

# Molecular dynamics simulation of hydrated calcium silicate in a large temperature difference environment

Huqiang Ma

Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, Gansu, 730070, China

## Abstract

Focusing on the mechanical properties of cement stabilized recycled aggregate materials in areas with large temperature differences, studying the mechanical properties of the main hydration product, hydrated calcium silicate, at the nanoscale is helpful for understanding and optimizing the microstructure and macroscopic properties. This article uses Materials Studio software to construct unit cell models of hydrated calcium silicate with different water to silicon ratios, and uses the Clayff force field to simulate the interactions between atoms, conducting molecular dynamics simulations of the mechanical properties of these substances. The calculation results show that the crystal volume of hydrated calcium silicate gradually increases and the density gradually decreases at three different temperatures (low temperature ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), normal temperature ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), and high temperature ( $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ )). Among them, the crystal volume and density of hydrated calcium silicate and ettringite change greatly with increasing temperature, while the volume, shear, and Young's modulus gradually decrease with increasing crystal volume, and their variation patterns are consistent with the changes in crystal cell size and density.

## Keywords

Hydrated calcium silicate; Molecular dynamics; Mechanical properties; Large temperature difference environment

# 大温差环境下水化硅酸钙的分子动力学模拟

马虎强

兰州交通大学, 中国 · 甘肃 兰州 730070

## 摘 要

聚焦于大温差地区水泥稳定再生集料材料力学性能, 对其纳观层面主要水化产物水化硅酸钙的力学性能研究有助于微观结构和宏观性能的理解和优化。本文用 Materials studio 软件构建了不同水硅比水化硅酸钙的晶胞模型, 利用 clayff 力场模拟原子之间的相互作用, 对这些物质的力学性能进行分子动力学模拟。计算结果表明三种不同温度 (低温 ( $-20^{\circ}\text{C}$ )、常温 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 高温 ( $39^{\circ}\text{C}$ )) 下水化硅酸钙晶胞体积逐渐增大, 密度逐渐减小, 其中水化硅酸钙和钙矾石的晶胞体积和密度随温度升高变化较大, 体积, 剪切和杨氏模量随着晶胞体积增大逐渐减小, 其变化规律与晶胞尺寸和密度变化一致。

## 关键词

水化硅酸钙; 分子动力学; 力学性能; 大温差环境

## 1 引言

随着我国经济的快速发展和城镇化建设的加速推进, 新建基础设施与既有建筑拆除产生的建筑垃圾总量持续攀升。据住房和城乡建设部预测, 2026 年建筑垃圾产生量预计达 36 亿吨, 这一过程产生了数量庞大的废旧混凝土, 占比超过 40%, 而废旧混凝土的回收利用率较低, 不仅浪费了宝贵的天然石料资源, 还对自然生态环境造成了极大的负面影响。因此, 通过将废旧混凝土进行破碎、筛分处理, 得到的再生集料 (Recycled Aggregate, RA) 作为建筑垃圾资源化利用的关键产物, 能够替代天然集料用于道路基层材料

(如水泥稳定碎石), 从而带来显著的环保与经济效益<sup>[1,2]</sup>。但其相较于天然集料的力学性能有所不足, 尤其是将其用于大温差地区时, 会受到大温差环境的影响, 导致水泥稳定再生集料的开裂现象更明显, 影响了其在过程中的应用。水泥稳定再生集料材料占比最大的水化产物 C-S-H, 目前国内外学者对这些材料的力学性能研究多为常温下单胞模型的试验和数值模拟。本文利用 Materials studio 软件构建不同水硅比的水化硅酸钙晶胞模型, 利用 clayff 力场模拟原子之间的相互作用, 通过分子动力学模拟研究不同温度下水化产物和集料的晶胞参数和力学性能<sup>[3-5]</sup>。

## 2 分子动力学模拟

### 2.1 大温差环境

根据国内相关研究<sup>[6]</sup>结论: 年均日温差  $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 、年均

【作者简介】马虎强 (1998-), 男, 中国甘肃天水人, 在读硕士, 从事路面基层材料结构和性能研究。

最大日温差  $\geq 15^{\circ}\text{C}$ ，且  $[10, 15)^{\circ}\text{C}$  温差区间年均出现天数  $\geq 180\text{d}$ ，即为大温差地区。本文大温差环境选择我国西北某地区气候条件。该地区气候资料根据中国气象局网站获取，其温度变化区间在  $-20^{\circ}\text{C}$  到  $39^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 晶体模型建立

水化硅酸钙<sup>[7]</sup>具备复杂的微观结构特性，是一种无定形（非晶态）材料，通常呈现凝胶状或类似玻璃的形态；本研究以 Tobermorite $11\text{\AA}$  的晶格参数和原子坐标建立初始模型；随后，通过移除部分硅氧四面体结构并吸水处理，最终完成了模型的构建，如图 2.1 所示为水硅比为 1.8 的水化硅酸钙。

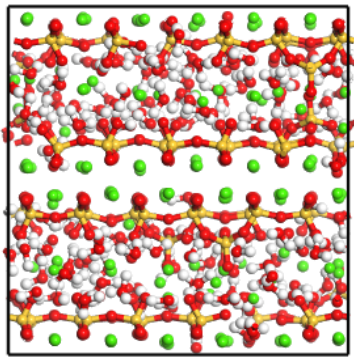


图 2.1 C-S-H(水硅比 1.8) 模型

（图黄色为 Si 原子，红色为 O 原子，绿色为 Ca 原子，白色为 H 原子）

2.3 模拟方法

分子动力学模拟包括初始化模型构建、结构优化和体系平衡三个阶段。模型初始化阶段定义原子坐标、部分电荷，并生成最初的单元晶胞，除了周期性边界条件外，不施加任何约束。接着，进行结构优化，通过添加力场，将达到模拟计算晶胞尺寸的模型进行能量最小化以及稳定平衡。参数设置时，本文选择常温常压系综 (NPT) 和 NVT 系综，Nose 和 Berendsen 作恒温恒压浴，Ewald 用于求和，时间步数设置为 1fs，弛豫时间 50ps，结构优化完成后，基于记录的运动轨迹用恒定应变分析方法计算晶胞的力学性能。

3 结果与讨论

在水泥水化过程中，形成了多种不同的水化产物，这些产物在微观层面上的形态、结构及其稳定性对水泥稳定再生集料的宏观力学性能具有显著影响。同时，作为水泥稳定再生集料组成部分的集料矿物，其性能的改变同样影响着 CSRA 的微观结构和宏观性能。鉴于此，聚焦于水泥的主要水化产物和集料矿物，构建了五种单一物相模型。基于高温和低温条件，以及常规温度，我们设置了三种模拟温度条件：低温（ $-20^{\circ}\text{C}$ ）、常温（ $25^{\circ}\text{C}$ ）、高温（ $39^{\circ}\text{C}$ ），并运用分子动力学模拟研究了这些条件下的晶胞参数。随后，采用 Constant strain 方法计算了晶体的力学参数，进而得到了

晶体的弹性常数，包括体积模量 K 和剪切模量 G。然后根据公式 (1.1) 和公式 (1.2)

$$E = \frac{9G}{3 + G/K} \tag{1.1}$$

$$\mu = \frac{3-2G/K}{6 + 2G/K} \tag{1.2}$$

推出杨氏模量 E 和泊松比  $\mu$ 。并对相应的力学参数做了分析，对应分析微观结构演化机理。

3.1 C-S-H 晶胞参数分析

在 MS 软件的 Forcite 模块中进行模拟。选用 clayff 力场对三种晶体模型进行结构优化，其中电荷计算使用 QEq 方法，弱相互作用的 Electrostatic 和 van der Waals 项采用 Ewald 方法处理。设置时间步长为 1fs，模拟的总步数为 10000 步。首先，对晶体结构进行 NPT 系综下的分子动力学弛豫，分别在  $-20^{\circ}\text{C}$ 、 $25^{\circ}\text{C}$  和  $39^{\circ}\text{C}$  的温度条件下进行。使用 Nose 方法控制温度，Berendsen 方法控制压力，时间步长为 1.0fs，总模拟时间为 50ps。随后，采用 NVT 系综进行动力学弛豫，使温度稳定在对应三种温度左右。再通过 Constant strain 方法计算晶体的力学参数，得到弹性常数，包括体积模量 K 和剪切模量 G。

三种不同水硅比的水化硅酸钙在 NPT 系综的晶胞参数、密度和体积变化情况如表 3.1 所示。

表 3.1 Tobermorite $11\text{\AA}$  晶胞参数

| 模型        | 温度 / $^{\circ}\text{C}$ | a/ $\text{\AA}$ | b/ $\text{\AA}$ | c/ $\text{\AA}$ | 密度 / ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 体积 / $\text{\AA}^3$ |
|-----------|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------|
| 初始 CSH    |                         | 22.32           | 22.17           | 22.77           | 2.6072                          | 11267.38            |
|           | MD                      | 21.98           | 21.83           | 22.42           | 2.3549                          | 10760.44            |
| CSH (1.3) | -20                     | 21.86           | 21.72           | 22.31           | 2.3921                          | 10593.48            |
|           | 25                      | 21.87           | 21.73           | 22.31           | 2.3901                          | 10602.15            |
|           | 39                      | 21.94           | 21.79           | 22.38           | 2.3674                          | 10703.92            |
|           | MD                      | 21.98           | 21.83           | 22.42           | 2.4745                          | 10760.44            |
| CSH (1.8) | -20                     | 22.26           | 22.12           | 22.72           | 2.3806                          | 11184.80            |
|           | 25                      | 22.31           | 22.16           | 22.76           | 2.3652                          | 11257.63            |
|           | 39                      | 22.34           | 22.19           | 22.79           | 2.3559                          | 11302.11            |
|           | MD                      | 21.98           | 21.83           | 22.42           | 2.5468                          | 10760.44            |
| CSH (2.1) | -20                     | 22.51           | 22.37           | 22.97           | 2.3692                          | 11566.78            |
|           | 25                      | 22.58           | 22.43           | 23.03           | 2.3498                          | 11662.54            |
|           | 39                      | 22.66           | 22.51           | 23.12           | 2.3233                          | 11795.26            |

从表 3.1 中可知，随着温度的升高，晶胞的晶格尺寸和体积逐渐增长，而密度则相应减小。这一现象的微观机制可归因于晶体内部原子振动幅度的增强，导致体系能量的持续提升此外，在保持温度不变的情况下，随着层间水分含量的减少，晶体结构在相同温度下表现出明显的收缩趋势，密度相应增加。这是由于层间水减少后，水分子对层状结构的支撑作用减弱，层间距离减小，导致整体体积收缩。

3.2 C-S-H 力学参数分析

三种晶体不同温度下力学性能模拟数据如表 3.2。

表 3.2 三种晶体不同温度下力学参数表（模量单位：Gpa）

| 模型                 | 温度 /℃ | 体积模量 K  | 剪切模量 G  | 泊松比 $\nu$ | 杨氏模量 E |
|--------------------|-------|---------|---------|-----------|--------|
| CSH1.3             | -20   | 35.5455 | 17.7228 | 0.29      | 45.59  |
|                    | 25    | 33.2587 | 18.952  | 0.26      | 47.78  |
|                    | 39    | 27.2172 | 19.3096 | 0.21      | 46.85  |
| CSH1.8             | -20   | 36.2119 | 18.0918 | 0.29      | 46.53  |
|                    | 25    | 34.4232 | 17.9432 | 0.28      | 45.86  |
|                    | 39    | 35.8017 | 19.3482 | 0.27      | 49.18  |
| CSH2.1             | -20   | 39.5923 | 18.0642 | 0.30      | 47.04  |
|                    | 25    | 35.2534 | 17.6798 | 0.29      | 45.44  |
|                    | 39    | 33.3731 | 10.4810 | 0.36      | 28.46  |
| 文献值 <sup>[3]</sup> | 25    | 35.5635 | 18.2308 | 0.28      | 46.71  |

对于水化硅酸钙水硅比为 1.8、温度 25℃时的力学参数计算结果与文献值接近。水硅比 1.8 的水化硅酸钙体积模量、剪切模量、杨氏模量随着温度的变化较小，结构相对稳定；水硅比 1.3 的水化硅酸钙在低温下表现出最佳的力学性能，在高温时其体积模量下降明显，受温度影响较大，结构相对不稳定；水硅比 2.1 的水化硅酸钙在高温下剪切模量显著下降，在常温和低温时的结构相对稳定。综上所述，研究水硅比 1.8 的水化硅酸钙能够更好的对应实际大温差地区水泥稳定再生集料水化产物中的水化硅酸钙。

4 结论

本文利用 Materials studio 软件建立了不同水硅比的水化硅酸钙初始晶胞模型，经过晶胞扩展得到计算晶胞模型，对三种不同温度下的晶胞进行结构优化，最终达到能量、温度和晶体结构的稳定。计算得到三种不同温度下 C-S-H

晶胞参数和力学参数。且在三种温度下水化产物和集料晶胞的体积模量、剪切模量、弹性模量变化较好地解释了微观力学性能和收缩性能。

5 结语

本研究揭示了大温差环境对水泥稳定再生集料材料的纳观影响机理，为水泥稳定再生集料劣化机理研究提供了新视角，未来需进一步结合改进的力场继续探索。

参考文献

[1] 姜义, 马梓涵, 申培亮, 等. 废弃混凝土碳化资源化技术研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(09): 2433-2445.

[2] Farhad R , J. W W , I. B I . Performance of recycled concrete aggregate pavements based on historical condition data[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2020, 21(6): 677-685.

[3] 魏鹏. 不同温度下水化硅酸钙复合材料力学性能的分子动力学研究[D]. 深圳大学,2017.

[4] 闫首颖, 常利武, 孙玉周. 钙矾石力学性能的分子动力学模拟[C]//北京力学学会. 第十八届北方七省市力学学会学术会议论文集, 中原工学院建筑工程学院;,2021:96-100.

[5] 周扬, 彭泽川, 黄家乐, 等. 水化硅酸钙-集料界面交互作用及湿度影响的分子动力学研究（英文）[J]. Journal of Central South University,2021,28(01):16-28.

[6] 左强,后乐田,蔡乾东,等.大风大温差环境下沥青路面施工保温措施研究[J].交通节能与环保,2023,19(05):151-156.

[7] 武建芳,马卓慧,廖洪强.水化硅酸钙(C—S—H)的研究及应用现状[J]. 应用化工, 2023, 52(11): 3139-3143+3147.