

文章编号:1007-9629(2024)09-0780-09

界面键合对地聚合物-骨料性能影响的分子模拟

刘泽锋, 张 脩*, 兰雪江, 李明辉, 史佳玉

(太原理工大学 土木工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:界面键合方式是影响地聚合物与二氧化硅骨料界面特性的核心因素.通过分子动力学模拟,建立了3种界面键合方式的复合模型,并探究了其对面结构及界面力学的影响.结果表明:界面化学键涵盖Si—O—Al键、Si—O—Si键及Na—O键;随着界面化学键浓度的增加,界面过渡区的宽度不变,密度增大,界面相互作用增强;界面处共价键贡献的能量是地聚合物与骨料结合的主要能量,共价键含量的增加显著增强了界面强度;当界面Si—O—Si键浓度超过地聚合物中的Si—O—Si键浓度时,界面不再是强度发展的限制因素.

关键词:地聚合物;二氧化硅骨料;分子动力学模拟;界面键合;界面过渡区;界面强度

中图分类号:TU526

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.09.002

Molecular Simulation of Interface Bonding Effects on Properties of Geopolymer-Aggregate

LIU Zefeng, ZHANG Xiao*, LAN Xuejiang, LI Minghui, SHI Jiayu

(School of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The interface bonding method playing a pivotal role in influencing the interface characteristics between geopolymer and silica aggregate. Three distinct interface bonding models were established through molecular dynamics simulations to explore their impact on the interface structure and mechanical properties. The results reveal that the interface chemical bonds encompass Si—O—Al, Si—O—Si and Na—O bonds. Increasing the concentration of chemical bonds maintains a consistent interface transition zone width and enhances the density within the interface transition zone, reinforces interfacial interactions. The energy contributed by covalent bonds at the interface is the main energy for the combination of geopolymer and aggregate. Augmenting the content of covalent bonds at the interface significantly fortified interface strength. When the concentration of Si—O—Si bonds at the interface surpasses that within the geopolymer bulk, the interface ceases to be the primary factor limiting strength development.

Key words: geopolymer; silica aggregate; molecular dynamics simulation; interface bonding; interface transition zone; interface strength

地聚合物作为一种新型的绿色胶凝材料,有望成为硅酸盐水泥的可持续替代品^[1-2].对于地聚合物混凝土,不同试验下的界面过渡区(ITZ)强度和性质不尽相同^[3-11].究其原因,ITZ的结构和强度受多种因素的影响,如浆体成分、骨料类型以及表面粗糙度等.然而,研究表明,即使上述因素均相同时,ITZ之间的

结构和强度也存在差异.这是由于骨料周边ITZ的高度非均质性造成的^[12],在原子尺度上主要体现为界面结构的不同.

分子动力学(MD)模拟作为研究两相材料相互作用的有利工具,可从分子层面理解复合材料的界面性质.目前,学者们对地聚合物与骨料之间的界面

收稿日期:2023-11-22; 修订日期:2024-01-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52178431)

第一作者:刘泽锋(1999—),男,山西右玉人,太原理工大学硕士生.E-mail:2108386626@qq.com

通讯作者:张 脩(1980—),男,山西神池人,太原理工大学教授,博士生导师,博士.E-mail:zhangxiao01@tyut.edu.cn

行为进行了讨论:Kai等^[13]认为硅铝比增加使得SiO₂骨料与地聚合物之间的界面键合程度增加,界面强度提升;Tian等^[14]和田中男等^[15]认为,钢渣和石英骨料与地聚合物之间并非键合,其相互作用以静电相互作用为主.然而,目前的研究多聚集于不同胶凝成分或者不同骨料对界面性质的影响,对连接两相材料的界面键合方式的选取及其对界面性质的影响尚不明确,而界面键合方式是影响界面结构和应力传递的重要因素,对宏-微观界面特性具有显著的影响.

本文基于MD模拟,建立了3种地聚合物与SiO₂骨料复合模型,对ITZ的性质进行探究,并通过拉伸模拟研究了界面键合方式对界面力学性能的影响机理,研究结果可以为两相界面相互作用和界面强度的发展提供分子级见解.

1 模拟方法与过程

1.1 模型构建

1.1.1 地聚合物模型构建

Davidovits^[16]研究认为,地聚合物是共价键合的三维网状结构,在缩聚过程中部分反应水(沸石水)保留在了三维网络框架中.本文使用的地聚合物模型可由巨正则蒙特卡洛方法(GCMC)对铝硅酸玻璃结构进行水合处理得到.Hou等^[17]和Lyngdoh等^[18]在对地聚合物的模拟中也使用类似方法,并且其可行

性也得到了证实.

将Si、Al、O、Na原子随机放置在盒中,设置周期性边界条件.本研究中 $n(\text{Si})/n(\text{Al})=2$,保证 $n(\text{Na})/n(\text{Al})=1$ 以满足电荷平衡.模型最初在正则系综(NVT)下以300 K运行100 ps,之后在NVT系综以3 000 K熔融100 ps,并在等温等压系综(NPT)下以3 000 K和0 Pa熔融100 ps,以确保完全丢失初始配置,随后以5 K/ps的冷却速率降温至300 K.最后,模型在300 K、0 Pa的NPT系综和300 K的NVT系综下各平衡200 ps以得到骨架.为对骨架进行水合,使用GCMC方法吸附水分子直到饱和,设置化学势为0 eV、温度为300 K,以模拟系统从无限大水库中吸水.之后在NPT系综下以300 K、0 Pa平衡500 ps,再在NVT系综下以300 K平衡200 ps,以获取平衡结构(见图1),其模型参数如表1所示.

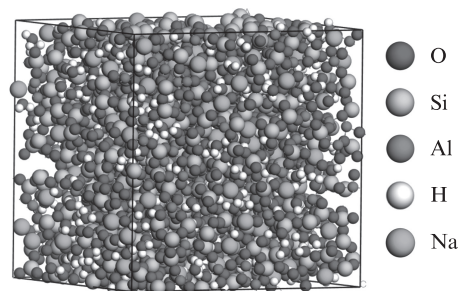


图1 地聚合物模型

Fig. 1 Model of geopolymer

表1 地聚合物模型参数

Table 1 Parameters of geopolymer model

$n(\text{Si})/n(\text{Al})$	$w(\text{SiO}_2)/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{Na}_2\text{O})/\%$	$w(\text{H}_2\text{O})/\%$	Simulation density/(g·cm ⁻³)	Edge length of cubic cell/nm
2	51.44	21.86	13.29	11.41	2.40	3.385

1.1.2 骨料模型构建

混凝土中骨料类型众多,其中粗骨料以石灰岩(CaCO₃)、花岗岩(SiO₂)和玄武岩(SiO₂)为主,细骨料以砂(SiO₂)为主.本文主要研究SiO₂骨料,暂不考虑其他骨料^[13,19],由此选择 α -SiO₂晶胞单元来构建骨料模型,其晶格参数为: $a=b=0.491\ 3\ \text{nm}$, $c=0.540\ 5\ \text{nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$.选择常用(100)晶面进行切面,同时转化为正交几何.由于地聚合物与骨料尺寸相差较大,将SiO₂模型扩胞直至接近地聚合物尺寸,如图2所示.

1.1.3 地聚合物-骨料复合模型构建

为了研究界面键合方式对界面特性的影响,本研究构建了3种复合模型:界面无共价键连接(NCL)模型、界面部分共价键连接(PCL)模型和界面完全

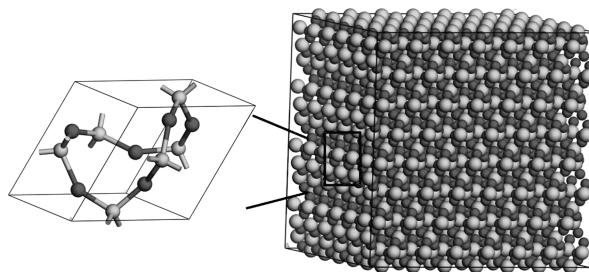


图2 SiO₂骨料模型

Fig. 2 Model of SiO₂ aggregate

共价键连接(FCL)模型,如图3所示.

对于NCL模型,为了满足地聚合物与骨料边界以水合形式存在的事实,将地聚合物与SiO₂表面布满羟基,之后将地聚合物模型放置在SiO₂模型旁边,中间空置0.1~0.2 nm的小间隙.对于PCL模型,将

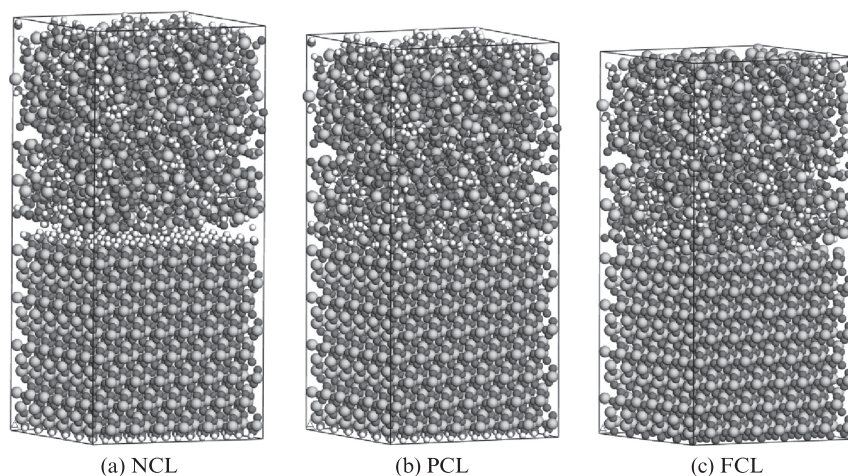


图3 复合模型

Fig. 3 Composite models

表面布满羟基的地聚合物模型放置在同样水合处理的 SiO_2 模型旁边,中间设 $0.1\sim 0.2\text{ nm}$ 的重叠区域. 为了促进界面区反应,将模型界面小区域(约 0.5 nm)以 $1\,500\text{ K}$ 高温加热 400 ps ,之后以 5 K/ps 的冷却速率冷却到 300 K . 对于 FCL 模型,将地聚合物模型放置在 SiO_2 模型旁边,中间不留间隙. 为了加速界面局部稳定的进程,将模型界面小区域(约 0.5 nm)以 $1\,000\text{ K}$ 高温加热 200 ps ,之后以 5 K/ps 的冷却速率冷却到 300 K . 最后3种复合模型均在 300 K 、 0 Pa 的 NPT 系综下平衡 300 ps ,以获取平衡结构.

1.2 力场和模拟细节

反应力场(ReaxFF)最初由 van Duin 等^[20]开发,主要用于描述燃烧反应. 与传统经验力场不同,该力场可以描述化学反应的发生. 本文所使用的力场参数源自 Pitman 等^[21]的研究. 目前,这些参数已经成功应用于铝硅酸玻璃^[22]、水化硅铝酸钠(N-A-S-H)型地聚合物^[17]、水化硅酸钙(C-S-H)凝胶^[15]以及沸石黏土^[21]等多种材料的研究中.

复合模型平衡后,对其进行结构分析:先研究垂直于界面方向的密度分布,以检测 ITZ 的存在;再对 ITZ 的相互作用能进行分析,以反映地聚合物与骨料的结合程度. 为了评估不同复合模型的力学性能,选用垂直于界面方向即 z 轴方向作为拉伸方向,将复合模型上下两端约 0.7 nm 的小区域固定,使上端小区域以 $0.000\,1\text{ nm/fs}$ 的速率进行拉伸,同时记录原子应力,绘制应力-应变曲线.

2 结果与讨论

2.1 界面结构

2.1.1 界面化学键浓度

以 PCL 模型为例,说明界面处的化学键合. 界面化学键定义为连接两相的化学键,如图4所示. 在 PCL 初始模型中,地聚合物与 SiO_2 骨料表面布满羟基,经过高温加热和冷却之后, SiO_2 骨料表面的 Si-OH 与地聚合物表面的 Al-OH 和 Si-OH 发生脱水缩合反应,生成了界面 Si-O-Al 键和界面 Si-O-Si 键.

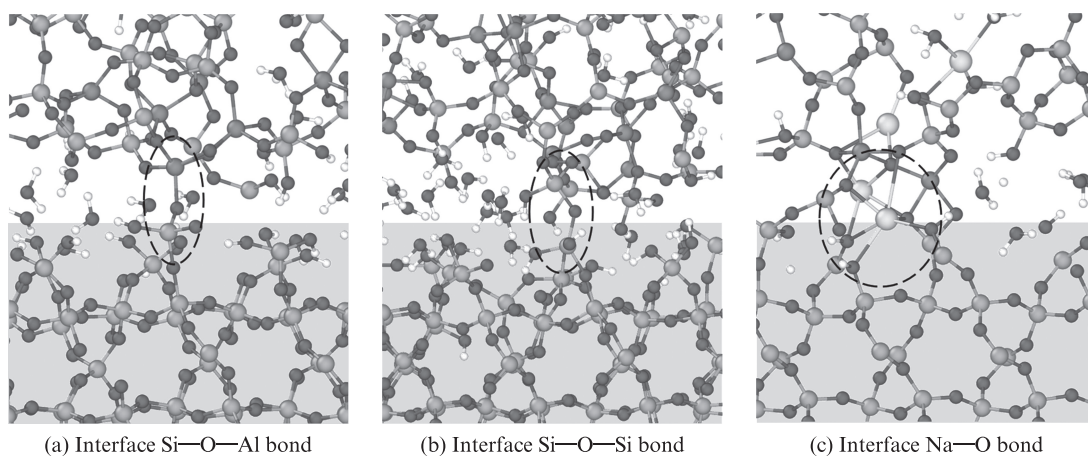


图4 界面化学键

Fig. 4 Interface chemical bond

Si键(见图4(a)、(b)).类似界面共价键的形成在Kai等^[13]的研究中被证实.此外,地聚合物基体中 Na^+ 也会连接地聚合物与 SiO_2 骨料的O原子形成界面 $\text{Na}-\text{O}$ (见图4(c)).综上,PCL模型中存在着3种界面化学键.

为了进一步了解界面化学结构,不同复合模型的界面化学键浓度如图5所示.其中,界面化学键浓度由界面化学键数量除以界面面积得到.由图5可见:NCL模型的界面 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键浓度均为0,符合建模时的设想,即界面无共价键连接;PCL模型的界面 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键浓度小于界面 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键浓度,虽然地聚合物中 $n(\text{Si})/n(\text{Al})=2$,即地聚合物表面 $\text{Si}-\text{OH}$ 的含量约为 $\text{Al}-\text{OH}$ 含量的2倍,但是Al的反应活性高于Si,在相同反应条件下, $\text{Al}-\text{OH}$ 的消耗程度高于 $\text{Si}-\text{OH}$ ^[23],即生成的界面 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键的浓度较高;FCL模型共价键和离子键的浓度均最高,同时界面 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的浓度大于界面 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键的浓度,符合界面完全键合的设想.对于界面共价键浓度, $\text{NCL}<\text{PCL}<\text{FCL}$,随着界面共价键浓度的上升,界面离子键的浓度也在增加,整体表现为界面化学键的浓度升高.

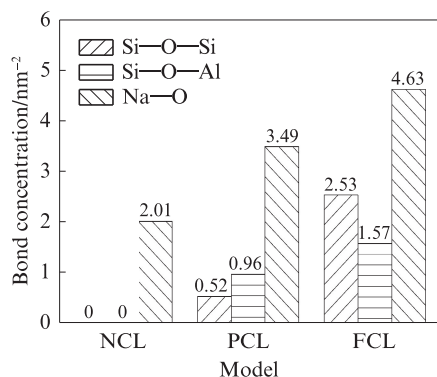


图5 界面处的化学键浓度

Fig. 5 Chemical bond concentration at interface

2.1.2 ITZ的性质

图6为不同模型垂直界面方向的密度分布和界面放大图.以NCL模型为例进行说明:在密度分布中,当 $z<3.28\text{ nm}$ 时,密度呈周期性变化,对应于 SiO_2 骨料 z 方向的Si原子与O原子的周期性排列;当 $z=3.28\text{ nm}$ 时,对应于 SiO_2 骨料表面处的原子分布,此时密度达到 SiO_2 骨料密度的最小值;当 $z>3.90\text{ nm}$ 时,对应于非晶地聚合物的区域,表现为密度处于地聚合物的平均密度 2.40 g/cm^3 左右,无明显的周期性.当 $3.28\text{ nm}<z<3.90\text{ nm}$ 时,密度同时小

于 SiO_2 骨料和地聚合物,称之为ITZ.在NCL模型界面放大图中,沿坐标标记出ITZ的范围,可以更直观地显示ITZ的存在形式.

表2为ITZ的物理性质.由表2可见,不同复合模型均存在ITZ,并且其宽度几乎相同,不随界面键合方式的变化而变化.

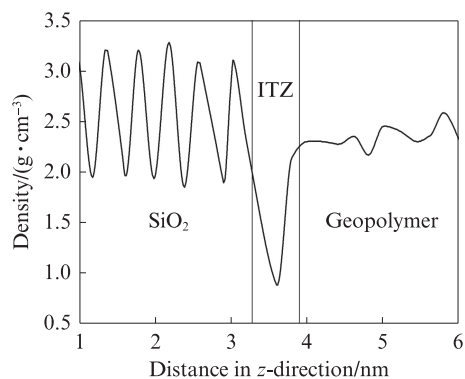
从图6可以看出:对于NCL模型的ITZ,存在大量的表面羟基;对于PCL模型的ITZ,除大量羟基外,还存在反应生成的水分子;对于FCL模型的ITZ,存在由地聚合物中水分子分解得到的羟基.总之,由于H原子聚集,ITZ成为密度薄弱地带.对于不同复合模型,ITZ的密度差异明显(见表2),由小到大的顺序为: $\text{NCL}<\text{PCL}<\text{FCL}$.反映出ITZ的密度与界面化学键的浓度有关,界面化学键浓度越高,ITZ的密度越大.

为了更好地阐明不同复合模型ITZ的差异,展示了垂直于界面方向的相互作用能,如图7所示,其中相互作用能的负值越大,吸引力越强^[24].由图7可见,ITZ范围内的相互作用能负值均小于地聚合物和 SiO_2 骨料内部的相互作用能,说明ITZ处的结合程度弱于两相材料内部,从侧面反映出不同复合模型中均存在ITZ.在ITZ范围内,存在相互作用能负值最小的截面,定义为两相材料的界面.不同复合模型的界面相互作用能差异明显.由图7还可见:NCL模型的相互作用能最小,约为地聚合物内部相互作用能的37.4%,反映出界面无共价键连接时,两相材料结合最为松散;FCL模型的相互作用能最大,约为地聚合物内部相互作用能的83.8%,差异较小,反映出界面完全共价键连接时,两相材料结合最为紧密;PCL模型的界面结合程度处于NCL模型和FCL模型之间.总之,界面化学键浓度的增加使两相材料的结合更加密切,表现为界面相互作用能负值增加,从而也使ITZ内部的原子浓度增加,表现为ITZ密度的增大.

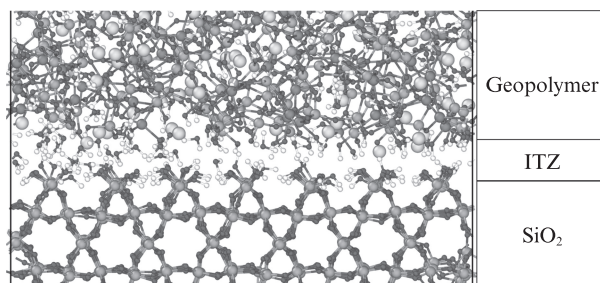
2.2 界面力学性能

2.2.1 拉伸强度和断裂性能

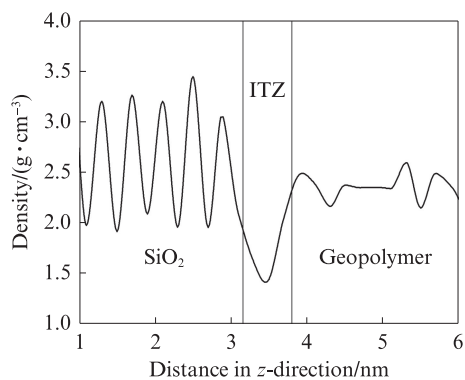
不同模型的拉伸应力-应变曲线如图8所示.由图8可见:就两相材料模型而言,地聚合物的抗拉强度为 9.30 GPa , SiO_2 骨料的抗拉强度为 36.51 GPa ;对于复合模型,NCL模型在应变为0.03时达到峰值应力(1.35 GPa),PCL模型在应变为0.10时达到峰值应力(5.13 GPa),FCL模型在应变为0.17时达到峰值应力(11.92 GPa).比较不同复合模型的抗拉强度可以发现,完全共价键连接界面的抗拉强度最大,



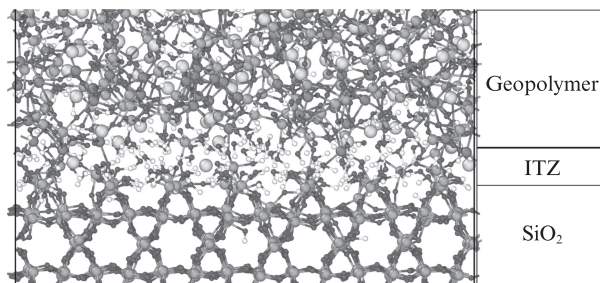
(a) NCL,density distribution



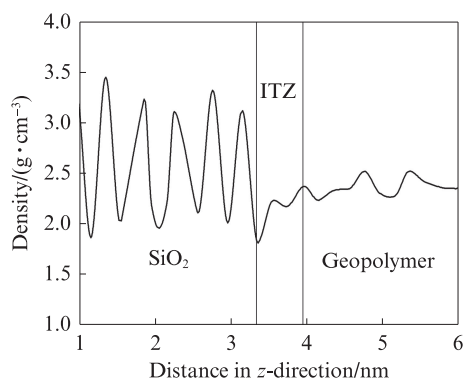
(b) NCL,interface feature map



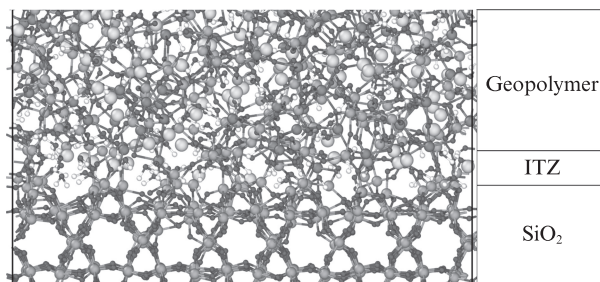
(c) PCL,density distribution



(d) PCL,interface feature map



(e) FCL,density distribution



(f) FCL,interface feature map

图6 不同模型垂直于界面方向的密度分布和界面放大图

Fig. 6 Density distribution vertical to interface and interface feature map of different models

表2 ITZ的物理性质
Table 2 Physical properties of ITZ

Model	Range/nm	Width/nm	Density/(g·cm ⁻³)
NCL	3.28-3.90	0.62	1.61
PCL	3.16-3.80	0.64	1.79
FCL	3.33-3.95	0.62	2.13

无共价键连接界面的抗拉强度最小.比较复合模型与两相材料的抗拉强度可以发现:NCL模型的抗拉强度为地聚合物抗拉强度的14.52%,SiO₂骨料抗拉强度的3.70%;PCL模型的抗拉强度为地聚合物抗拉强度的55.16%,SiO₂骨料抗拉强度的14.05%;FCL模型的抗拉强度为地聚合物抗拉强度的

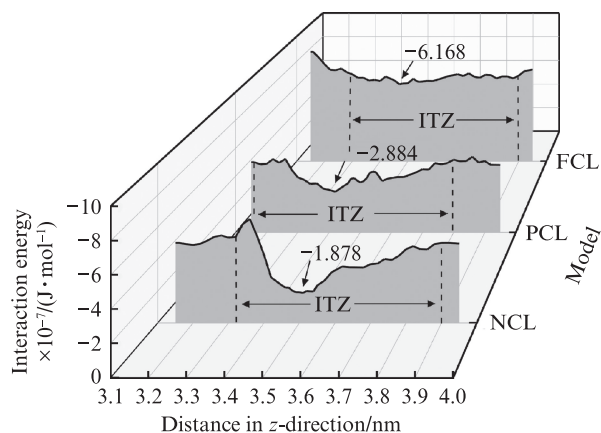


图7 ITZ的相互作用能

Fig. 7 Interaction energy of ITZ

128.17%, SiO₂骨料抗拉强度的32.65%。其中, NCL模型的抗拉强度最小, 远小于两相材料, FCL模型的抗拉强度最大, 处于两相材料之间, 即拉伸力学性能

与界面化学键浓度成正比。这是因为界面化学键中的界面共价键对界面强度有大幅提升效果, 可以增进两相间的应力传递。

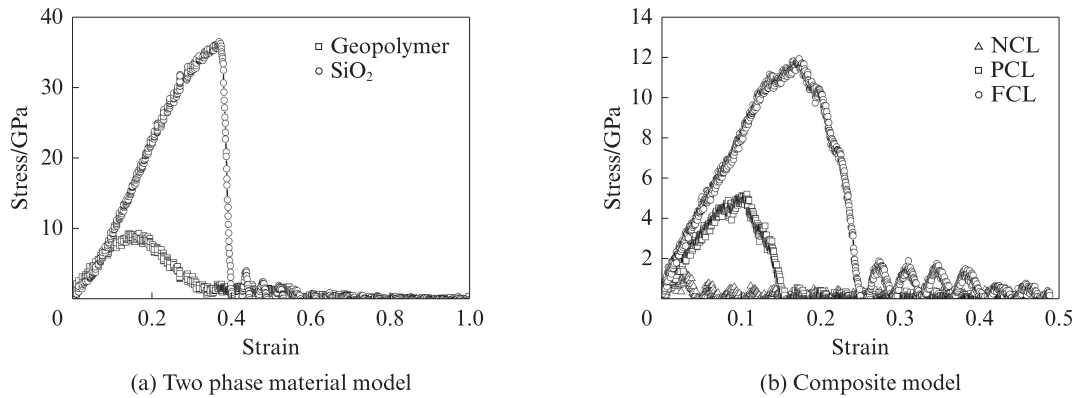


图8 不同模型的拉伸应力-应变曲线

Fig. 8 Tensile stress-strain curves of different models

为了了解复合模型的拉伸断裂过程, 不同复合模型的拉伸应变正视图如表3所示。由表3可见: 对于NCL模型, 当拉伸应变为0.05时, 应力归为0(见图8), 当拉伸应变为0.10时, 检测到断裂面为两相界面处, 地聚合物与SiO₂骨料完全分离; 对于PCL模型, 模型于拉伸应变为0.20时断裂, 断裂面靠近界面处, 并有少量地聚合物残留在SiO₂骨料表面; 对于FCL模型, 当拉伸应变为0.25~0.40时仍有少许化学键连接, 表示为应力值波动, 当拉伸应变为0.45时, 应力值为0, 模型断裂, 并且断裂面处于地聚合物内部。由于本文所构建的地聚合物强度小于SiO₂骨料强度, 所以在骨料内部断裂的情况没有发生, 但骨料类型众多, 当骨料本身强度较弱时, 骨料本身强度也可能是限制强度发生的原因。

Luo等^[12]研究表明, 地聚合物与骨料之间的ITZ为高度非均质, 即同一配比地聚合物混凝土中不同位置的骨料与凝胶的界面特性也不相同。所以当界面强度很小, 并且在两相界面处破坏时, 表明界面是两相材料结合的薄弱地带, 此时界面无共价键连接; 当界面强度达到地聚合物强度的一半, 并且破坏表面有少量异相成分残留时, 表明界面由部分共价键连接, 此时界面仍然是限制整体强度发展的原因; 当界面强度处于地聚合物和骨料强度之间, 并且于弱相中发生破坏时, 表明界面形成了完全的共价键连接, 两相的界面已经不再是限制整体强度发展的原因, 强度取决于两相材料中强度较小的一相。

2.2.2 界面能量贡献

由于拉伸断裂情况不同, 图9选取了拉伸前后界

面相互作用能进行分析。其中, 能量相表达式如式(1)、(2)所示。

$$E_{\text{int}} = E_{\text{b}} + E_{\text{non-b}} \quad (1)$$

$$E_{\text{non-b}} = E_{\text{vdw}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{hb}} \quad (2)$$

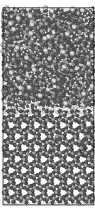
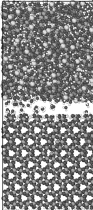
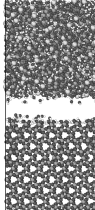
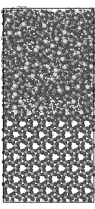
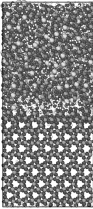
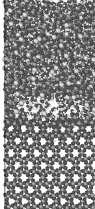
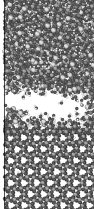
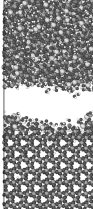
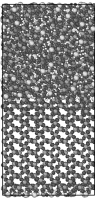
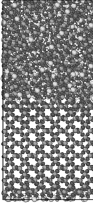
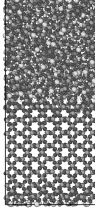
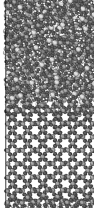
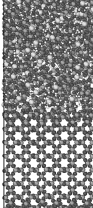
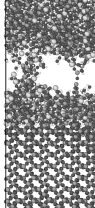
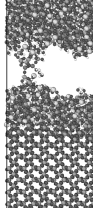
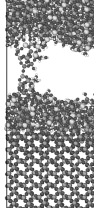
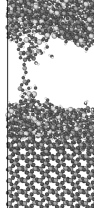
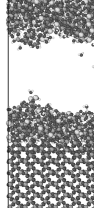
式中: E_{int} 为界面相互作用能, J/mol; E_{b} 为键结能, J/mol; $E_{\text{non-b}}$ 为非键能, J/mol; E_{vdw} 为范德华能, J/mol; E_{elec} 为静电能, J/mol; E_{hb} 为氢键能, J/mol。

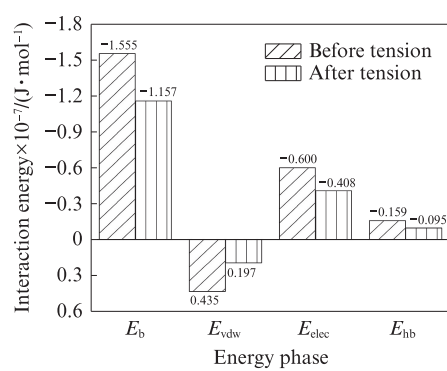
对于3类复合模型, 界面在拉伸前均以键结能为主要贡献能量。Kai等^[13]认为, Na—O离子键的连接对强度贡献很少, 主要通过共价键提供强度, 所以在键结能中, 共价键提供的能量起主导作用, 离子键提供的能量较少。但对于NCL模型是完全由离子键提供能量的, 其次是静电能, 氢键能最小, 可以忽略不计; 其范德华能均为正值, 表示为排斥相互作用。

拉伸断裂之后, NCL模型和PCL模型表现为界面键结能吸引力减小, 静电吸引力减小, 范德华排斥力减小。对于FCL模型则相反, 其界面键结能吸引力增大, 静电吸引力增大, 范德华排斥力增大。说明不含或者含少量界面共价键的复合材料在拉伸时于界面处或者靠近界面处断裂, 界面处能量损失; 界面共价键较多的复合材料在界面处没有断裂, 甚至结合更加良好。就FCL模型而言, 尽管存在ITZ, 但其与浆体区相比区别较小, 并且由于SiO₂骨料表面较地聚合物表面提供更多的Si原子, 导致界面Si—O—Si键的浓度反而高于地聚合物内部的Si—O—Si键浓度。因此, 界面强度高于地聚合物内部强度。

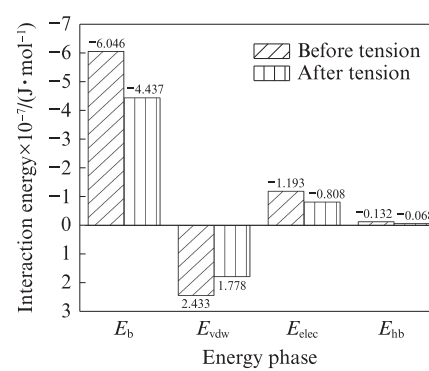
表3 不同拉伸应变下复合模型正视图

Table 3 Front view of composite models under different tensile strains

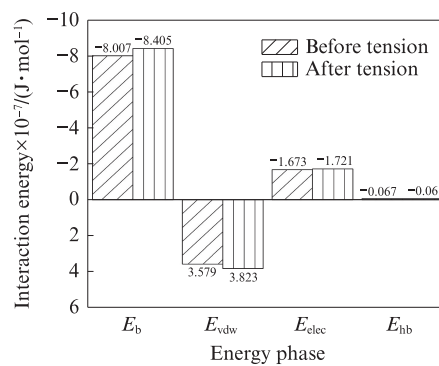
Model	Strain									
	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45
NCL										
PCL										
FCL										



(a) NCL



(b) PCL



(c) FCL

图9 拉伸前后界面相互作用能

Fig. 9 Interface interaction energy before and after tension

3 结论

(1)界面化学键的浓度越高,界面过渡区的密度越大,但是界面过渡区的宽度不受界面化学键浓度的影响.同时,界面化学键的浓度越高,地聚合物与 SiO_2 骨料的结合越紧密,表现为界面相互作用能的负值增大.

(2)当界面强度很小,并且在界面处破坏时,地聚合物与骨料不由共价键连接;当界面强度达到地聚合物强度的一半,并且破坏表面有少量异相成分残留时,地聚合物与骨料之间会形成部分的共价键连接;当界面强度介于地聚合物和骨料强度之间,并且在弱相发生破坏时,地聚合物与骨料之间形成完全的共价键连接.

(3)就界面而言,以共价键贡献的能量为主导的键结能是促使地聚合物与骨料相结合的主要能量,范德华能起不利作用.当界面 Si-O-Si 键浓度高于地聚合物内部时,地聚合物与骨料界面不再是限制强度发展的因素.

参考文献:

- [1] 郝忠卿,高阳,张楠,等.碱激发煤液化残渣基地聚合物的力学及微观特性[J].建筑材料学报,2023,26(8):862-869.
HAO Zhongqing, GAO Yang, ZHANG Xiao, et al. Mechanical and microscopic properties of alkali-activated direct coal liquefaction residue based geopolymer[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(8):862-869. (in Chinese)
- [2] 郭凌志,周梅,王丽娟,等.煤基固废地聚合物注浆材料的制备及性能[J].建筑材料学报,2022,25(10):1092-1100.
GUO Lingzhi, ZHOU Mei, WANG Lijuan, et al. Preparation and properties of coal-based solid waste geopolymer grouting material[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(10):1092-1100. (in Chinese)
- [3] 卢佳涛,孔丽娟,樊子瑞,等.铁尾矿砂-地聚合物复合材料的界面与性能[J].建筑材料学报,2022,25(6):585-590.
LU Jiatao, KONG Lijuan, FAN Zirui, et al. Interface and performance of iron tailings-geopolymer composite[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(6):585-590. (in Chinese)
- [4] 王怀亮.碱激发混凝土单双轴抗压强度和变形特性研究[J].建筑材料学报,2020,23(1):40-48.
WANG Huailian. Uniaxial and biaxial compressive strength and deformation characteristic of alkali-activated concrete[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1):40-48. (in Chinese)
- [5] 徐晶,王彬彬,赵思晨.纳米改性混凝土界面过渡区的多尺度表征[J].建筑材料学报,2017,20(1):7-11.
XU Jing, WANG Binbin, ZHAO Sichen. Multi-scale characterization of interfacial transition zone in nano-modified concrete[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(1):7-11. (in Chinese)
- [6] TEIXEIRA-PINTO A. Repairing of damaged stone in monuments and stone buildings[J]. Advances in Science and Technology, 2010, 69:164-173.
- [7] HARDJITO D, RANGAN B V. Development and properties of low-calcium fly ash based geopolymer concrete[M]. Perth: Curtin University of Technology, 2005.
- [8] 张云升,孙伟,林玮,等.用环境扫描电镜原位定量追踪K-PSDS型地聚合物混凝土界面区的水化过程[J].硅酸盐学报,2003,31(8):806-810.
ZHANG Yunsheng, SUN Wei, LIN Wei, et al. In situ quantitatively tracking the hydration process of interfacial transition zone between coarse aggregate and K-PSDS geopolymer matrix with ESEM[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(8):806-810. (in Chinese)
- [9] PENG H, CUI C S, CAI C S, et al. Microstructure and microhardness property of the interface between a metakaolin/GGBFS-based geopolymer paste and granite aggregate[J]. Construction and Building Materials, 2019, 221:263-273.
- [10] ALANAZI H. Study of the interfacial transition zone characteristics of geopolymer and conventional concretes[J]. Gels, 2022, 8(2):105.
- [11] HAJIMOHAMMADI A, NGO T, VONGSVIVUT J. Interfacial chemistry of a fly ash geopolymer and aggregates[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 231:980-989.
- [12] LUO Z Y, LI W G, WANG K J, et al. Nano/micromechanical characterisation and image analysis on the properties and heterogeneity of ITZs in geopolymer concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2022, 152:106677.
- [13] KAI M F, DAI J G. Understanding geopolymer binder-aggregate interfacial characteristics at molecular level[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 149:106582.
- [14] TIAN Z N, ZHANG Z Q, LIU H B, et al. Interfacial characteristics and mechanical behaviors of geopolymer binder with steel slag aggregate: Insights from molecular dynamics[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 362:132385.
- [15] 田中男,张争奇,刘恒彬,等.考虑矿物各向异性的地聚合物/集料界面静态交互特征模拟[J].中国公路学报,2022,35(12):36-46.
TIAN Zhongnan, ZHANG Zhengqi, LIU Hengbin, et al. Static and dynamic interfacial interactions of geopolymer-aggregate considering anisotropic mineral surfaces: A molecular dynamics study[J]. China Journal of Highway and Transport, 2022, 35(12):36-46. (in Chinese)
- [16] DAVIDOVITS J. Geopolymer chemistry and properties[C]//Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer'88. Compiegne: The Geopolymer Institute, 1988:25-48.
- [17] HOU D S, ZHANG Y, YANG T J, et al. Molecular structure, dynamics, and mechanical behavior of sodium aluminosilicate hydrate (NASH) gel at elevated temperature: A molecular dynamics study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(31):20695-20711.
- [18] LINGDOH G A, KUMAR R, KRISHNAN N M A, et al.

- Dynamics of confined water and its interplay with alkali cations in sodium aluminosilicate hydrate gel: Insights from reactive force field molecular dynamics [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(41):23707-23724.
- [19] KAI M F, SANCHEZ F, HOU D S, et al. Nanoscale insights into the interfacial characteristics between calcium silicate hydrate and silica[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 616:156478.
- [20] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A Reactive force field for hydrocarbons[J]. *American Chemical Society*, 2001, 105(41):9396-9409.
- [21] PITMAN M C, VAN DUIN A C T. Dynamics of confined reactive water in smectite clay-zeolite composites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(6):3042-3053.
- [22] JABRAOUI H, GIN S, CHARPENTIER T. Leaching and reactivity at the sodium aluminosilicate glass-water interface: Insights from a ReaxFF molecular dynamics study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(49):27170-27184.
- [23] HOU D S, SUN M Q, WANG M H, et al. Molecular insight into the formation and fracture process of sodium aluminosilicate hydrate gels[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(31):15542-15555.
- [24] SHI K, MA F, LIU J Y, et al. Rejuvenation effect of aged SBS-modified asphalt utilizing molecule analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 405:136964.
-

(上接第779页)

- [18] MO Z Y, WANG R, GAO X J. Hydration and mechanical properties of UHPC matrix containing limestone and different levels of metakaolin [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 256:119454.
- [19] QIN Y, HILLER J E. Water availability near the surface dominates the evaporation of pervious concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 111:77-84.
- [20] 宋国壮, 王连俊, 张艳荣, 等. 多外加剂对硬化水泥浆体强度及水化特征的影响[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(4):529-535.
- SONG Guozhuang, WANG Lianjun, ZHANG Yanrong, et al. Influence of chemical admixture systems on strength and hydration characteristics of hardened cement paste[J]. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(4):529-535. (in Chinese)
- [21] JIN S S, ZHANG J X, HAN S. Fractal analysis of relation between strength and pore structure of hardened mortar [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 135:1-7.