPT 系综下弛豫。最终平衡构型如图 1 所示 [$n(\text{Al}):n(\text{Si})=0.20$], 模拟盒子的尺寸为 $21.40 \text{ Å} \times 22.33 \text{ Å} \times 34.57 \text{ Å}$, 含有 1 379 个原子, 虚线框内为钙硅层, 且箭头为钙硅层的堆叠方向, 其余模型的 Al 含量, Al 所处的化学环境以及平衡结构盒子尺寸如表 1 所示。

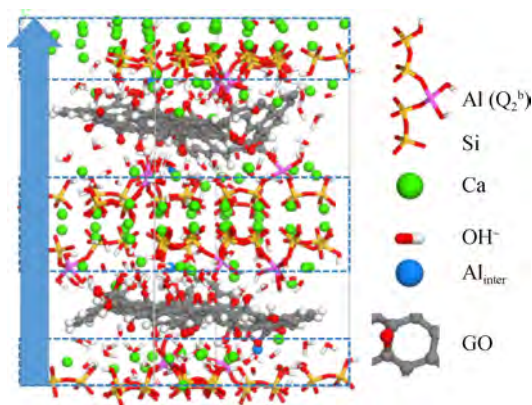


图1 铝硅摩尔比为 0.20 时 C-A-S-H/GO 复合体系的平衡结构

Fig. 1 Equilibrium structure of the C-A-S-H/GO composite system at Al/Si molar ratio of 0.20

表1 Al 含量、替代方式以及盒子尺寸

Table 1 Content, type and box size of Al in various systems

Al/Si	Substituted type	Box size
0.00	Q^2_b	$21.47 \text{ \AA} \times 22.38 \text{ \AA} \times 34.15 \text{ \AA}$
0.10	Q^2_b	$21.69 \text{ \AA} \times 22.30 \text{ \AA} \times 34.87 \text{ \AA}$
0.15	Q^2_b	$21.42 \text{ \AA} \times 22.41 \text{ \AA} \times 34.55 \text{ \AA}$
0.20	$Al(Q^2_b)(0.15) + Al_{inter}(0.05)$	$21.40 \text{ \AA} \times 22.33 \text{ \AA} \times 34.57 \text{ \AA}$

1.2 力场

采用反应力场描述 C-A-S-H/GO 复合体系的界面相互作用以及单轴拉伸模拟。反应力场能够通过实时计算原子之间键级来确定原子之间成键情况，能够十分有效地表征体系断裂过程中化学键演化。本工作中反应力场参数为包含了 Si—O—H，Ca—O—H，以及 Ca—O—H 的融合势函数，其详细参数参见文献[13]。该反应力场已经被成功的用于描述氧化石墨烯[13]或者聚合物[22]与 C(-A)-S-H 之间的界面键合以及拉伸过程中化学键演化。

1.3 模拟细节

模拟过程分为预平衡阶段以及单轴拉伸阶段。所有模拟均在 LAMMPS 开源软件中运行[23]。在预平衡阶段中，首先 C-A-S-H/GO 复合体系在 NPT 系综下进行弛豫 250 ps，以消除真空以及在建立初始模型时的不合理。时间步长，压强以及温度分别设定为 0.25 fs，101 kPa 以及 300 K。当 C-A-S-H/GO 复合体系达到平衡后再运行 250 ps，在此阶段每 0.25 ps 输出一次轨迹且此阶段中系综与环境变量均不变。共计得到 1 000 帧原子轨迹，用于平衡状态下有机无机相界面键合的分析。此后对于已经平衡的 C-A-S-H/GO 分子结构进行单轴拉伸模拟。拉伸通过施加关于时间恒定速率的应变实现，应变速率为 0.008 ps^{-1} 。目前对于 C(-A)-S-H/有机物复合

体系的单轴拉伸速率，在 $10^{-4} \sim 0.08 \text{ ps}^{-1}$ 范围内均是合理[24]。拉伸方向为沿着钙硅层堆叠方向(z 方向，图 1 箭头所示)。由于采用恒定应变实现拉伸模拟，NPT 系综改为只在非拉伸方向上控压，且为了考虑 Poisson 比，其余方向的应力耦合为 0。

2 结果与讨论

2.1 单轴拉伸力学性能

由单轴拉伸模拟得到各个体系的应力应变曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出，当 Al 只位于桥位时，随着 $Al(Q^2_b)$ 含量的升高，抗拉强度略微减弱，然而断裂应变逐渐增加，每 5% $Al(Q^2_b)$ 能使得抗拉强度降低约 13%[13%， $n(Al):n(Si)=0.05$]，断裂应变增加约 35%[35%， $n(Al):n(Si)=0.05$]。这与杨军等[25]的研究结果相符合，其研究结果显示 $Al(Q^2_b)$ 掺入对于 C-A-S-H 沿钙硅层堆叠方向的力学性能并无有效提升。单纯的 $Al(Q^2_b)$ 出现会微弱的削弱 C-A-S-H 的层间内聚力，只有当 $Al(Q^2_b)$ 转化为 Q^3 ，即桥位 Al 进一步桥接了相邻层间时，层间内聚力才得以提升。

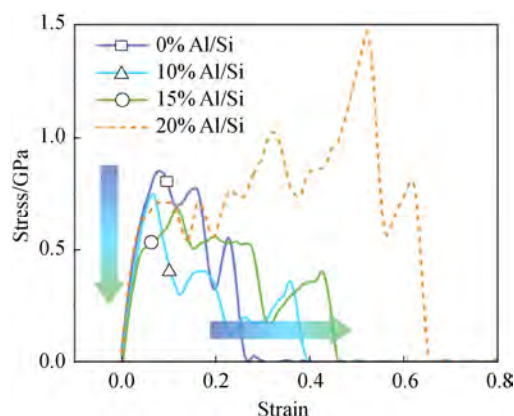


图2 C-A-S-H/GO 不同 Al-Si 摩尔比体系中应力应变曲线
Fig. 2 Stress-strain curves in different Al-Si molar ratio for C-A-S-H/GO systems

然而当 Al_{inter} 出现时，断裂应变成倍提升，并且本应该继续下降的抗拉强度却一反常态的提升。可以看出，当拉伸应变增至 0.2 时，相比于其他体系，力学强度并未下降。并且在力学得以维持之后，陡然攀升。遂将该阶段称为“复苏-强化”阶段，强化阶段直至应变为 0.52 时结束，之后发生相当迅速的断裂。掺量远少于 $Al(Q^2_b)$ 的 Al_{inter} 能够促使“复苏-强化”出现，大幅提高抗拉强度(115%)以及断裂应变(40%)。

2.2 界面微结构分析

力学性能差异必然归因于 Al 含量不同而导致

的界面化学键网络的差异。首先 Al 替代能够改变硅铝酸盐以及其复合体系界面处的化学环境^[26]。如图 3a 所示, 当铝硅比为 0.10 或 0.15 时, Al—OH 的平均配位数为 3.72 或 3.00。此外再计算相邻的硅氧四面体, Al 的平均配位为 5.72 或 5.00。相比于未替代之前, C—A—S—H 骨架之上的羟基数目增加。如图 3c 所示, 在动力学轨迹中发现 $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$ 的配位为 4、5 以及 6 配位。Al 相比于 Si 使骨架拥有更多的极性位点。相比于水分子层间羟基与 Al—OH 的相互作用更强, $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$ 的附近将富集游离的羟基, 且氢键网络更加致密。通过动力学轨迹中分子的结构演变发现, 过量铝羟基来源包括: 1) $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$ 抢夺层间处钙羟基 Ca—OH ; 2) 桥位替代促使层间水分子水解,

解离产生的羟基将被 $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$ 夺取。而解离的氢离子形成酸性位点, 其路径有 2 种: 1) 与硅链上的非桥接氧形成硅醇; 2) 形成 Bronsted 酸性位点, 即 $\text{Si—OH—Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$, 如图 3c 所示。现有研究^[17]通过量子化学计算与核磁共振波谱分析实验(NMR)联合探究发现 $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$ 的配位在 4~6 之间, 与本工作结果相符, 并且其分布与出现的概率受到层间湿度的制约。在低水硅比时, 以 4 配位为主, 其稳定性衰减顺序为 4 配位、5 配位以及 6 配位。在高水硅比的情况下, 则 6 配位最稳定。差异的来源为是否有足够的水分子水解提供羟基。相似地, 本工作中 Al 的物质的是从 0.10 上升至 0.15 时, 相对而言水含量下降, 能够提供羟基的水分子减少, 导致 Al 的平均配位降低。

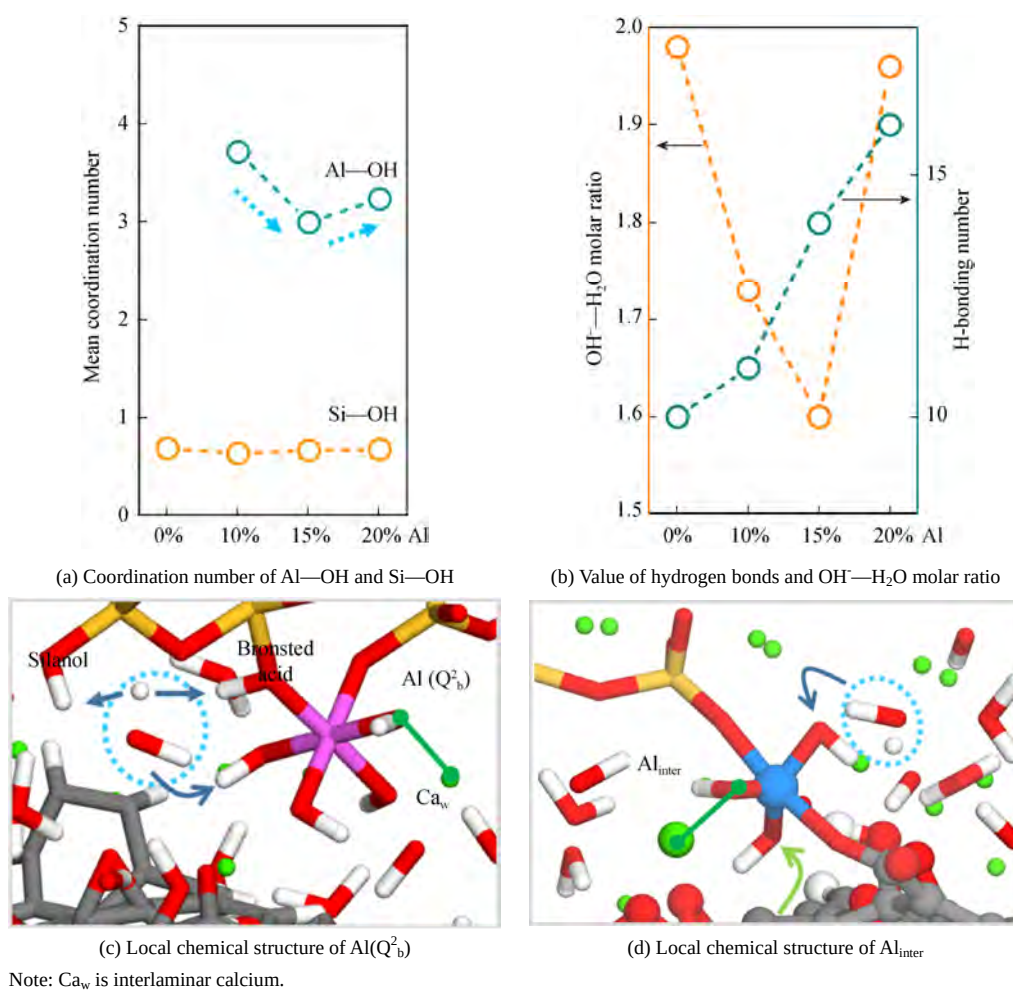


图 3 不同铝硅摩尔比下羟基配位数和氢键数目以及 $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$ 和 Al_{inter} 的局部化学结构

Fig. 3 Number of hydroxyl coordination and hydrogen bonds and the local chemical structure of $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$ and Al_{inter} at different Al—Si molar ratio

然而当 Al_{inter} 出现时, 即 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 增至 0.20, Al—OH 配位数再次升高(图 3a), 并且羟基与水分子摩尔比 $[n(\text{OH}^-):n(\text{H}_2\text{O})]$ 突然上升(图 3b)。这是由于 Al_{inter} 能够进一步促使水分子水解为羟基。在动力学

轨迹中发现 Al_{inter} 区别于 $\text{Al}(\text{Q}^2_{\text{b}})$, 其只存在 5 配位形式(图 3d), 这与 NMR 实验研究结果^[17-18]相符, 并且 Aslam 等^[17]通过量化计算发现, 不论 Al_{inter} 在层间处初始构型如何, 优化后平衡结构中均为 5 配

位。此外在本工作中,通过追踪原子轨迹,发现 Al_{inter} 配位构成如下: 1) 连接 C-A-S-H 以及 GO 的 $\text{O}_\text{s}-\text{Al}_{\text{inter}}-\text{O}_{\text{GO}}$ 耦合化学键(O_s 为 C-A-S-H 骨架的氧); 2) 抢夺层间的 Ca-OH ; 3) Al_{inter} 存在促使水分子水解, 并捕捉水解生成的羟基; 4) 捕捉 GO 片所剥离的羟基。关于 GO 上官能团脱落, 是由于 C-A-S-H 表面环境为强碱性, 如此化学环境将导致酸化枝接官能团之剥离^[27]。

虽然 $\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 与 Al_{inter} 的配位构成中, 都会抢夺层间水环境的羟基, 但是 Ca-OH 和水分子解离的羟基之贡献存在差异。如图 3b 所示, $\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 含量增加时, $n(\text{OH}^-):n(\text{H}_2\text{O})$ 减小, 说明相比于水分子的水解 $\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 更倾向于直接夺取 Ca-OH 。而 Al_{inter} 出现之后 $n(\text{OH}^-):n(\text{H}_2\text{O})$ 突然上升, 这表明 Al_{inter} 更倾向于促使水分子的水解并抢夺其羟基。随着铝含量增加, C-A-S-H 与 GO 之间的氢键数目单调递增, 是由于硅铝骨架羟基数目呈上升趋势。总而言之, Al 相比于 Si 使骨架拥有更多的极性位点, 且层间处的羟基化环境出现差异决定了界面键合。

径向分布函数 $[g(r)]$ 常用于表征原子之间的空间相关关系, 其表示的是原子局部密度与整体密度的比值。若径向分布函数存在明显的峰, 说明原子之间存在稳定的非键相互作用, 并且峰值位置可用于分析键长信息。其计算公式如下:

$$g(r) = \frac{dN}{\rho 4\pi r^2 dr} \quad (1)$$

式中: N 为该类原子的总数目; ρ 为该类原子的系统平均密度; r 为球壳的半径。由径向分布函数结果(图 4a 和图 4b)可知, C-A-S-H 与 GO 之间界面键合主要为 $\text{O}_\text{s}-\text{Ca}_\text{w}/\text{Al}_{\text{inter}}-\text{O}_{\text{GO}}$ 化学键(其中 Ca_w 为层间钙), 此键合将 C-A-S-H 基体与 GO 桥接为一个整体(图 4c)。此外, 图 4e 显示键合方式还包括层间处脆弱的氢键 $\text{H}_{\text{GO}}-\text{OH}-\text{O}_\text{s}$ 连接(OH 代表层间钙羟基)。图 4d 通过配位数计算结果发现, $\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 含量增加时将导致 $\text{Ca}_\text{w}-\text{O}_\text{s}$ 配位数逐渐升高, 而 $\text{Ca}_\text{w}-\text{O}_{\text{GO}}$ 配位数逐渐降低, 这是由于 $\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 改变了层间化学环境。 $\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 相比于 Si 拥有更多能够与层间阳离子形成有效化学键的极性位点, 则导致了 $\text{Ca}_\text{w}-\text{O}_\text{s}$ 配位的升高。 O_{GO} 与 O_s 将对 Ca_w 的结合位点形成竞争作用, 硅铝骨架的极性位点增多势必削弱 $\text{Ca}_\text{w}-\text{O}_{\text{GO}}$ 化学键, 对于耦合连接 $\text{O}_\text{s}-\text{Ca}_\text{w}-\text{O}_{\text{GO}}$ 则有效连接数目将减少。 $\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 将削弱界面处耦合化学键数目解释了 $\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 增加会使得力学性能微

弱下降。

Al_{inter} 令本应持续降低的抗拉强度猛然大幅升高, 是由于其能够引入额外的化学键。如图 4g 所示, Al_{inter} 将联合 $\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 进而形成 $\text{O}_{\text{GO}}-\text{Al}_{\text{inter}}-\text{O}_\text{s}-\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 化学键链, 该链接能够进一步加强有机无机相界面处的内聚力。根据 Loewenstein 规则^[28], 若在硅铝酸盐中出现 Al-O-Al , 则 Al 配位必然超过 4 配位。根据动力学轨迹追踪, $\text{O}_{\text{GO}}-\text{Al}_{\text{inter}}-\text{O}_\text{s}-\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 连接中 Al_{inter} 与 $\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 均为 5 或 6 配位(图 4g)则该链接是可稳定存在的。除此之外, Al_{inter} 还能够联合 Ca_w 形成其他形式的间接连接, 例如 $\text{O}_{\text{GO}}-\text{Al}_{\text{inter}}-\text{OH}-\text{Ca}_\text{w}-\text{O}_\text{s}-\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 化学键链。

上述基于配位分析定量比较 Al 含量对于界面键合的差异, 离子对的动力学稳定性是离子对是否强韧的关键指标, 均方位移能够表征原子运动的剧烈程度。在均方位移曲线的平衡阶段, 其平衡值较大代表着原子受到的局部化学键约束更小, 则其运动规律更加无序, 反之亦反。因此可以通过计算层间阳离子均方位移(M)来评价界面键合的动力学特性。其计算公式如下:

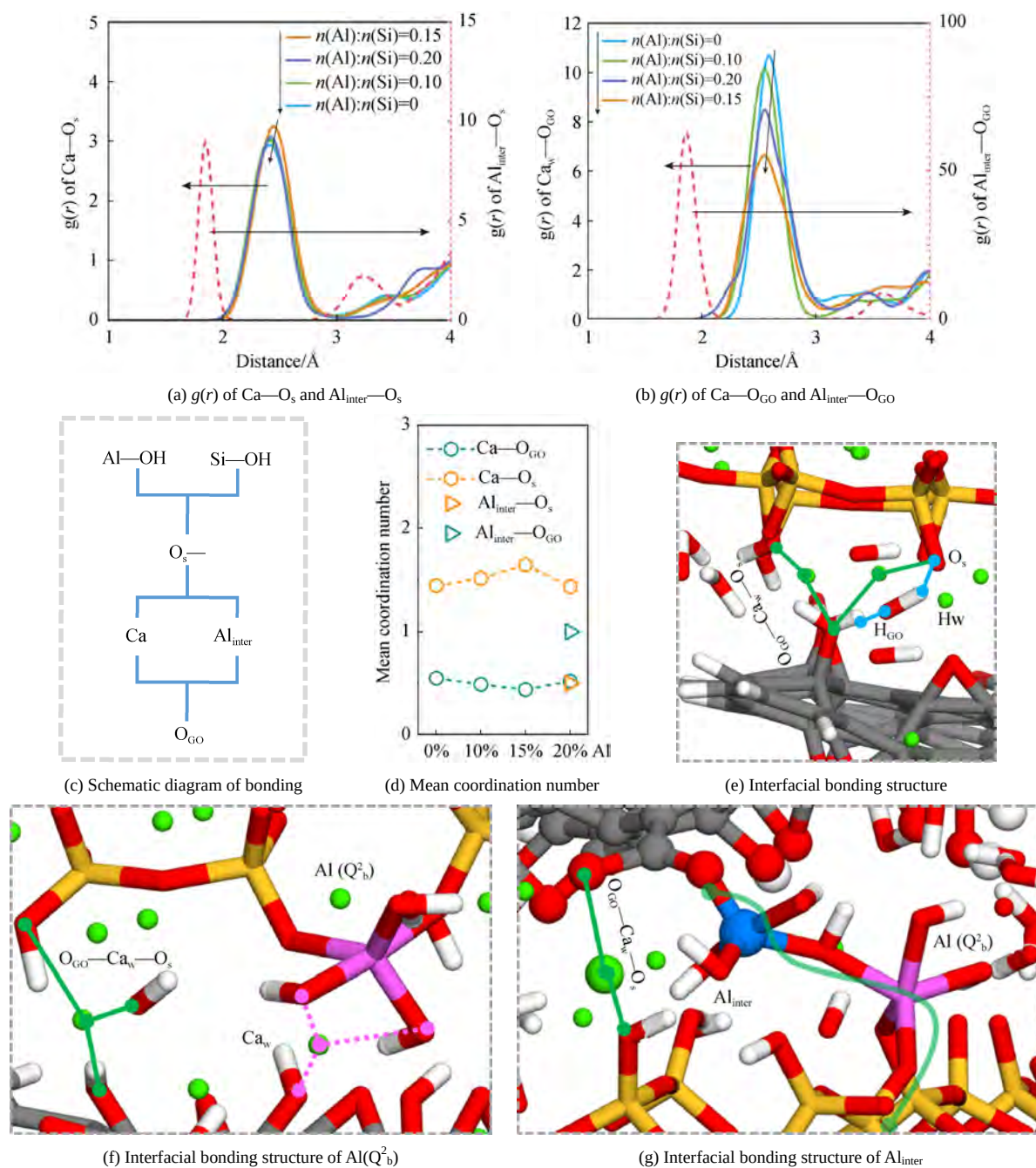
$$M = [r_{(t)} - r_{(0)}]^2 \quad (2)$$

式中: $r_{(0)}$ 以及 $r_{(t)}$ 分别代表原子在 t 时刻的位置信息。如图 5 所示, 当 $\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$ 增加导致 Ca_w 平衡阶段 M 值明显上升。更高的 M 值代表着其动力学稳定性差, 动力学轨迹离散性更强, 也即构成其有效局部化学约束的化学键更加脆弱。脆弱的动力学行为将导致其在承受外荷载时更容易断裂, 与配位数的定量分析结果一致。此外, Al_{inter} 使 Ca_w 的 M 值突然下降, 并且 Al_{inter} 的 M 值比 Ca_w 还要更低。 Ca_w 的 M 值降低说明 Al_{inter} 的加入所形成的交叉化学键网络, 例如 $\text{O}_{\text{GO}}-\text{Al}_{\text{inter}}-\text{OH}-\text{Ca}_\text{w}-\text{O}_\text{s}-\text{Al}(\text{Q}^2_\text{b})$, 对于 Ca_w 的动力学稳定性以及局部化学约束有着辅助增强机制。 Al_{inter} 的 M 值最低代表着, Al_{inter} 相比于 Ca_w 对于层间处的相互作用的贡献更强。 Al_{inter} 的加入能够使得界面处生成动力学稳定性更强的化学键, 且新生成的直接或间接连接能够强化原有连接, 使化学键网络更加致密, 进而提升界面相互作用强度。

2.3 断裂差异以及化学键演化

接下来通过断裂过程来解释 Al_{inter} 能够提升断裂应变的原因以及 Al_{inter} 所带来的“复苏-强化”阶段。

化学键形成基础是阴阳离子相互作用时的电荷转移, 而相互作用强弱取决于电荷量。在断裂过程



Hw and H_{GO} are hydroxyl hydrogen of interlayer and graphene oxide, respectively.

图 4 层间阳离子的径向分布函数 $g(r)$ 和平均配位数以及其键合结构图

Fig. 4 Radial distribution functions $g(r)$, mean coordination numbers of interlayer cations and their interfacial bonding structures

中, 参与化学反应成键粒子电荷趋近于电中性, 代表该粒子成键能力急速衰减。 O_{GO} 电荷频次分布统计结果(图 6a)显示, 其呈现为期望是-0.5 的正态分布。当 C-A-S-H/GO 体系受拉时, 等值面于期望值处的脊线成衰减趋势, 在完全断裂后不再衰减, 这说明在拉伸过程中 O_{GO} 正态分布曲线的标准差变大, 即电荷分布更加离散。为了进一步分析电荷离散趋势, 以正态分布之期望值为界, 脊线两侧的电荷衰减结果如图 6b 所示, 其中期望

值在-0.5~0 和-1.00~-0.52 个区间即为脊线两侧之范围。拉伸过程中电荷频率增量显示, 电荷频率的离散与迁移主要在期望值为-0.5~0 范围内, 且向着电负性减弱的方向发展。电负性降低代表着, 在承受拉应变之后, 有效连接的化学键减少。当 Al_{inter} 存在时, 电负性减弱程度最剧烈。这说明更多的化学键被激活用来抵抗外荷载, 在抵抗外荷载的过程中电子发生转移, 电负性降低, 直至不能够再维系界面化学键。

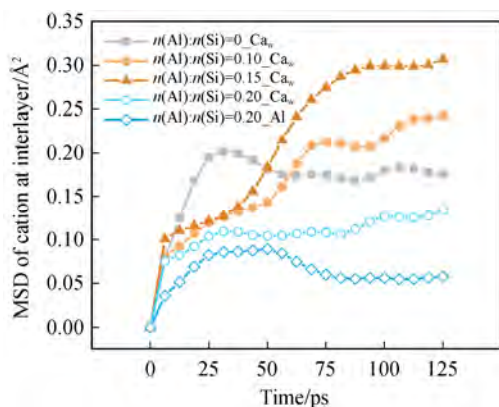


图5 各体系中层间阳离子的均方位移

Fig. 5 Mean square displacement of interlayer cations in each system

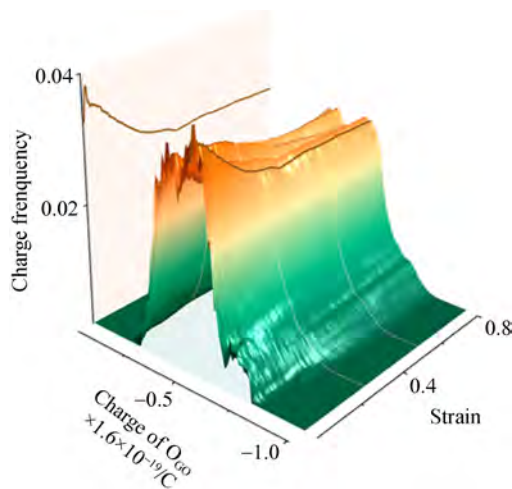
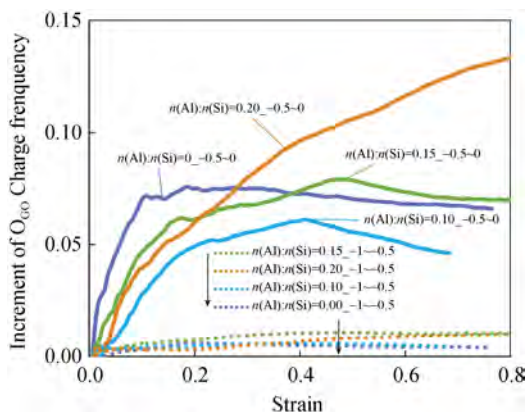
(a) Equivalence surface of O_{GO} charge frequency(b) Increment values of O_{GO} charge

图6 GO上极性氧的电荷频次在拉伸过程中的变化

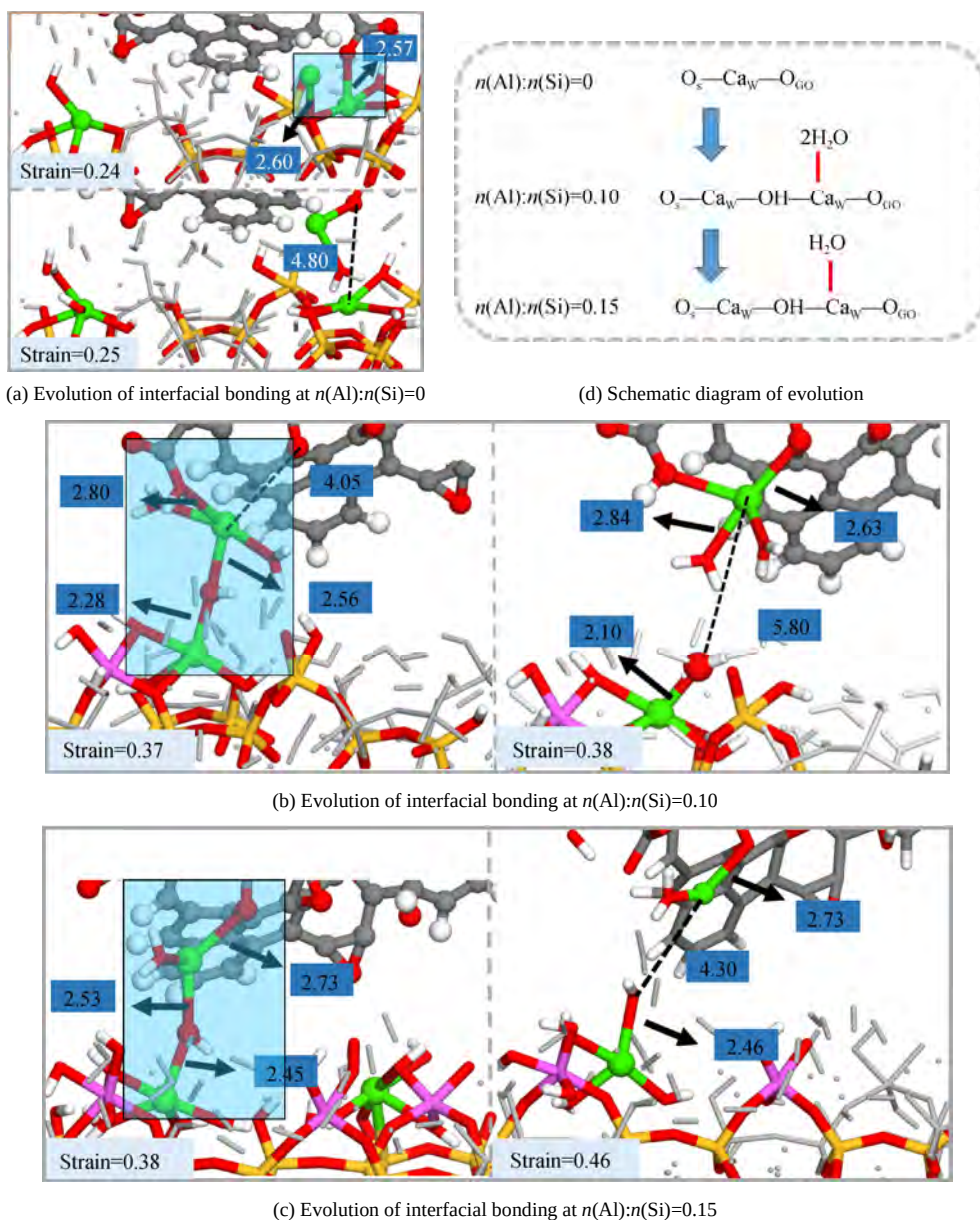
Fig. 6 Change in charge frequency of polar oxygen on GO during tension simulation

C-A-S-H/GO 复合体系在即将断裂时以及断裂后的化学键演化情况被捕捉如图 7 所示。当 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 为 0 时应变在 0~0.24 之间时, 随着应变的增大, 界面处用于连接 GO 与 C-A-S-H 的

$O_{GO}-Ca_w-O_s$ 化学键连接断裂。当应变从 0.24 增加到 0.25, 仅存的 $O_{GO}-Ca_w-O_s$ 化学键断裂直至体系完全断裂(图 7a)。当 Al/Si 为 0.10 应变在 0.37 时, 层间仍然留存部分连接保持 C-A-S-H 与 GO 的整体性(图 7b), 但此时的化学键已经发生演化, 由最初的 $O_{GO}-Ca_w-O_s$ 演化为 $O_{GO}-Ca_w(2H_2O)-OH-Ca_w-O_s$ 。当 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 为 0.10 应变为 0.38 时体系完全破坏, 然而 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 为 0.15 时, 体系仍未破坏且此时的化学键连接进一步演化 $O_{GO}-Ca_w-OH-Ca_w(H_2O)-O_s$ (图 7c)。

$n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 不同导致界面处化学键演化路径存在差异(图 7d), 演化差异决定了抵抗外荷载的能力。观察动力学轨迹可以发现, 最终断裂均发生在 $Al(Q^2_b)$ 周围, 而 $Al(Q^2_b)$ 羟基配位数相对于 Si 更高, 这就导致在氢键作用下, 层间游离的羟基向着 $Al(Q^2_b)$ 附近富集, 如 2.2 小节所述 $Al(Q^2_b)$ 能够促使水分子数目减少。综合以上 2 点, $Al(Q^2_b)$ 附近的水解弱化效应最弱, 所以当 $O_{GO}-Ca_w-O_s$ 断裂之后, 局部水解弱化作用较弱且游离的羟基富集, 促使游离羟基对化学键进行修复进而形成 $O_{GO}-Ca_w(2H_2O)-OH-Ca_w-O_s$, 而连接含 2 个水分子是由于连接 GO 的 Ca_w 被拉起, 远离氢键富集的 $Al(Q^2_b)$ 附近, 修复后的连接形式具有更长的物理搭接长度, 有利于在大应变下保持整体性。 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 升至 0.15 时, 上述修复机制仍然存在, 但是更高的铝硅比促使层间水数目进一步减少, 导致与 Ca_w 配位的水减少, 即修复后的连接演化为 $O_{GO}-Ca_w(H_2O)-OH-Ca_w-O_s$ (图 7d)。针对于 $O_{GO}-Ca_w-OH$, 更少的水分子存在降低了该化学键与周围水交换频率, 增强了局部的动力学稳定性。所以当铝硅比再次升高时, 断裂应变获得增强。

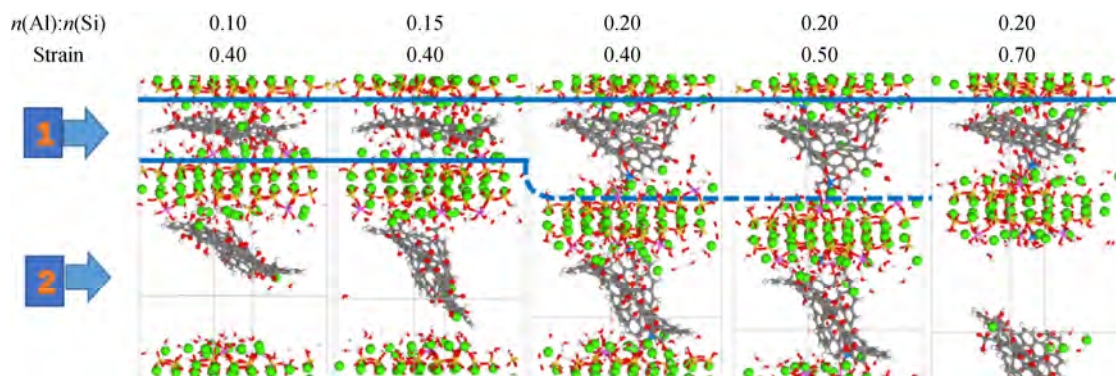
在 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 比为 2.0 体系拉伸过程中, 应变在 0.16~0.52 时为“复苏-强化”阶段, 在此之后为断裂破坏阶段(图 9g)。当应变为 0.16 时, $Al(Q^2_b)$ 体系(Al/Si 比=0, 0.1, 0.15)应力应变曲线均开始快速衰减。然而当 Al_{inter} 存在时, 力学曲线不降反升。从断裂形态来看, Al_{inter} 导致了断裂过程的差异化(图 8)。只有 $Al(Q^2_b)$ 存在时, 只由单一层间处承受拉应力, 然而当 Al_{inter} 出现时应力被重新分配到 2 个层间处, 共同来分摊拉应变。激活了更多层间共同承担外荷载, 成倍的提升断裂应变。这是因为 Al_{inter} 重构了界面处化学键网络, 触发了应力重分配, 薄弱区由 2 号层间转为 1 号层间(图 8 所示的标号)。此阶段内(应变为 0.16~0.52), 1 号层间化学键



Note: figure indicates the key length and shaded boxes are bonds that are about to break

图 7 不同铝硅比时, 即将断裂与断裂之后的断裂面化学键网络图

Fig. 7 Bonding network of the fracture surface before and after fracture



Note: unfractured and fractured layers are assigned as the figure

图 8 不同铝硅比体系的断裂过程差异

Fig. 8 Fracture process difference of systems with different Al-Si ratios

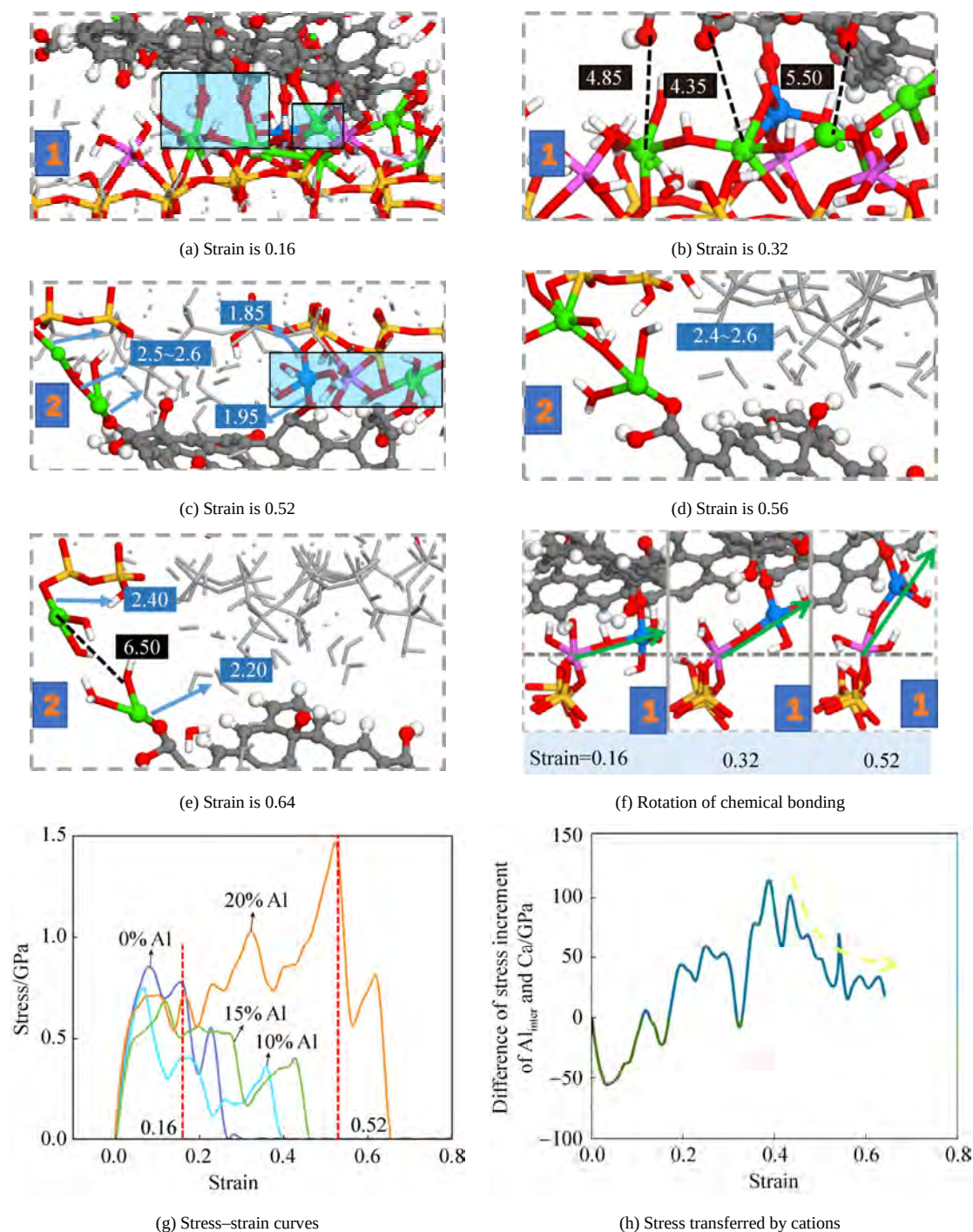


图9 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=0.2$ 体系中断裂过程中化学键网络图和界面键合的旋转; 应力应变曲线以及 Al_{inter} 与 Ca_w 传递应力之差
Fig. 9 Chemical bonding network during tension and rotation of interfacial bond of $n(\text{Al}):n(\text{Si})=0.2$; stress-strain curve and difference of stress increment of Al_{inter} and Ca_w

拉伸并且逐渐破坏(图 9a 和图 9b), 并且发现大部分的 $\text{Ca}_w\text{—O}$ 键断裂, 而 $\text{Al}_{\text{inter}}\text{—O}$ 键仍然可以维系。 $\text{Al}_{\text{inter}}/\text{Ca}_w$ 的断裂差异可以由 M 值的分析结果解释, 即 $\text{Al}_{\text{inter}}\text{—O}$ 的动力学稳定性强于 $\text{Ca}_w\text{—O}$, 并且在“复苏-强化”阶段中, 始终未断裂的 $\text{Al}_{\text{inter}}\text{—O}_s$ 连接在不停地旋转(图 9f), 从平行于钙硅层到几乎直立, 赋予了该层间受拉不断的能力, 并增加抗拉应

变。当应变从 0.52 增加至 0.64, 此时薄弱区又转移到 2 号层间, 此处的 $\text{O}_{\text{GO}}\text{—Ca}_w/\text{Al}_{\text{inter}}\text{—O}_s$ 相继全部断裂(图 9c~图 9e), 直到体系完全破坏。

从层间阳离子传递应力情况看(图 9h), 在复苏-强化阶段之前, 拉应力主要由 Ca_w 传递。当进入复苏强化阶段时, 由于应力重分配, 1 层间内的 $\text{Al}_{\text{inter}}\text{—O}$ 开始承受应力并且向上旋转, 此时拉应力

主要由 Al_{inter} 承担。当应变超过 0.4, Al_{inter} 承受的拉应力下降, 即此时演化为 Al_{inter} 与 Ca_w 同时承受拉应力。原本 Al_{inter} 不存在时, Ca_w 已经不可能在承担拉应力, Al_{inter} 的出现却再次激活了 Ca_w 承担拉应力的能力。

通过解码界面键合网络以及断裂过程中化学键演化路径的差异, 透彻地揭示了铝相不同替代方式对于力学性能的影响机理。 $Al(Q^2_b)$ 通过改变硅铝骨架的极性位点数目以及界面处的氢键网络来影响界面处的有效化学键连接($O_s—Ca—O_{GO}$)。其中极性位点数目改变导致界面有效连接微弱减少, 进而影响抗拉强度。受改变的界面氢键网络则主要作用于断裂过程中界面键合演化路径的差异, 进而影响断裂应变。 $Al(Q^2_b)$ 并无能力改变键合组成种类, 只是微弱的改变有效连接数量以及断裂演化路径, 而 Al_{inter} 能够从根本上改变界面键合种类, 即引入额外的键合($O_s—Al_{inter}—O_{GO}$)并且致密化原有键合网络。新的键合网络进而促进了应力重分布、多层间共同受荷、触发“复苏-强化”机制进而成倍提升力学性能。

由分子模拟给出指导并实现产品调控已经成功应用。比如, 分子模拟发现在层间水不足时, 层间距进一步减小, 朝向层间的 $Al(Q^2_b)$ 将更有机会桥接另一钙硅层演化为 Q^3 。通过分子尺度的单轴拉伸模拟, 其力学性能巨幅提高, 以此为基础, 可以通过高温养护手段来实现, 高温情况下能够实现 Q^2_b 向着 Q^3 转化。相似的, 在水泥-SCM/GO 体系中, 如何控制 Al 所存在的化学环境成为突破延性提升瓶颈的关键, 目前试验证实了 $Al(Q^2_b)$ 相对于 Al_{inter} 的含量要高得多。在本工作中发现在体系的断裂过程中, 少量层间铝能够通过应力重分配激活“复苏-强化”阶段, 大幅提升力学性能, 仅少量的层间 Al 发挥着至关重要的作用。问题的焦点转移为如何能够驱使 SCM 水化释放的 Al 相更多以层间游离形式存在于 C-A-S-H 与 GO 之间。基于分子微结构的角度, 如果能找到某种实验手段, 促使 $Al(Q^2_b)$ 向着 Al_{inter} 转化, 将成为水泥-SCM/GO 体系研究获得突破的最有潜力途径之一。

3 结论

基于反应分子动力学探究了 $Al(Q^2_b)$ 与 Al_{inter} 以及铝硅比对于 C-A-S-H/GO 力学性能的影响机理。主要研究发现与结论如下:

1) 拉伸模拟表明 $Al(Q^2_b)$ 略降低抗拉强度[13%,

$n(Al):n(Si)=0.05$], 而小幅增加断裂应变[35%, $n(Al):n(Si)=0.05$]。掺量远少于 $Al(Q^2_b)$ 的 Al_{inter} 能够促使“复苏-强化”出现, 大幅提高抗拉强度(115%)以及断裂应变(40%)。

2) 微结构分析表明 Al 改变骨架上极性位点数目, 进而重构界面键合网络。 $Al(Q^2_b)$ 使得界面有效耦合连接 $O_{GO}—Ca_w—O_s$ 数目减少导致力学性能略下降。而断裂过程中, $Al(Q^2_b)$ 导致 $O_{GO}—Ca_w—O_s$ 出现不同演化路径, 提升断裂应变。

3) Al_{inter} 将增加 $O_{GO}—Al_{inter}—O_s$ 链接并通过致密化键合网络强化 $O_{GO}—Ca_w—O_s$ 提升抗拉强度。应力重分布使得多层间同时承受拉应变, 并且 $O_{GO}—Al_{inter}—O_s$ 链发生旋转。相比于 $Al(Q^2_b)$, Al_{inter} 将成倍提升体系断裂应变。

参考文献:

- [1] ANDREW R M. Global CO₂ emissions from cement production[J]. Earth Syst Sci Data, 2018, 10(1): 195–217.
- [2] HOU D S, YU J, WANG P. Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics, energetics and mechanical properties of cement-polymer nanocomposite[J]. Compos Pt B Eng, 2019, 162(1): 433–444.
- [3] HOU D S, YANG Q R, WANG P, et al. Unraveling disadhesion mechanism of epoxy/CSH interface under aggressive conditions[J]. Cem Concr Res, 2021, 146: 106489.
- [4] HOU D S, ZHANG W, SUN M, et al. Modified Lucas-Washburn function of capillary transport in the calcium silicate hydrate gel pore: A coarse-grained molecular dynamics study[J]. Cem Concr Res, 2020, 136: 106166.
- [5] HOU D, WU C, YANG Q, et al. Insights on the molecular structure evolution for tricalcium silicate and slag composite: From 29Si and 27Al NMR to molecular dynamics[J]. Compos Pt B Eng, 2020, 202(1): 108401.
- [6] WANG P, QIAO G, GUO Y P, et al. Molecular dynamics simulation of the interfacial bonding properties between graphene oxide and calcium silicate hydrate[J]. Constr Build Mater, 2020, 260(10): 119927.
- [7] WANG Q, CUI X Y, WANG J, et al. Effect of fly ash on rheological properties of graphene oxide cement paste[J]. Constr Build Mater, 2017, 138(1): 35–44.
- [8] INDUKURI C S R, NERELLA R, MADDURU S R C. Effect of graphene oxide on microstructure and strengthened properties of fly ash and silica fume based cement composites[J]. Constr Build Mater, 2019, 229(30): 116863.
- [9] WANG Q, LI S, PAN S, et al. Effect of graphene oxide on the hydration and microstructure of fly ash-cement system[J]. Constr Build Mater, 2019, 198(20): 106–119.
- [10] WANG P, QIAO G, ZHANG Y, et al. Molecular dynamics simulation study on interfacial shear strength between calcium-silicate-hydrate and polymer fibers[J]. Constr Build Mater, 2020, 257(10): 119557.

- [11] CHEN B M, QIAO G, HOU D S, et al. Cement-based material modified by *in-situ* polymerization: From experiments to molecular dynamics investigation[J]. *Compos Pt B Eng*, 2020, 194(1): 108036.
- [12] ZHANG Y, YANG T, JIA Y, et al. Molecular dynamics study on the weakening effect of moisture content on graphene oxide reinforced cement composite[J]. *Chem Phys Lett*, 2018, 708(16): 177–182.
- [13] HOU D S, LU Z Y, LI X Y, et al. Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: Structure, dynamics and reinforcement mechanisms[J]. *Carbon*, 2017, 115: 188–208.
- [14] L'HÔPITAL E, LOTHENBACH B, LE SAOUT G, et al. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 75: 91–103.
- [15] RENAUDIN G, RUSSIAS J, LEROUX F, et al. Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples—Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses[J]. *J Solid State Chem*, 2009, 182(12): 3320–3329.
- [16] PARDAL X, BRUNET F, CHARPENTIER T, et al. ²⁷Al and ²⁹Si solid-state NMR characterization of calcium-aluminosilicate-hydrate[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(3): 1827–1836.
- [17] MOHAMED A K, MOUTZOURI P, BERRUYER P, et al. The atomic-level structure of cementitious calcium aluminate silicate hydrate[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(25): 11060–11071.
- [18] DAI Z, TRAN T T, SKIBSTED J. Aluminum incorporation in the C–S–H phase of white portland cement–metakaolin blends studied by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(8): 2662–2671.
- [19] PELLENQ R J M, KUSHIMA A, SHAHSAVARI R, et al. A realistic molecular model of cement hydrates[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2009, 106(38): 16102–16107.
- [20] Hamid S A. The crystal structure of the 11Å natural tobermorite Ca_{2.25}[Si₃O_{7.5}(OH)_{1.5}]·1H₂O[J]. *Z Krist-Cryst Mater*, 1981, 154(3–4): 189–198.
- [21] YANG J, HOU D S, DING Q J. Structure, dynamics, and mechanical properties of cross-linked calcium aluminosilicate hydrate: A molecular dynamics study[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(7): 9403–9417.
- [22] ZHOU Y, HOU D S, GENG G Q, et al. Insights into the interfacial strengthening mechanisms of calcium-silicate-hydrate/polymer nanocomposites[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20(12): 8247–8266.
- [23] THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. *Comput Phys Commun*, 2022, 271: 108171.
- [24] KAI M F, ZHANG L W, LIEW K M. Graphene and graphene oxide in calcium silicate hydrates: Chemical reactions, mechanical behavior and interfacial sliding[J]. *Carbon*, 2019, 146: 181–193.
- [25] 杨军, 张高展, 丁庆军, 等. 铝掺杂水化硅酸钙的分子结构和力学性能[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(6): 565–571, 584.
YANG Jun, ZHANG Gaozhan, DING Qingjun, et al. *J Buid Mater (in Chinese)*, 2022, 25(6): 565–571, 584.
- [26] HOU D S, QIAO G, WANG P. Molecular dynamics study on water and ions transport mechanism in nanometer channel of 13X zeolite[J]. *Chem Eng J*, 2021, 420(15): 129975.
- [27] LIU C J, HUANG X C, WU Y Y, et al. Review on the research progress of cement-based and geopolymer materials modified by graphene and graphene oxide[J]. *Nanotechnol Rev*, 2020, 9(1): 155–169.
- [28] LOEWENSTEIN W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates[J]. *Am Mineral*, 1954, 39(1/2): 92–96.