

文章编号:1007-9629(2022)06-0565-07

铝掺杂水化硅酸钙的分子结构和力学性能

杨 军^{1,2}, 张高展^{1,2}, 丁庆军^{3,*}, 赵明宇⁴

(1.安徽建筑大学 安徽省先进建筑材料重点实验室,安徽 合肥 230022; 2.安徽建筑大学 材料与化学工程学院,安徽 合肥 230601; 3.武汉理工大学 材料科学与工程学院,湖北 武汉 430070; 4.沈阳建筑大学 材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要:通过试验结合分子动力学,模拟研究了 Al 掺杂影响水化硅铝酸钙(C-A-S-H)的机理.结果表明:Al 掺杂对于 C-A-S-H 凝胶中硅铝氧链链长的影响可等效为同摩尔量 Si 的影响,但会使 C-A-S-H 凝胶层间距增加的幅度更大;提高养护温度促进了 C-A-S-H 凝胶中硅氧四面体的聚合,当养护温度达到 80 °C 时,C-A-S-H 凝胶的层间距减小,相邻主层上硅铝氧链之间形成了交联结构,部分转变为交联 C-A-S-H 凝胶,其力学性能大幅度增加;Al 掺杂桥接了断裂的硅氧链且形成了硅铝氧长链,提升了 C-A-S-H 凝胶沿 y 轴方向的力学性能,对其沿 x 轴和 z 轴方向力学性能的影响较小.

关键词:铝掺杂;水化硅铝酸钙;分子动力学;力学性能;交联结构

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.06.003

Molecular Structure and Mechanical Properties of Aluminum Substituted C-S-H

YANG Jun^{1,2}, ZHANG Gaozhan^{1,2}, DING Qingjun^{3,*}, ZHAO Mingyu⁴

(1. Advanced Building Materials Key Laboratory of Anhui Province, Anhui Jianzhu University, Hefei 230022, China;
2. School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
4. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: The influence mechanism of Al substitution on the nanostructure and properties of the calcium aluminosilicate hydrate (C-A-S-H) gel was investigated through the combination of experiment and molecular dynamics simulation. The results show that influence of Al on the molecular chain length of the aluminosilicate chain substitution of C-A-S-H gel structure can be considered to be due to the same molar amount of Si, but Al substitution leads to a larger increase in the basal spacing of C-A-S-H gel. Elevated curing temperature promotes the polymerization of the aluminate/silicate tetrahedra in the C-A-S-H gel, resulting in increasing mean chain length of C-A-S-H gel. When the curing temperature reaches up to 80 °C, the spacing between the C-A-S-H gel primary layers abruptly reduces. Cross-linked structure are formed between the aluminosilicate chains on the adjacent main layer, which indicates parts of C-A-S-H gel are cross-linked. The mechanical properties of cross-linked C-A-S-H gel induced by the aluminum are greatly increased. Substituted Al bridges the broken silicon-oxygen chain. The formation of the long aluminosilicate chain improves the mechanical properties of C-A-S-H gel along the y-axis, but shows negligible effect on its mechanical properties along the x- and z-directions.

Key words: Al substitution; calcium aluminosilicate hydrate (C-A-S-H); molecular dynamics; mechanical property; cross-linking structure

收稿日期:2021-03-16; 修订日期:2021-05-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52008002,51878003,U21A20149,51908378)

第一作者:杨 军(1993—),男,安徽六安人,安徽建筑大学讲师,博士. E-mail: jyang017@126.com

通讯作者:丁庆军(1962—),男,吉林蛟河人,武汉理工大学教授,博士生导师,博士. E-mail: dingqj@whut.edu.cn

随着粉煤灰、矿渣等含活性 Al 的工业废渣在混凝土中的广泛应用,材料体系中活性 Al 的含量明显增加,更易形成水化硅铝酸钙(C-A-S-H)凝胶.因此,对于 C-A-S-H 凝胶微结构和性能的研究变得愈发重要.诸多学者研究了 Al 掺杂对 C-A-S-H 凝胶结构的影响^[1-6],而 Al 掺杂对 C-A-S-H 凝胶力学性能的影响鲜有涉及.

C-A-S-H 凝胶具有多尺度的复杂结构,其力学性能的表征方法也多种多样^[7].在纳米尺度上,C-A-S-H 凝胶是随机取向分布堆积的颗粒,颗粒之间存在孔隙(堆积密度 $\eta < 1$),故纳米压痕测试通常得到的是受孔隙影响的颗粒簇的力学性能.C-A-S-H 凝胶的压痕模量随着堆积密度的降低而减小,其缩放关系遵循自洽模型^[8].水泥浆体中高密度和低密度 C-A-S-H 凝胶的堆积密度分别为 74% 和 64%,由自洽模型计算得到高密度和低密度 C-A-S-H 凝胶的压痕模量分别为 29.1、18.2 GPa,与测试值吻合较好^[9].在分子尺度上,同步辐射高压 X 射线衍射(XRD)^[10]可以通过测试压力下纳米 C-A-S-H 凝胶的晶格变形,得到 C-A-S-H 凝胶纳米颗粒的各向同性体积模量.通过分子动力学可以获取 C-A-S-H 凝胶在分子尺度上沿三维方向的杨氏模量和抗拉强度,阐释 C-A-S-H 凝胶各向异性力学性能的演变机理.已有 C-S-H 凝胶的模拟和试验研究表明,层间距和硅氧链聚合度是决定其力学性能的关键参数^[11-12].因此,针对 C-A-S-H 凝胶力学性能的模拟研究,需要保证模型的关键参数准确性.

本文拟通过合成 C-A-S-H 凝胶,研究 Al 掺杂 C-A-S-H 凝胶结构的演变规律,随后采用分子动力学模拟方法来建立 C-A-S-H 凝胶的分子动力学模型,并研究 Al 掺杂对其力学性能的影响.

1 试验与模拟方法

1.1 样品制备与模型建立

采用活性反应法合成 C-A-S-H 凝胶. CaO 由国药集团分析纯 CaCO_3 制备. SiO_2 为美国 Sigma Aldrich 生产的气相纳米 SiO_2 .

C_3A 矿物由 CaO 与 Al_2O_3 高温烧成.首先,将 CaO 与 Al_2O_3 按摩尔比 3:1 混合压片;然后,将压片在高温炉内经 3 h 由室温升至 1 400 °C(升温速率约为 7.6 °C/min)并保温 3 h;随后,将样品取出并在空气中急冷.将冷却样品粉磨后重新按上述制度煅烧,反复煅烧 3 次后即制得 C_3A 粉末样品,化学滴定法测试表明其中 f-CaO 含量(质量分数,文中涉及的含量、水固比等除特别说

明外均为质量分数或质量比)为 0.73%.

C-A-S-H 凝胶合成步骤为:根据目标产物的化学组成确定原材料(CaO、 SiO_2 和 C_3A)比例,按照水固比 50:1 将原材料与去离子水(电导率小于 0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$)混合好后置入锥形瓶中,在指定温度的密闭条件下通过磁力搅拌器搅拌,使得原材料充分反应,反应龄期达 30 d 时,将混合液过滤并在 40 °C 下真空干燥,防止碳化.将干燥得到的样品磨为粒径小于 75 μm 的粉末,保存在真空干燥皿中用于测试.

C-A-S-H 凝胶分子模型的建立:首先,以 1.1 nm 的 Tobermorite 模型^[13]为起始模型,通过超晶胞扩展,随机除去硅氧链上的桥硅氧链面体和部分层间 Ca 原子,在结构中掺入 Al,使得硅氧四面体聚合度分布符合核磁共振(NMR)测试结果;随后,通过蒙特卡罗吸水(化学势为 0 eV,温度为 300 K)模拟水化硅酸钙水化,调整层间距,得到 C-A-S-H 凝胶模型;最后,通过在 300 K 和 1.01×10^5 Pa 压力下模拟 1.3 ns 得到处于化学平衡态的 C-S-H 凝胶模型.

1.2 测试和模拟方法

相分析采用日本理学的 RU-200B/D/MAX-RB 型 XRD,在 100 mA、40 kV 条件下测试,采用 Cu(K α) 射线,步进扫描,步长为 0.02°,角度范围为 5°~40°.

核磁分析采用 Bruker AVANCE III 400 MHz 型固体核磁共振波谱仪(MAS NMR),磁场强度为 9.4 T, ^{29}Si 和 ^{27}Al 的 NMR 操作频率分别为 79.3 MHz 和 104.3 MHz,魔角旋转转速分别为 6 000、12 000 Hz,参比物分别为四甲基硅烷(TMS)和 1 mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,循环延迟时间分别为 20、2 s.

分子动力学模拟基于 ReaxFF 力场^[14]进行,其描述化学反应的能力可模拟钙硅骨架水化及铝相在 C-A-S-H 凝胶中的配位转变.详细的力场参数见文献[15].模拟在常温常压(NPT)系综下进行,热浴和压浴耦合常数分别为 100、1 000 个时间步长.

采用模拟单轴拉伸来进行力学性能测试,应变率为 0.08 ps^{-1} ,最大应变为 0.8.为了保证单轴拉伸过程中模拟盒子其他方向无外界束缚,拉伸时垂直于拉伸方向的压力均设置为零.

2 结果与讨论

2.1 Al 掺杂量对 C-A-S-H 凝胶结构的影响

为研究 Al 掺杂量对 C-A-S-H 凝胶结构的影响,在 20 °C 条件下合成了 $n(\text{Al})/n(\text{Si})=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ 的 C-A-S-H 凝胶.图 1 为不同 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 的 C-A-S-H 凝胶的 XRD 图谱和层间距.其

中,图1(a)中标注晶面指数的均为C-A-S-H的衍射峰.由图1(a)可见: $n(\text{Al})/n(\text{Si}) \geq 0.10$ 的C-A-S-H凝胶样品中出现了 C_3AH_6 衍射峰,说明当 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 较高时,部分Al相形成了单独的新相.

通过XRD图谱中(002)晶面的衍射角^[1]来计算C-A-S-H凝胶的主层间距.图1(b)中为本文C-A-S-H凝胶的层间距和文献[1,4,6,16-25]的对比结果(其中C-S-H和C-A-S-H样品分别以实心 and 空心点表示).由图1(b)可见:

(1)随着 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 的增加,C-S-H凝胶的层间距趋于减小.这是由于高 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ C-S-H凝胶的硅氧链存在桥位置缺陷,三元重复硅氧链结构在 z 轴方向的尺寸减小,导致层间距减小^[1,6].

(2)当 $n(\text{Ca})/n(\text{Al}+\text{Si})$ 相同时,C-A-S-H凝胶

的层间距随着 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 的增加而增加.一般来说, $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 降低会导致硅氧链上桥硅氧四面体的数量增加,C-S-H凝胶的层间距增加.Al掺杂进入硅氧链的桥位置缺陷,也导致C-A-S-H凝胶的层间距增加.

(3) $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 增加导致C-A-S-H凝胶的层间距增加,说明等量Al掺入C-S-H结构中,对层间距的影响比Si更大.这是因为与硅氧链桥位置上的Si相比,Al[4](四配位Al原子)进入硅氧链桥位置会引入额外的负电荷,导致主层间斥力增强和层间平衡电荷阳离子数量增加^[6],故当 $n(\text{Ca})/n(\text{Al}+\text{Si})$ 相同时, $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 增加会导致层间距增大.

图2为C-A-S-H凝胶的²⁹Si NMR图谱和硅铝氧链平均分子链长(MCL).

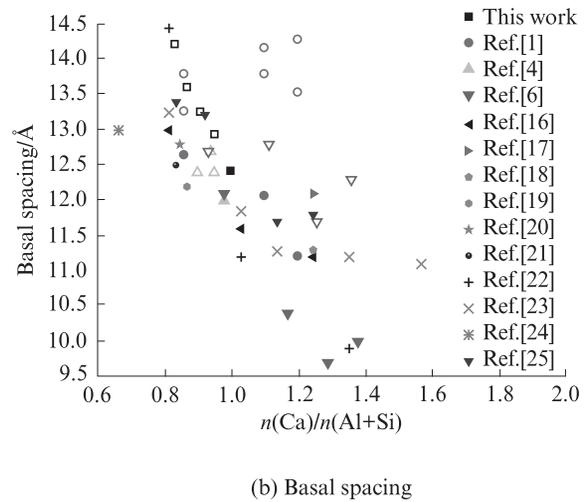
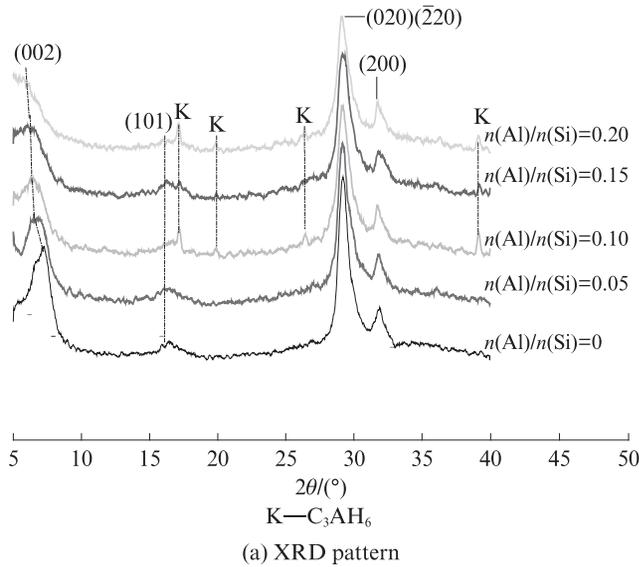


图1 不同 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 值C-A-S-H凝胶的XRD图谱和层间距
Fig. 1 XRD patterns and basal spacing of C-A-S-H gel with different $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ values

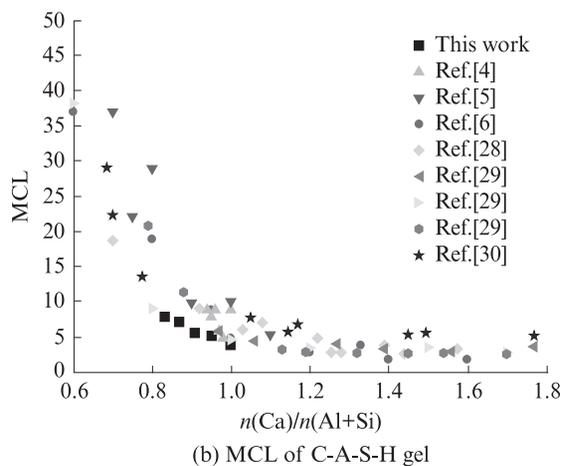
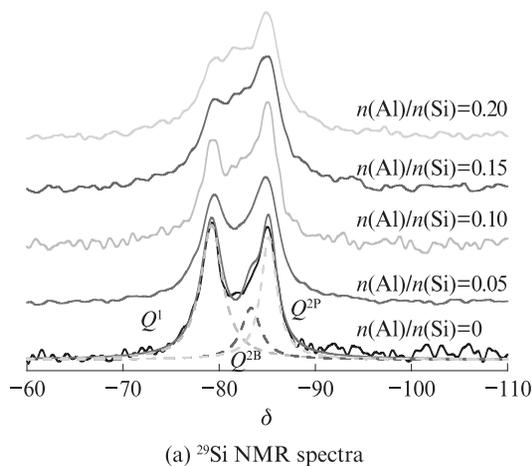


图2 C-A-S-H凝胶的²⁹Si NMR图谱和硅铝氧链平均分子链长
Fig. 2 ²⁹Si NMR spectra and MCL of C-A-S-H gel

C-A-S-H凝胶的Si原子所处的化学环境可以用 $Q^n(mAl)$ 来表示,其中 $n(0 \leq n \leq 4)$ 为Si原子通过桥氧与周围Si原子或Al原子结合的个数, $m(0 \leq m \leq n)$ 为硅氧四面体与周围Al原子结合的个数.采用Gauss+Lorentz模型进行共振峰拟合,得到C-A-S-H凝胶的MCL和Al[4]在硅氧链上的取代率(k),具体计算公式^[26-27]如下:

$$MCL = \frac{Q^1 + Q^{2B} + Q^{2P} + 1.5Q^2(1Al)}{0.5Q^1} \quad (1)$$

$$k = \frac{0.5Q^2(1Al)}{Q^1 + Q^{2B} + Q^{2P} + Q^2(1Al)} \quad (2)$$

表1为C-A-S-H凝胶的²⁹Si NMR图谱去卷积处理结果.由表1可见:随着 $n(Al)/n(Si)$ 的提高,C-A-S-H凝胶中 Q^1 含量降低, $Q^2(1Al)$ 含量增加, Q^{2B} 和 Q^{2P} 含量变化的幅度较小,说明Al进入C-A-S-H凝胶中桥接断裂的硅氧链,使得硅氧链短链末端的 Q^1 转变为硅铝氧链长链中的 $Q^2(1Al)$.

图2(b)为C-A-S-H凝胶的MCL随 $n(Ca)/n(Al+Si)$ 的变化关系,包括文献[4-6]中C-A-S-H凝胶($n(Al)/n(Si) = 0 \sim 0.1$)样品和文献[28-30]中C-S-H凝胶样品的数据.由图2(b)可见:随着 $n(Ca)/n(Al+Si)$ 的降低,C-A-S-H凝胶的MCL逐渐增加,硅氧四面体的聚合度增加;C-A-S-H凝胶MCL与

表1 C-A-S-H凝胶的²⁹Si NMR图谱去卷积结果
Table 1 Deconvolution results of ²⁹Si NMR spectra of C-A-S-H gel

$n(Al)/n(Si)$	Q^n species proportion/%				MCL	k
	Q^1	$Q^2(1Al)$	Q^{2B}	Q^{2P}		
0	50.06	0	16.77	33.17	4.00	0
0.05	39.01	6.53	18.41	36.05	5.29	0.033
0.10	37.57	14.15	15.88	32.40	5.70	0.071
0.15	30.10	18.63	17.09	34.18	7.26	0.093
0.20	27.86	22.22	16.58	33.35	7.98	0.111

$n(Ca)/n(Al+Si)$ 的关系与C-S-H凝胶MCL与 $n(Ca)/n(Si)$ 的关系基本对应,表明Al等量替代Si对MCL影响不大,Al掺杂对C-A-S-H凝胶硅铝氧链链长的影响大致可等效为同摩尔量Si的影响.表1中C-A-S-H凝胶的 k 值低于 $n(Al)/n(Si)$ 设计值,是由于样品的Al元素未能全部进入C-A-S-H凝胶中,部分Al进入了 C_3AH_6 相中,另一部分作为Al[5]和Al[6]存在于C-A-S-H凝胶的层间位置或纳米颗粒表面.

2.2 Al掺杂量对C-A-S-H凝胶力学性能的影响

基于试验数据建立了C-A-S-H凝胶的分子模型,保证层间距与硅氧链聚合度与试验数据一致,结果如图3所示.

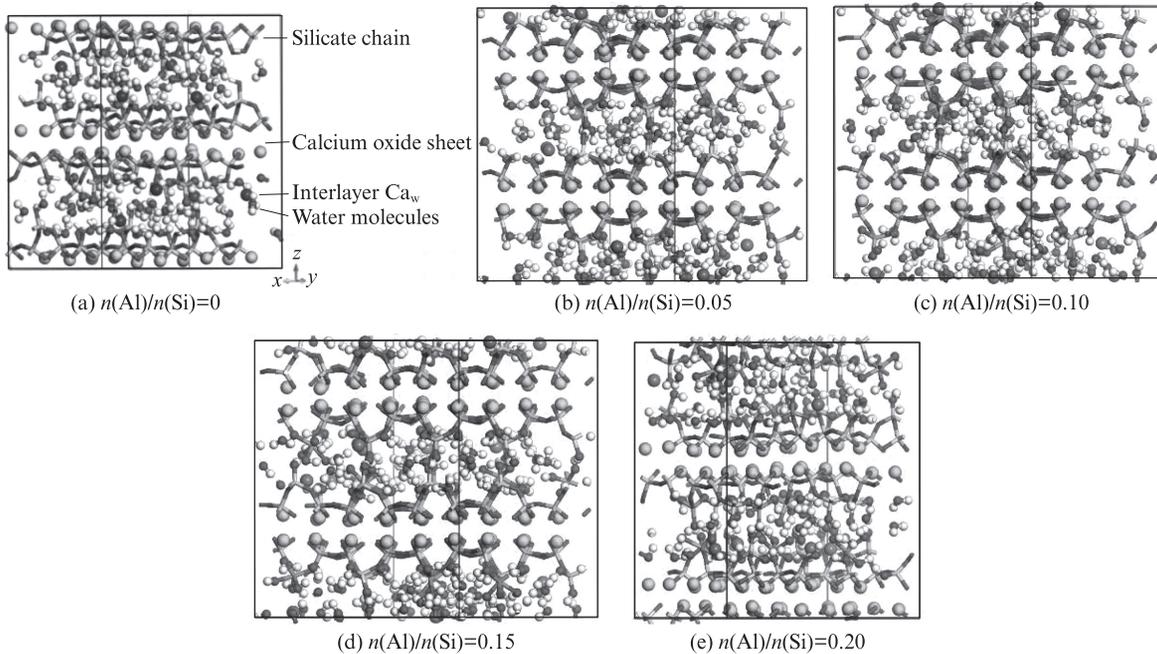


图3 C-A-S-H凝胶的分子结构
Fig. 3 Molecular structure of C-A-S-H gel

不同 $n(Al)/n(Si)$ 值C-A-S-H凝胶沿 x 、 y 和 z 轴方向的杨氏模量和抗拉强度如图4所示.由图4可见:

(1)随着 $n(Al)/n(Si)$ 从0提高至0.20,C-A-S-H

凝胶沿 y 轴方向的杨氏模量从71.42 GPa提高到了94.31 GPa,抗拉强度从7.71 GPa提高到12.66 GPa,力学性能提升明显.这是由于Al掺杂促进硅氧链短

链转变为硅铝氧链长链,以共价键增强了材料原本沿y轴方向的离子键连接,提高了C-A-S-H凝胶的力学性能.

(2)与y轴相比,Al掺杂对C-A-S-H凝胶沿x轴方向的力学性能影响较小,这是由于x轴方向主要为Si—O—Ca离子键结合,形成的硅铝氧链长链结构并

不能增加材料沿x轴方向承受荷载的能力.

(3)Al掺杂对C-A-S-H凝胶沿z轴方向力学性能的影响也较小.这是由于Al掺杂一方面加强了主层间电荷的吸附,增强主层间作用,另一方面Al掺杂导致C-A-S-H凝胶的层间距扩大,层间水含量增加,层间水屏蔽主层间的作用增强,弱化了主层间的结合.

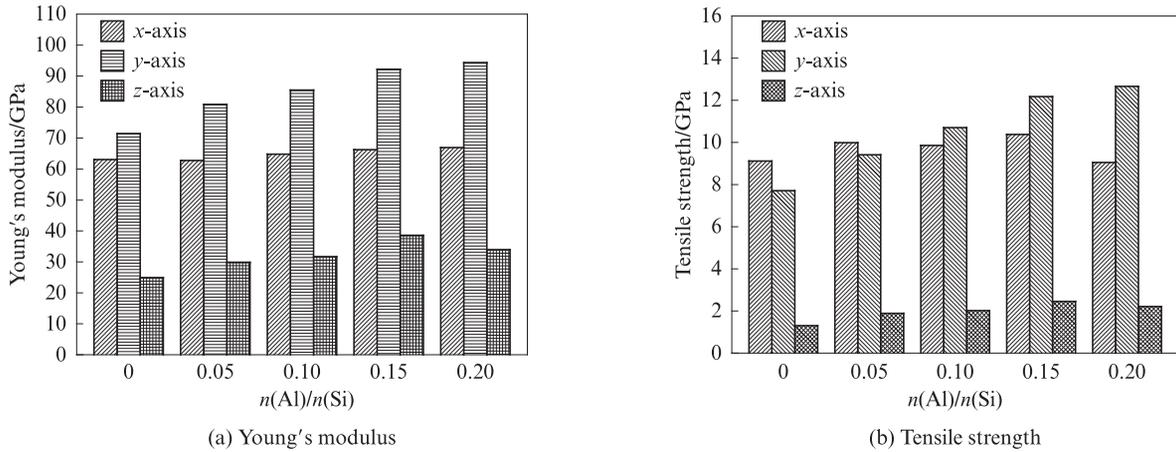


图4 不同 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 值的C-A-S-H凝胶沿x、y和z轴方向的杨氏模量和抗拉强度

Fig. 4 Young's modulus and tensile strength of C-A-S-H gel with different $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ values along x-, y- and z-axis

2.3 温度对Al掺杂C-A-S-H凝胶结构和力学性能的影响

为研究合成温度对C-A-S-H凝胶微纳米结构的影响,分别在20、50、80 °C下合成了 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 为0和0.10的C-S-H和C-A-S-H凝胶并进行了XRD和NMR测试,结果如图5所示.

由图5(a)可见:随着合成温度的增加,C-S-H凝胶的XRD图谱无明显变化;合成温度从20 °C提升到50 °C时,C-A-S-H凝胶的XRD图谱也无明显变化,

但是合成温度增加至80 °C时,C-A-S-H凝胶的衍射峰宽度减小,凝胶的结晶程度提高;C-A-S-H凝胶XRD图谱中 C_3AH_6 的衍射峰随着合成温度的升高而减弱,表明提高合成温度会导致铝酸盐相分解,促进Al进入C-A-S-H凝胶相.

由图5(b)可见:随着合成温度增加,C-S-H凝胶的层间距小幅度增加,合成温度从20 °C提升到50 °C时,C-A-S-H凝胶的层间距也小幅度增加,但是其层间距在80 °C时突然降低,说明80 °C时C-A-S-H凝胶

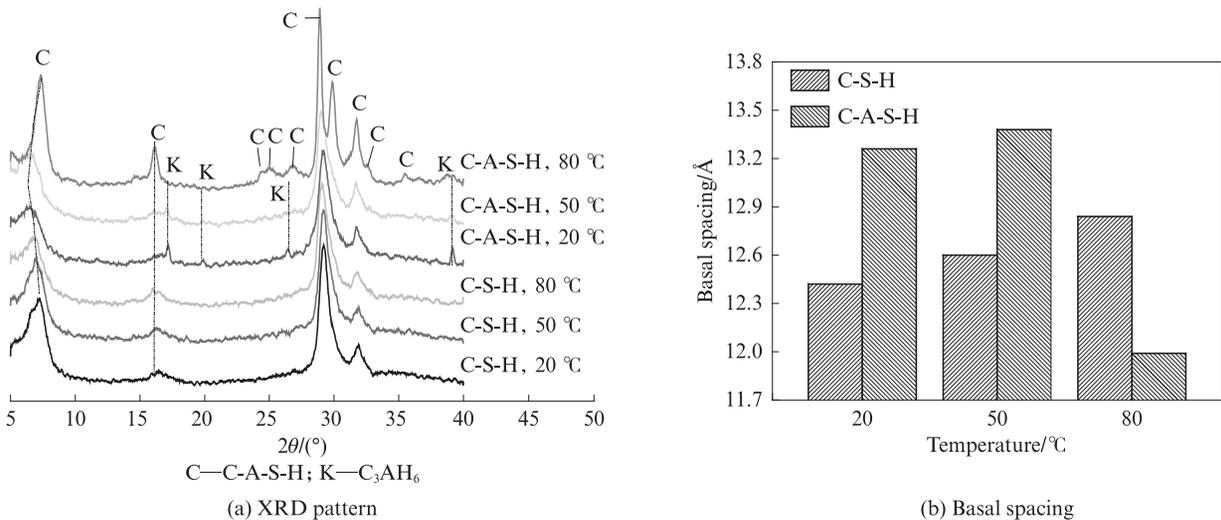


图5 不同合成温度的C-S-H和C-A-S-H凝胶的XRD图谱和层间距

Fig. 5 XRD patterns and basal spacing of C-S-H and C-A-S-H gel with different synthesized temperatures

的结构发生了较大的转变。

图6为不同合成温度下C-S-H和C-A-S-H凝胶的 ^{29}Si NMR图谱,去卷积结果如表2所示.由表2可见:随着合成温度的上升,C-S-H凝胶的MCL小幅度增加,说明高温促进了硅氧四面体的聚合;当合成温度增加至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,C-A-S-H凝胶出现了 $Q^3(1Al)$ 和 Q^3 ,表明硅铝氧直链转化为支链结构,此时MCL也大幅度增加至18.26; $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时C-A-S-H凝胶的层间距

突然降低,也可印证C-A-S-H凝胶层间的交联,此时C-A-S-H凝胶的桥硅氧四面体末端形成共价键,非桥氧转变为桥氧,减小了主层的负电荷斥力,同时增强了主层间的结合。

2.4 Al掺杂引导交联C-A-S-H凝胶的力学性能

以试验数据为基础,建立了 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的C-A-S-H凝胶模型.图7为不同养护温度的C-A-S-H凝胶沿 x 、 y 和 z 轴方向的杨氏模量和抗拉强度.由图7可见:

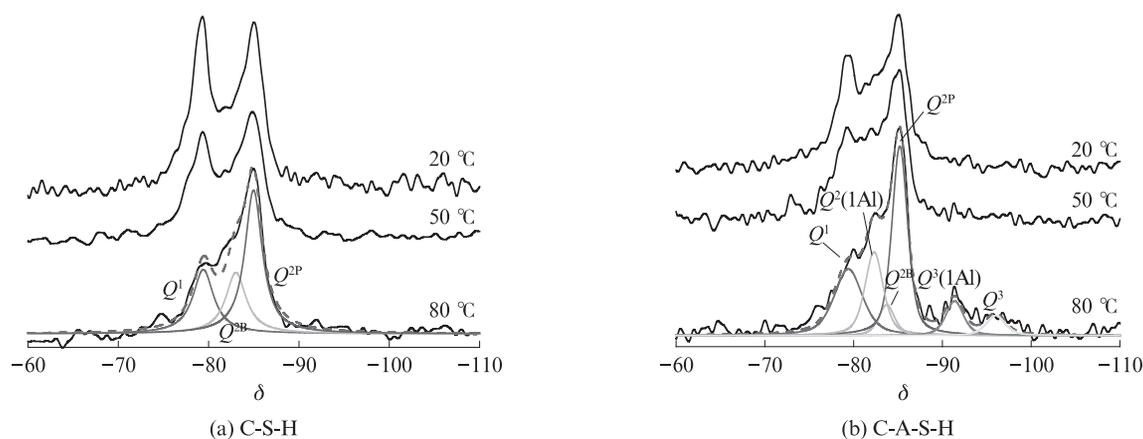


图6 不同合成温度下C-S-H和C-A-S-H凝胶的 ^{29}Si NMR图谱

Fig. 6 ^{29}Si NMR spectra of C-S-H and C-A-S-H gel at different synthesis temperatures

表2 C-S-H和C-A-S-H凝胶的 ^{29}Si NMR图谱去卷积结果

Table 2 Deconvolution results of ^{29}Si NMR spectra of C-S-H and C-A-S-H gel

Sample	Synthesis temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Q^n species proportion/%					MCL	k	
		Q^1	$Q^2(1Al)$	Q^{2B}	Q^{2P}	$Q^3(1Al)$			Q^3
C-S-H	20	50.06	0	16.77	33.17	0	0	4.00	0
C-S-H	50	44.20	0	19.71	36.09	0	0	4.52	0
C-S-H	80	26.23	0	24.59	49.18	0	0	7.62	0
C-A-S-H	20	37.57	14.15	15.88	32.40	0	0	5.70	0.071
C-A-S-H	50	32.12	16.55	17.09	34.24	0	0	6.74	0.083
C-A-S-H	80	24.02	19.34	6.21	37.86	7.70	4.87	18.26	0.097

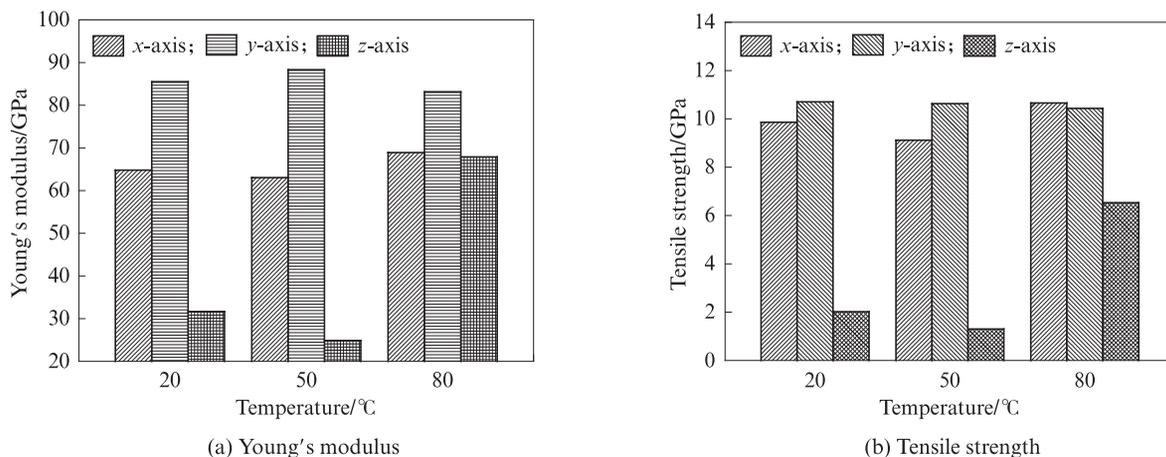


图7 不同养护温度的C-A-S-H凝胶沿 x 、 y 和 z 轴方向的杨氏模量和抗拉强度

Fig. 7 Young's modulus and tensile strength along x 、 y and z axis for C-A-S-H gel at different synthesis temperatures

形成交联后,C-A-S-H凝胶沿 z 轴方向的力学性能明显增强;当 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 从0增加到0.20时,其杨氏模量从24.87 GPa增加到96.32 GPa,抗拉强度从1.54 GPa增加到10.02 GPa;当 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 为0.20时,交联C-A-S-H凝胶沿 z 轴方向的杨氏模量和抗拉强度分别为非交联情况下的5.2和7.6倍,表明Al引导形成交联后,C-A-S-H凝胶的力学性能大幅度增加。

3 结论

(1)Al掺杂进入C-A-S-H凝胶结构中时,Al[4]可以占据硅氧链桥位置处的缺陷,桥接断裂的硅氧链,其对于硅铝氧链分子链长的影响可以等效为同摩尔量Si的影响.但是Al掺杂增加了主层的电负性,导致层间距增加。

(2)养护温度达到80 °C时,C-A-S-H凝胶的结晶程度增加,层间距减小,相邻主层上的硅铝氧链之间形成了交联结构,部分转变为交联C-A-S-H凝胶。

(3)Al掺杂有助于提升C-A-S-H凝胶沿 y 轴方向的力学性能,对沿 x 轴方向力学性能的影响较小.无交联结构形成时,Al掺杂对C-A-S-H凝胶沿 z 轴方向的增强效果一般.高温促进Al引导形成交联后,C-A-S-H凝胶的层间结合增强,力学性能大幅度增加。

参考文献:

- [1] SUN G K, YOUNG J F, KIRKPATRICK R J. The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples[J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(1):18-29.
- [2] ANDERSEN M D, JAKOBSEN H J, JØRGEN S. Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate(C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation[J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(7):2280-2287.
- [3] HE Y J, LV L N, ZHANG J M, et al. Morphology and structure of aluminum substituted C-S-H synthesized by reaction of alkali silicate and calcium nitrate aqueous solution [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 287/288/289/290:1193-1196.
- [4] HÔPITAL E L, LOTHENBACH B, LE SAOUT G, et al. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates [J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 75:91-103.
- [5] HAAS J, NONAT A. From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 68:124-138.
- [6] HÔPITAL E L, LOTHENBACH B, KULIK D A, et al. Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 85: 111-121.
- [7] PELLENQ J M, LEQUEUX N, DAMME H V. Engineering the bonding scheme in C-S-H: The ionic-covalent framework[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(2):159-174.
- [8] CONSTANTINIDES G, ULM F J. The nanogranular nature of C-S-H[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2007, 55(1):64-90.
- [9] CONSTANTINIDES G, ULM F J, VELIT K V. On the use of nanoindentation for cementitious materials[J]. *Materials and Structures*, 2003, 36:191-196.
- [10] GENG G, MYERS G R, LI J, et al. Aluminum-induced dreierketten chain cross-links increase the mechanical properties of nanocrystalline calcium aluminosilicate hydrate[J]. *Scientific Reports*, 2017(7):44032.
- [11] HOU D H, ZHU Y, LU Y Y, et al. Mechanical properties of calcium silicate hydrate (C-S-H) at nano-scale: A molecular dynamics study[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 146 (3):503-511.
- [12] MANZANO H, MOEINI S, MARINELLI F, et al. Confined water dissociation in microporous defective silicates: Mechanism, dipole distribution, and impact on substrate properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(4):2208-2215.
- [13] HAMID S A. The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1981, 154(1/2/3/4):189-198.
- [14] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41):9396-9409.
- [15] LIU L, JARAMILLO-BOTERO A, GODDARD W A, et al. Development of a ReaxFF reactive force field for ettringite and study of its mechanical failure modes from reactive dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116 (15):3918-3925.
- [16] ALIZADEH R A. Nanostructure and engineering properties of basic and modified calcium-silicate-hydrate systems[D]. Ottawa: University of Ottawa, 2009.
- [17] CONG X, KIRKPATRICK R J. Effects of the temperature and relative humidity on the structure of C-S-H gel[J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(6):1237-1245.
- [18] GMIRA A. Etude textural et thermodynamique d'hydrates modeles du ciment[D]. d'Orléans: Université d'Orléans, 2003.
- [19] GRANGEON S, CLARET F, LEROUGE C, et al. On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite [J]. *Cement and Concrete Research*, 2013, 52(10):31-37.
- [20] MINET J. New layered calcium organosilicate hybrids with covalently linked organic functionalities[D]. Paris: Université de Paris-Sud, 2004.
- [21] MINET J, ABRAMSON S, BRESSON B, et al. Organic calcium silicate hydrate hybrids: A new approach to cement based