

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.088



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



水化蒙脱石拉伸力学特性的分子动力学模拟研究

杨宇, 徐国元

(华南理工大学土木与交通学院, 广州 510641)

摘要: 了解蒙脱石在拉伸状态下的力学行为在地球科学、岩土力学等领域至关重要, 但现有理论和方法难以在小间距范围内预测其水化力学性质及关键机理。通过编写施加应力-计算应变 Perl 语言脚本, 进行不同水化量蒙脱石拉伸应力下的分子动力学计算模拟与应力-应变分析, 确定其不同应力阶段的力学特性、相互作用机制和微观结构演化。结果表明: 蒙脱石内层水化对极限应力和拉伸模量的弱化效应明显, 且在水化初期弱化幅度会更大; 体积水化膨胀主要源于晶格长度 c 的线性增长。 Z 方向的拉伸模量远小于平面内, 即应力对表面 Z 方向的力学行为影响最大, 达到极限拉应力后, 会出现整层分离的破坏现象; 内层是大部分形变的主要原因, 并且支配着蒙脱石的拉伸力学性能; Z 方向拉应力主要造成晶格长度 c 和晶格角 β 的增大, 而在 X 和 Y 方向拉应力下主要发生 β 的减小和增大。层电荷密度越高, 结合水膜越密实, 形成的氢键数目越多, 体积和晶格长度 c 越小, 抗拉力学性能也越强。

关键词: 水化蒙脱石; 分子动力学; 拉伸应力状态; 应力-应变分析; 微结构力学

中图分类号: TU443 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2024)06-0156-11

Study on tensile mechanical properties of hydrated montmorillonite based on molecular dynamics simulation

YANG Yu, XU Guoyuan

(School of Civil Engineering and Transportation, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China)

Abstract: Knowing the mechanical behavior of montmorillonite under tensile stress is crucial in earth sciences and geomechanics. However, existing theories and methods are difficult to predict its hydration mechanical properties and inner mechanism within the small layer-spacing. In this paper, through the stress-strain script, tensile molecular dynamics simulation and stress-strain analysis are conducted on montmorillonite with different hydration amounts to determine the mechanical properties, interaction mechanism and microstructure evolution. It is found that the weakening effect of interlayer hydration on the ultimate stress and tensile modulus is obvious, and the weakening effect is larger in the early stage of hydration; the volume expansion with hydration results from the linear increase in lattice length c . The Z direction tensile modulus is much smaller than the in-

收稿日期: 2022-04-08

基金项目: 国家自然科学基金(11672108); 国际(地区)合作与交流项目(11911530692)

作者简介: 杨宇(1992-), 男, 博士生, 主要从事岩土力学与灾害防治研究, E-mail: yy237563805@qq.com。

徐国元(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: gyxu@scut.edu.cn。

Received: 2022-04-08

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 11672108); International (Regional) Cooperation and Exchange Project (No. 11911530692)

Author brief: YANG Yu (1992-), PhD candidate, main research interests: soil mechanics and disaster prevention, E-mail: yy237563805@qq.com.

XU Guoyuan (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: gyxu@scut.edu.cn.

plane, that is, the stress has the greatest influence on the mechanical behavior of surface Z direction; after reaching the ultimate tensile stress, the layer separation failure occurs; besides, the interlayer is the main cause of deformation and dominates the tensile mechanical properties of montmorillonite; the tensile stress in the Z direction causes the increase of lattice length c and lattice angle β , while in the X and Y directions, it is mainly the decrease and increase of β . The higher the layer charge density, the denser the bound-water film, the more hydrogen bonds formed, the smaller the volume and lattice length c , and the stronger the tensile mechanical properties.

Keywords: hydrated montmorillonite; molecular dynamics; tensile stress state; stress-strain analysis; microstructural mechanics

正确理解黏土矿物的力学行为,在地球科学^[1]、岩土力学^[2]等领域至关重要,其不仅为岩石物理建模所必需^[3],也适用于土体性质评价、开挖稳定性分析以及沉降、滑坡等地质灾害的监测^[4-5]。其中,最为典型的膨胀性黏土蒙脱石,在地层中大量富存,是许多土壤和岩石的主要成分,也是土木工程领域中最为重要的地质材料之一。该黏土矿物具有较强的亲水性,并且内层水化后容易软化,土壤中即使含量不多,也会对其宏观物理力学性能产生明显影响。而在岩土基础设施的建造及运营过程中,这些黏土体会受到拉伸加载路径的影响。一些强动力荷载,如地震、爆炸和冲击等,也会带来强大的拉应力作用^[6]。

传统的黏土力学性质研究,主要通过理论和实验的手段进行。但是,目前的一些微结构力学理论还处于起步阶段^[7],或者不适用于一些特殊的岩土问题分析,如动态拉伸荷载下的黏土层力学特征。此外,黏土矿物的晶层溶胀是短程的(层间距低于 20 \AA (10^{-1} nm)),代表了初始的水化机制,但现有的理论和方法,难以描述这一小间距范围内的膨胀行为^[8]。而对于大部分均匀和压实的黏土来说,水却主要存在于该区域^[9],并且呈现水化量低、高致密性和膨胀性的特点。尽管实验的方法,可以帮助获得不同应力状态下的力学响应及结构变化,但却缺乏定量的解释^[10]。纳米压痕和原子力显微镜可以被用于获取黏土的微观力学性质^[11],但可用的数据却非常有限,黏土矿物纳米级的尺寸和层状的几何构型导致样品制备困难。此外,在这些测量中,水化量并没有被控制,而在黏土层尺度,力学性能却对其十分敏感。最为严重的是,实验方法会忽略黏土力学性质改变的关键机理,计算机模拟可以解决这些现有理论和实验方法中的不足。

岩土领域常用的计算机仿真方法,如有限元法和离散元法等,尽管可以较好地预测宏观属性,但在遇到小尺度岩土问题的求解,以及其他机理性问题时,会受到诸多限制,例如,这些方法难以预测膨

胀黏土的水化力学行为。分子动力学(MD)方法可以较好地解决这些问题^[12]。21世纪以来,得益于分子理论、统计力学等学科的快速发展,分子动力学已成为继实验和理论手段之后,从分子水平了解和认知客观世界的第3种手段^[13]。由于MD方法具有小间距预测岩土行为等诸多优势,其已被广泛应用于黏土的性质研究。Karaborni等^[14]应用分子模拟方法较早地开展了蒙脱石水化问题的研究,Cygan等^[15]开发了专门针对黏土的CLAYFF分子力场,Katti等^[16]应用MD方法研究了蒙脱石的初始水化机制。近年来,中国也展开了相关研究。张亚云等^[17]讨论了温压条件对蒙脱石水化的影响,李勤等^[18]采用MD方法模拟了蒙脱石层间的阳离子交换,杨微等^[19]基于该技术分析了黏土矿物的微观行为,Yang等^[20]探索了伊-蒙混合层黏土的溶胀机理。杨亚帆等^[21]揭示了高温下钙蒙脱石的膨胀特性。但是,目前关于水化蒙脱石拉伸力学特性的MD研究仍非常有限,而获得这些基本的力学性质和内在机理却十分重要。

鉴于膨胀性黏土水化后,往往伴随着力学性质的改变,并且其与受力状态、自身成分以及水化量等因素密切相关。笔者通过编写施加应力-计算应变MD计算脚本,开展采用传统手段难以进行的不同水化量蒙脱石拉伸应力下的分子动力学计算模拟与应力-应变分析,结合微结构演化确定其不同应力阶段的力学特性和微观结构机理,并定量分析了水化量、加载方向、层电荷密度等重要因素的影响。

1 模型和计算模拟方法

1.1 水化蒙脱石模型的构建

初始模型的建立和计算脚本的运行均在具有复杂体系建模优势和后处理优势的Materials Studio软件中进行。蒙脱石的基本结构单元,来自美国矿物学家晶体结构数据库^[22],其晶格取代仅发生在中间八面体片层,化学式为 $\text{Na}[\text{Si}_8][\text{Al}_3\text{Mg}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。通过Supercell工具将基本单元沿 X 、 Y 、 Z 方向扩展

为 $4a \times 2b \times 2c$ 的超晶胞, 并进行晶格同构取代和内层钠离子平衡, 便可以获得携带负电荷的蒙脱石黏土片层, 初始晶胞尺寸为 $20.92 \text{ \AA} \times 18.12 \text{ \AA} \times 19.2 \text{ \AA}$, 见图1。其中, 图1(a)展示了蒙脱石模型的

构建过程, 图1(b)显示了蒙脱石的初始水化结构, 图1(c)则为其结构参数和加载方向的示意图, 包括晶格长度 a 、 b 、 c , 晶格角 α 、 β 、 γ 以及加载方向 X 、 Y 、 Z 。

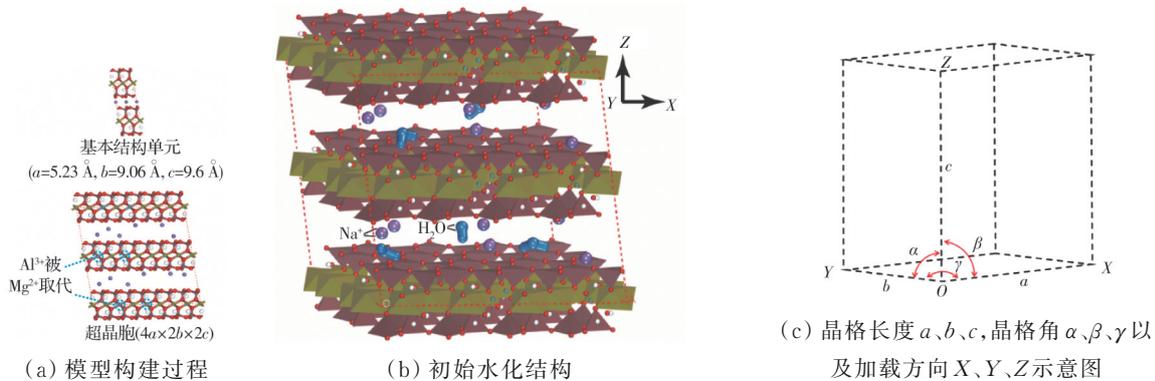


图1 蒙脱石初始模型及结构参数示意图

Fig. 1 Initial model and structure parameters description of montmorillonite

首先, 对初始模型进行几何优化, 以更好地开展后续的水分子吸附及分子动力学模拟。其次, 执行水分子插入脚本来实现内层中固定数目的水分子的吸附。接下来, 使用正则 NVT 系综(粒子数、体积和温度恒定)来使系统保持在常温环境(298 K)。然后, 进行等温等压 NPT 系综(粒子数、压力和温度恒定)下的 MD 平衡计算来实现充分的溶胀和最为稳定的状态。此时, 体系的体积、密度和能量均能达到收敛平衡。并且, 三维周期性边界条件被用来模拟近似无限堆叠的宏观黏土层结构。最后, 继续进行更多数目的水分子的吸附与 MD 溶胀平衡, 如此循环, 来获得不同水化量的蒙脱石模型。由于在晶层溶胀阶段, 黏土内层中大约形成 1~3 层水化物^[23], 通过 MD 溶胀模拟, 水化量 N_w 被控制在 0~240 之间, 分别对应于内层空间中, 从绝对干燥到含有 3 个水化层的不同水化状态。

除了水化量的影响, 蒙脱石自身的层电荷密度, 也会严重影响其水化力学行为。层电荷密度是每单位 $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ 的层间电荷数, 能够直接反应黏土晶体的物理化学特征。通常情况下, 蒙脱石八面体片层中的 Al^{3+} 会被 Mg^{2+} 取代, 导致晶层表面携带负电荷。不同产地因成矿环境的差异, 造成片层结构中类质同象取代量的不同, 从而具有不同的层电荷密度, 溶胀能力和力学性能也存在差异。不同层电荷密度的蒙脱石模型^[24], 根据 Loewenstein 不相邻取代规则, 以八面体中 6 个 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 晶格取代作为低层电荷密度(-0.75 元电荷/原胞), 8 个 Al^{3+} 被取代作为中层电荷密度(-1 元电荷/原胞), 10 个 Al^{3+} 被取代作为高层电荷密度(-1.25 元电荷/原胞), 并且内层中分别吸附 6 个、8 个和 10 个 Na^+ 来

平衡负电荷。

通过上述方法得到了水化蒙脱石的结构模型。而不同层电荷密度的蒙脱石模型, 还需经历水分子的吸附、几何优化、NVT 系综温度平衡以及 NPT 系综溶胀模拟, 来获得不同的水化程度。计算过程中, NVT 系综下的 MD 计算时间为 500 ps, NPT 系综下的 MD 计算则用 1 ns 来实现充分的溶胀, 时间步长为 0.5 fs ($1 \text{ ns} = 10^3 \text{ ps} = 10^6 \text{ fs}$), 温度 T 为常温的 298 K (25°C), 压力 p 为 1 个标准大气压 (101 325 Pa)。并且, 所有原子和晶胞参数的约束被释放, 黏土体系可以自由地膨胀或收缩, 内层中的物质也可以自由移动。溶胀模拟之后, 输出结构便被用于后续的拉应力状态下的 MD 计算。

1.2 拉应力状态下的分子动力学计算模拟

编写的施加应力-计算应变 Perl 语言脚本, 会控制应力沿晶胞 X 、 Y 、 Z 中的某一方向施加拉应力(其他方向应力为零), 然后对体系进行 MD 平衡, 并测量体系中的应变。首先, 它会导入一个施加应力序列(由用户输入)。这是以 GPa 为单位的应力列表, 对应着一系列的 MD 计算周期, 且在每个应力下(包括零应力下的初始平衡相), 计算程序都会存在一个 MD 平衡阶段和一个 MD 生产阶段, 分别由平衡步数和生产步数来控制(大小为 1 000 000, 时间步长为 0.5 fs), 以保证在每次施加应力后, 体系均能达到充分的动力学平衡, 并获得稳定、可靠的应变值。其次, 在每个应力周期开始时, 晶胞的尺寸和形状都会被重置到前一个周期的平均尺寸, 这是为了通过停止晶胞振荡来加速平衡^[25]。最后, 将对应的应变值写入研究表格。

细节的设置中, 将最新开发的、专门针对黏土

矿物及其水化物的CLAYFF力场嵌入MD计算脚本中^[15]来精确地描述蒙脱石原子间的相互作用,并为每个原子分配相应的电荷。该力场将大多数原子间的相互作用视为点电荷和非键作用,这将允许其被用于各种各样的相,以及框架内完全平移的自由度。CLAYFF方法可以正确地预测水化黏土体系的物理力学性质以及黏土与水之间的相互作用^[26],并且其与程序脚本间的协调性较好。此外,选取有限变形下的Cauchy常应力模式,以便依照体系在应力状态下的构形改变来进行相关应变张量的提取;采用具有较好温度稳定性的Nosé-Hoover-Langevin(NHL)恒温器方法控制温度;使用可控制各向异性加压的Souza-Martins控压函数实现体系的快速平衡和晶胞尺寸的改变;应用高效率的particle-particle particle-mesh(PPPM)求解器算法进行体系中静电相互作用的计算,该方法可以明显提高大规模带电体系的计算效率;采用基于原子截断的atom-based求和算法加速范德华相互作用的计算,截断半径则被设置为10.5 Å(近似于晶胞尺寸的一半),以保证较高的计算精度。每个模型的生产计算都重复3次并求取平均值,以减少随机误差。通过这些适宜方法的选取和高精度的参数设置,可以获得高效准确的计算结果^[27]。

输入参数方面,需要指定一个应力施加序列,来实现拉应力状态下的MD模拟。通过文献调研^[1]和计算验证发现,合理的分子尺度应力范围在0~3.0 GPa,应力增加步为0.1 GPa。完成了参数的设置后,计算程序便会按照预先输入的应力序列和加载方向,沿体系某方向循环拉伸应力,并进行长时间的分子动力学平衡计算。在此过程中,晶胞的尺寸和形状也会发生改变。分子动力学计算体系中,周期结构的平均形状可以由3个晶胞向量 a_0 、 b_0 和 c_0 来描述,并通常表示为矩阵 h_0 中的列,而 h_0 的行列式则对应于体积。当结构发生形变时,3个晶

胞向量会变为 a 、 b 和 c ,而晶胞矩阵则变为 h 。两个矩阵 h_0 和 h 共同定义了应变张量 ϵ ^[1,28]

$$\epsilon = \frac{1}{2} (h_0^{-T} G h_0^{-1} - I) \quad (1)$$

式中: G 为度规张量 $h^T h$; I 为单位矩阵; $-T$ 为逆矩阵的转置。

根据施加应力与测量应变之间的关系,还可以获得体系在某一应力状态下的弹性模量^[29]

$$c_v = \frac{\sigma_v}{\epsilon_v} \quad (2)$$

式中: c_v 为弹性模量; σ_v 为施加的应力; ϵ_v 为测量的应变。

不仅如此,在拉伸模拟过程中,还会每隔2 000步(1 ps)收集一次原子轨迹和结构数据。这样便可以获得蒙脱石在每一个应力状态下的动态平衡过程,从而为进一步分析其结构参数,包括体积、晶格长度、晶格角、氢键数目等,以及观察其变形破坏过程奠定基础。

2 拉应力下的力学特性分析

2.1 水化量的影响

编写的MD计算脚本会通过控制应力的方式,对不同水化程度的蒙脱石沿X、Y、Z中的某一方向施加拉伸应力,以获取相应的应力-应变曲线。分子尺度施加应力范围为0~3.0 GPa,主要目的为,研究在一定拉伸应力作用下,土木工程领域最主要的膨胀性黏土蒙脱石各向异性的水化力学性质,并获得最主要的拉伸破坏方向及破坏机理。图2显示了不同热力学稳态水化量的蒙脱石(层电荷密度为-0.75元电荷/原胞,水化量 N_w 为0~240)在不同拉应力条件下体系中应变的变化情况。其中,图2(a)、图2(b)和图2(c)分别对应于Z轴、X轴和Y轴方向的加载情况。可以看出,整体上,随着某一方向拉应力的增加,体系中应变值的大小都在不断增

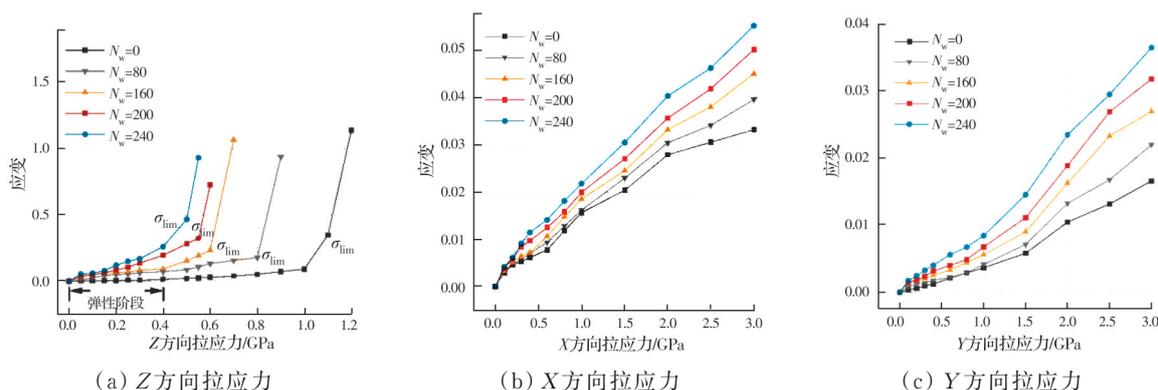


图2 不同水化量蒙脱石在不同拉应力条件下体系中应变的变化情况

Fig. 2 Strain variation of montmorillonite with different hydration amounts under different tensile stress

大。然而,相较于较为接近线性和难以发生变形的干燥状态($N_w=0$),水化黏土的拉伸现象更明显($N_w=80$ 至 $N_w=240$),也更不稳定,并且水化量越高,拉伸应变值越大,且这一现象在高应力下会更为明显。其中,当 Z 方向的加载达到极限应力时,水化蒙脱石体系会发生拉伸破坏,应变值急剧上升,直至整层的剥落分离。图3显示了 Z 方向的极限拉应力随水化量的变化情况,以及已有研究中蒙脱石 Z 方向的极限抗拉应力随含水量增加的改变情况^[30]。可以看出,在相同含水量范围内(0~30%),两者极限拉应力的变化趋势较为接近,都随着水化量的增加而减小,并且,它们的弱化曲线都符合ExpDec1单指数函数模型的变化规律,在水化初期弱化幅度会更大。可见,内层水化程度的加深,减弱了蒙脱石的抗拉力学性能,其进入屈服破坏阶段的极限应力值也更小,即从黏土基体中拉出一定数量的黏土层所需的拉应力更小。

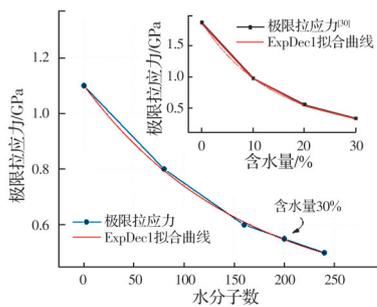


图3 Z 方向极限拉应力随水化量增加的演化情况^[30]

Fig. 3 Evolution of ultimate tensile stress in Z direction with increasing hydration^[30]

然而,在细节方面,它们的应变值随应力的变化情况却有着明显不同。最为显著的是,蒙脱石在法线 Z 方向的拉伸应变,远远大于平面内其他两个方向。这说明在拉伸应力状态下,层间水主要影响矿物表面法线方向的力学行为,即 Z 方向的拉伸模量和拉伸强度最小,并且水化程度越高,就会越早地出现大幅度的拉伸变形,以及黏土层间的分离破坏。为了探索 Z 方向的抗拉力学性能与水化量之间的关系,还求取了水化蒙脱石在该方向线弹性阶段的平均弹性模量。

图4显示了 Z 方向弹性阶段的弹性模量随水化量的变化情况以及Wei等^[30]模拟获得的钠基蒙脱石 Z 方向的弹性模量随含水量增加的改变情况。可以发现,在相同含水量范围内(0~30%),两者的弹性模量值较为接近,都随着水化量的增加而减小,且它们的弱化曲线都拟合于ExpAssoc函数模型,即在水化初期弱化幅度会更大。这不仅说明了MD计算结果的可靠性,并且提供了分子尺度的细节解释。

图5则显示了MD模拟的体积和晶格长度,随水化量增加的演化情况(图5(a))以及Mahsa等^[31]模拟获得的基础层间距的变化情况(图5(b))。可以发现,体积和晶格长度 c 都有着不同程度的增长。其中,体积膨胀了74%,晶格长度 c 增长了72%,两者的膨胀曲线,都与基础层间距的变化趋势较为接近。相比之下,其他两个方向的晶格长度 a 和 b ,则变化幅度较小。晶格角 α 、 β 和 γ 则不发生改变。而黏土内层吸附水后,不仅会造成层间间距的增加,并且会抵消黏土层间固有的相互作用,弱化黏土基体的抗拉性能,其也是软岩吸水软化诱发大变形的主导因素。

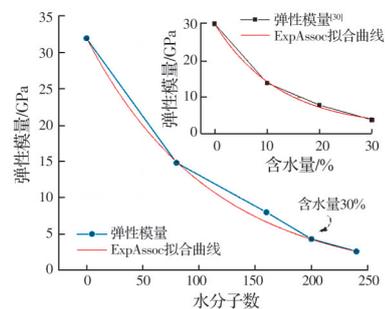
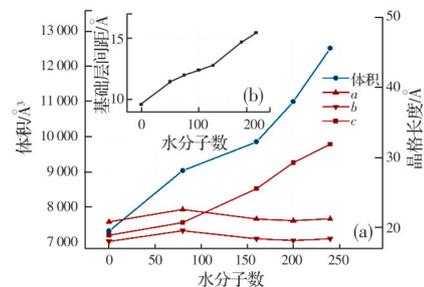


图4 Z 方向弹性模量随水化量增加的演化情况^[30]

Fig. 4 Evolution of elastic modulus in Z direction with increasing hydration^[30]



注:(a) 体积和晶格长度的变化情况;(b) 基础层间距变化情况。

图5 体积和晶格参数随水化量增加的演化情况^[31]

Fig. 5 Variation of volume and lattice parameters with increasing hydration^[31]

为了更好地对 Z 方向的应力-应变曲线进行分析,并获取其内在机理,不同应力状态下MD计算平衡后的输出结构被展示,来捕捉黏土-水体系中的相互作用机制和微观结构演化。图6显示了水化蒙脱石($N_w=240$)在 Z 方向不同拉应力条件下的变形和拉伸破坏过程。其中,在0.1 GPa的低应力状态下,见图6(a),一方面,水化结构非常规整,钠离子集中在内层的中间区域,且周围环绕着水分子,形成外球表面复合物(OSSCs)。另一方面,大量水分子吸附在了黏土表面,形成引力作用和氢键作用的强结合水有序结构。而图6(b)则显示了0.3 GPa时的分子结构拉伸,可以看出,内层空间被拉大,结合水膜

密实度降低,原子空隙增加,加之层间距增大后的几何效应以及黏土层间非键相互作用的减弱,共同导致了抗拉力学性能的降低。此时,黏土表面与水分子间的距离,也在一定程度上被拉长,一些理论将这一区域定义为硅-水相互作用区。但整体上,蒙脱石的力学行为仍处于弹性变化阶段。

图 6(c)显示了 0.5 GPa 时的变形和拉伸破坏过程。可以发现,在高应力状态下,内层空间被进一步拉开,层间微孔开始局部联通,部分水化层的氢键网络被破坏,一些钠离子去水化后,又重新吸附到了蒙脱石表面,拉伸模量持续减小。此时,表面仍然牢固地吸附着水分子,但两者之间的距离却进一步拉大,底部片层也出现了结构变化。而随着拉伸进行,钠离子周围的水化网络被持续破坏,并逐

渐显现一些纵向的裂缝。接下来,黏土内层进入屈服阶段,中间区域出现了一些贯通的空隙,水分子层间的连接作用减弱。同时,硅-水相互作用区间的水分子数目也开始减少,拉伸进入快速发展阶段,模量也达到了最低点。

图 6(d)显示了 0.6 GPa 时的破坏失效和剥离过程。此时,一些水分子间的氢键完全断裂,贯穿整个内层的大空隙形成,并开始整层地剥落分离。只有部分强结合水,仍然与黏土表面保持着吸附的相互作用,其他内层水则转化为自由水,游离于体系之外。而当拉伸破坏进入最终阶段,黏土层间实现了整体的分离破坏,剥离片层吸附着强结合水,逐渐远离于黏土基体。表 1 统计了该水化蒙脱石在 Z 方向不同拉应力下的氢键数目,可以发现,随着拉应力增加,氢键数目会不断减少,其中高应力状态下的 0.4~0.6 GPa 下降幅度急剧增大,表明其进入破坏失效阶段,这与微结构分析得到的结论相一致。

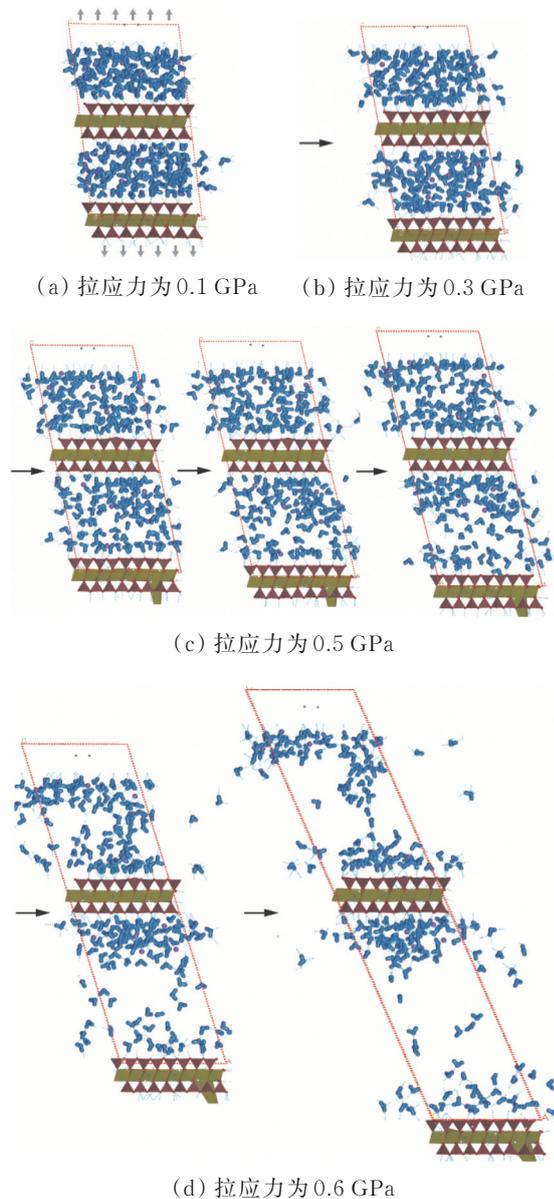


图 6 水化蒙脱石在 Z 方向不同拉应力下的变形破坏过程
Fig. 6 Deformation and failure process of hydrated montmorillonite under different tensile stress in Z direction

表 1 水化蒙脱石不同拉应力状态下的氢键数目

Table 1 The number of hydrogen bonds of hydrated montmorillonite under different tensile stress

应力/GPa	氢键数	应力/GPa	氢键数
0.1	644	0.4	591
0.2	621	0.5	488
0.3	612	0.6	429

这些微结构的分析工作,从细节剖析了蒙脱石拉伸力学行为的内在机理和变形破坏过程;蒙脱石水化后会明显的内层膨胀,晶格长度 c 的线性增长是其体积增大的主导原因;Z 方向的极限应力和拉伸模量,与水化量呈负相关,即水化弱化了堆垛方向的抗拉性能,达到极限拉应力后,会出现整层分离的破坏现象;黏土片层有着较强的刚度,作为较软的组分,内层是大部分变形的的主要原因,并且支配着蒙脱石的力学性能;内层空间拉长后的几何效应,结合水膜密实度的降低(层间空隙的形成和扩展),硅-水相互作用区和水化结构网络的拉伸破坏,以及氢键数目的减少是蒙脱石抗拉力学性能减弱的本质机理。

2.2 加载方向的影响

对于水化后的蒙脱石,不同加载方向也会对其力学行为有着重要影响。蒙脱石在 Z 方向的拉伸应变远大于平面内,并且其应变变化近似多项式的形式,而平面 X 和 Y 方向则接近线性。因此,Z 方向在实际工况中也更容易发生拉伸变形,拉伸强度也更低。相较于水化蒙脱石 ($N_w=240$) 在 Z 方向 0.5 GPa 时便接近屈服破坏,X 和 Y 方向在高达 3.0

GPa的拉伸应力下,却仍然只产生非常有限的应变变化,分别为0.054和0.038,弹性模量分别为56 GPa和78 GPa。蒙脱石在平面内这两个方向的弹性模量非常大,与Chen等^[32]获得的实验值较为接近,受水化量的影响也较小,3个方向的力学行为呈现明显的各向异性,这也与已有的研究报道一致^[30,33]。此外,还可以发现,X方向的拉伸应变要略大于Y方向,这是因为在依照Loewenstein规则进行晶格取代工作时,取代位点在平面内的分布不均匀^[34]。通过观察黏土结构也可以发现,沿X方向的晶格取代数要多于Y方向,又由于蒙脱石在平面X、Y方向不同的拓扑结构和离子共价键强度^[24],X方向的拉伸模量相对较小,也产生了更大的拉伸应变值。

为了进一步对Z方向和平面X、Y方向拉应力作用下的力学特性进行解释和说明,一些重要的结构参数被提取,包括体积 V ,晶格长度 a 、 b 和 c 以及晶格角 α 、 β 和 γ 。图7显示了水化蒙脱石($N_w=240$)的体积和晶格参数随Z、X、Y三个方向拉应力增加的变化情况。其中,图7(a)、(b)对应于Z方向的拉应力,可以发现,体积和晶格长度 c 都在非线性增大,并且两者的变化趋势较为一致,而其他两个方向的晶格长度 a 和 b 则增长幅度较小。此外,晶格角 β 由 95.29° 大幅增大到 107.21° ,晶格角 γ 则增长幅度很小。这些特征参数的变化趋势,与上文中的动态拉伸过程相一致,共同描述了黏土层堆垛方向的拉伸破坏机理。

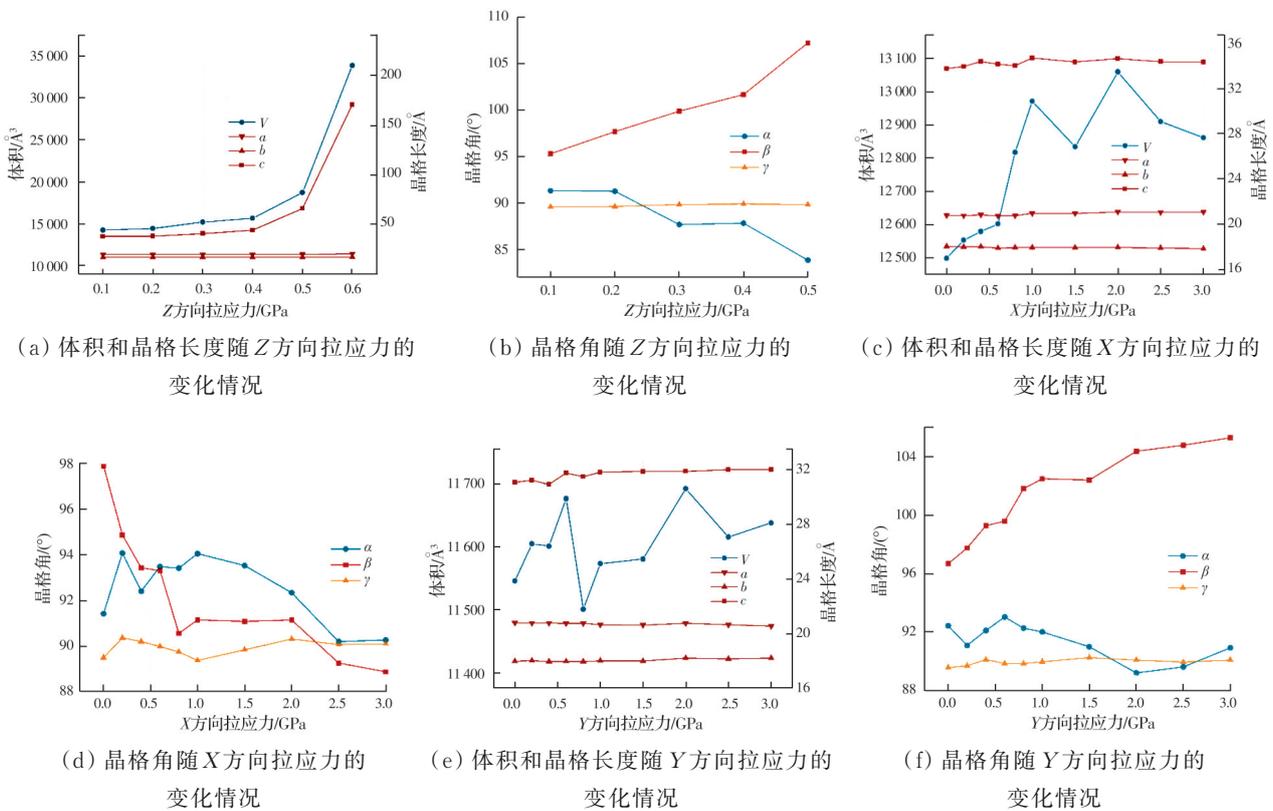


图7 水化蒙脱石的体积和晶格参数随拉应力的变化情况

Fig. 7 Variation of volume and lattice parameters for hydrated montmorillonite with tensile stress

图7(c)、(d)和图7(e)、(f)分别对应于X和Y方向拉应力下的结构参数变化。可以看出,在平面内拉应力作用下,晶格参数仅有轻微的增加,而不会发生明显的内层结构改变。其中,X方向拉应力下,晶格长度 a 和 c 轻微增加,晶格长度 b 轻微减小,晶格角 α 轻微减小,而晶格角 β 却大幅减小。而在Y方向拉应力下,晶格长度 b 和 c 轻微增加,晶格长度 a 轻微减小,晶格角 α 轻微减小,而晶格角 β 却大幅增大。值得注意的是,在平面X和Y方向拉应力作用下,体积局部会出现上下波动。由于此时晶格长

度并没有明显改变,而晶格角却变化较大,这一现象可以被解释为当平面拉应力达到一定值时,蒙脱石黏土片层间会发生错位,从而造成晶格角和体积的波动变化。通过观察水化蒙脱石在平面X和Y方向拉应力下的变形过程也可以发现,应力对结构和内层的影响不大,只有轻微的体积增加,而形状却发生了较为明显的改变。这是由于在平行于表面方向施加的应力荷载,主要由晶体结构而不是内层水支撑。并且,平面内成键联结的力学刚度,要远远高于黏土层堆叠方向的非键作用联结(包括库

伦力和范德华力等)。因此,Z方向的抗拉性能要远远小于平面内。

可见,Z方向拉应力主要造成体积和晶格长度 c 的非线性增长,以及晶格角 β 的大幅度增大;而在平面 X 和 Y 方向拉应力下,则主要发生晶格角 β 的大幅减小和增大;蒙脱石在不同水化和拉应力状态下,会发生不同程度的结构参数改变。

2.3 层电荷密度的影响

除了上述两个因素,蒙脱石自身的层电荷密度不仅会影响其水化行为,也会改变其在应力加载下

的力学性能。虽然实验和模拟方法中已有一些关于层电荷密度对蒙脱石水化膨胀影响的研究,但目前仍缺少对其水化力学性质作用机理的了解。为此,图8显示了通过MD模拟获得的不同层电荷密度的蒙脱石,在Z方向不同拉应力下,体系中应变的变化情况。其中,图8(a)、图8(b)和图8(c)分别对应于低层电荷密度蒙脱石(L-MMT)、中层电荷密度蒙脱石(M-MMT)和高层电荷密度蒙脱石(H-MMT)的加载情况。

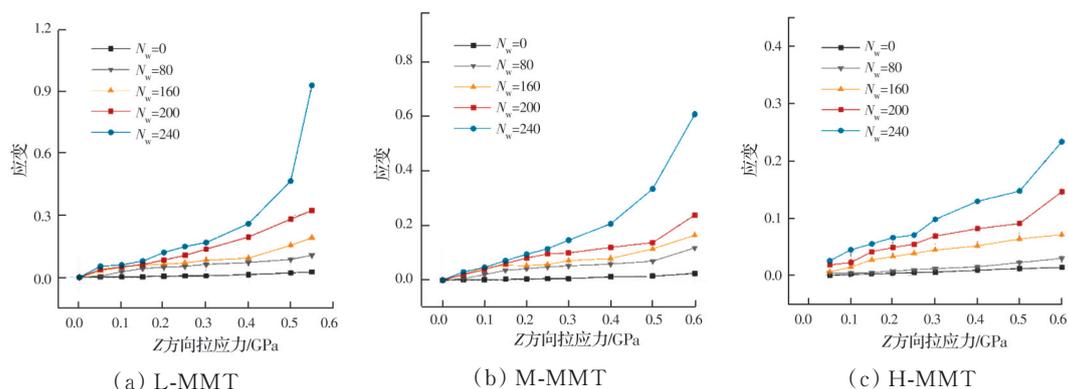


图8 三种层电荷密度的水化蒙脱石在Z方向不同拉应力下的应变变化情况

Fig. 8 Strain variation of hydrated montmorillonite with three different layer charge densities under different tensile stress in Z direction

可以看出,整体上,随着拉应力的增加,体系中应变值的大小都在不断增大。并且,相较于较为接近线性的干燥状态($N_w=0$),水化黏土的拉伸现象更明显,也更不稳定。相同应力下,水化量越高,拉伸应变值越大,且这一现象在高应力下会更为明显。说明内层水化程度的加深,会导致蒙脱石Z方向抵抗拉伸荷载的能力变弱,其进入屈服破坏阶段的极限应力值也越小。然而,在细节方面,3种层电荷密度的蒙脱石,其应变随应力的变化情况,却有着明显不同。整体上,拉伸应变值的大小关系为L-MMT > M-MMT > H-MMT,即层电荷密度越高,拉伸应变值越小,抗拉力学性能越强,应力应变曲线受水化量的影响也越小。

通过观察3种层电荷密度的水化蒙脱石,在Z方向拉应力作用下的变形过程,也可以发现,L-MMT、M-MMT和H-MMT的内层拉伸现象依次减弱。并且,层电荷密度越高,晶层表面对水分子和钠离子的吸附作用越强,形成的氢键数目越多,内层也更难以发生拉伸变形;而层间阳离子的水化效应则相对变弱,形成的OSSCs更少,因而体积溶胀和基础层间距更小;此外,拉应力作用下形成的层间微孔会越少,结合水膜密集程度越高,抗拉力学性能也越强。表2统计了上述3种层电荷密度的

水化蒙脱石($N_w=240$),在Z方向拉应力(0.4 GPa)作用下的物理化学参数。可以发现,层电荷密度越高,体积和晶格长度 c 越小,水化膨胀能力越弱;然而,弹性模量和形成氢键的数目却越大,蒙脱石也更难以进入屈服破坏阶段。这与微结构分析得到的结论相一致,并定量阐释了层电荷密度的作用机制。

表2 3种层电荷密度的水化蒙脱石在Z方向拉伸应力下的物理化学参数

Table 2 Physical and chemical parameters of hydrated montmorillonite with three different layer charge densities under tensile stress in Z direction

蒙脱石类型	晶胞体积/ \AA^3	晶格长度 c / \AA	弹性模量/GPa	氢键数
L-MMT	16 039	45.06	1.57	581
M-MMT	14 661	43.54	2.25	604
H-MMT	14 088	38.82	3.24	629

一些学者曾通过实验方法对不同层电荷密度蒙脱石的水化性能进行研究,并比较了MMT-1(层电荷密度为0.342)和MMT-2(层电荷密度为0.439),两种层电荷密度的钠基蒙脱石溶胀能力的差异见表3^[35]。可以发现,层电荷密度越高,膨胀容和膨胀指数越低,水化能力越弱。这说明高层电荷

密度蒙脱石具有更弱的水化膨胀能力,因而基础层间距更小,层间引力作用更强,也更难以发生拉伸破坏。这一实验结论,与MD模拟结果相一致,但后者提供了更多机理性的阐释。

表3 实验获得的低层电荷密度蒙脱石(MMT-1)和高层电荷密度蒙脱石(MMT-2)溶胀能力的差异^[35]

Table 3 The difference in swelling ability between low-layer charge density (MMT-1) and high-layer charge density (MMT-2) obtained by the experiment^[35]

蒙脱石类型	膨胀容/(mL/g)	膨胀指数(mL/(2g))
MMT-1	88	40
MMT-2	79	30

上述工作从分子尺度揭示了蒙脱石在不同水化量、拉应力状态、层电荷密度下的基本力学性质及内在结构机理。实际工程中,应控制水化量尽可能小以提升抗拉性能,并预防蒙脱石在动态荷载作用下的强度衰减;也应重点关注内层Z方向的力学行为和相互作用机制,采取必要的物理化学手段(钝化剂等)来改变黏土的表面结构,增强层间憎水性和增加氢键数目;最后,可以结合本工作中结构参数的演化规律对蒙脱石在不同条件下的形变特征进行判断,来更好地预测土体或者软岩的结构力学性质,评估其对工程建筑物的适应性,从而“对症下药”采取合理的措施,来提升其力学性能和工程行为。

3 结论

通过编写施加应力-计算应变脚本和嵌入CLAYFF力场开展了采用过去方法难以实现的水化蒙脱石在拉伸应力状态下的分子动力学模拟研究,确定了其不同应力阶段的力学特性、相互作用机制和微观结构演化,得到以下主要结论:

1)蒙脱石内层水化对力学性能的弱化效应明显,包括极限拉应力和拉伸模量,且在水化初期弱化幅度会更大;体积水化膨胀主要源于晶格长度 c 的线性增长;这些力学和结构参数随水化量的变化情况,与已有的研究结果相一致。

2)蒙脱石的力学性质各向异性明显,Z方向的拉伸模量远小于平面内,并且其应变变化近似多项式的形式,而平面X和Y方向则接近线性;应力对表面Z方向的力学行为影响最大,达到极限应力后,会出现整层分离的破坏现象。

3)黏土层有着较强的刚度,作为较软的组分,内层是大部分形变的主要原因,并支配着蒙脱石的拉伸力学性能;Z方向拉应力主要造成体积和晶格长度 c 的非线性增长,以及晶格角 β 的增大,而在X

和Y方向拉应力下,则主要发生 β 的减小和增大。

4)层电荷密度越高,结合水膜越密实,形成的氢键数目越多,体积和晶格长度 c 越小,抗拉力学性能越强,也更难以屈服破坏。实际工程中应控制水化量尽可能小,并采取有效措施增强层间憎水性和Z方向的抗拉性能,实现岩土灾害宏(微)观防治;也应结合结构参数的演化规律,对水化蒙脱石在不同条件下的结构力学进行判断,为土体性质及工程适应性评价奠定基础。

参考文献

- [1] KATTI D R, SCHMIDT S R, GHOSH P, et al. Molecular modeling of the mechanical behavior and interactions in dry and slightly hydrated sodium montmorillonite interlayer [J]. Canadian Geotechnical Journal, 2007, 44(4): 425-435.
- [2] SAYERS C M, DEN BOER L D. The elastic properties of clay in shales [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2018, 123(7): 5965-5974.
- [3] MUKERJI T, DVORKIN J. The rock physics handbook [M]. 2ed edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [4] VYZHVA S, PRODAYVODA G, VYZHVA A. Elastic properties of some clay minerals [J]. Nafta-Gaz, 2014, 70(11): 743-756.
- [5] 杨文钰, 郑俊杰, 章荣军, 等. 考虑黏土土性参数与支护压力变异性的盾构掌子面稳定性分析[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2021, 43(6): 27-37.
YANG W Y, ZHENG J J, ZHANG R J, et al. Face stability analysis of shield tunnel considering variability of soil parameters and support pressure in clay [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2021, 43(6): 27-37. (in Chinese)
- [6] ZHOU J K, CHEN X D. Stress-strain behavior and statistical continuous damage model of cement mortar under high strain rates [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2013, 25(1): 120-130.
- [7] 刘珊. 结构性黏土力学特性与微观形态试验研究[D]. 江苏 徐州: 中国矿业大学, 2014.
LIU S. Experimental study on mechanical properties and micro-structure of structural clay [D]. Xuzhou, Jiangsu: China University of Mining and Technology, 2014. (in Chinese)
- [8] PRADHAN S M, KATTI K S, KATTI D R. Evolution of molecular interactions in the interlayer of Namontmorillonite swelling clay with increasing hydration [J]. International Journal of Geomechanics, 2015, 15(5): 04014073.
- [9] HONTY M, FREDERICKX L, WANG L, et al. Boom Clay pore water geochemistry at the Mol site:

- Experimental data as determined by in situ sampling of the piezometers [J]. *Applied Geochemistry*, 2022, 136: 105156.
- [10] 张明洋, 杨晓松. 蒙脱石的弹性性质实验[J]. *地震地质*, 2020, 42(5): 1229-1239.
ZHANG M Y, YANG X S. Experimental studies on elastic properties of montmorillonite [J]. *Seismology and Geology*, 2020, 42(5): 1229-1239. (in Chinese)
- [11] BOBKO C P. Assessing the mechanical microstructure of shale by nanoindentation: The link between mineral composition and mechanical properties [D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2008.
- [12] 周继凯, 金龙, 陈徐东. 水化硅酸钙动态力学性能分子动力学模拟研究[J]. *防灾减灾工程学报*, 2014, 34(3): 277-282.
ZHOU J K, JIN L, CHEN X D. Molecular dynamic simulation for mechanical properties of C-S-H [J]. *Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering*, 2014, 34(3): 277-282. (in Chinese)
- [13] LAU D, JIAN W, YU Z C, et al. Nano-engineering of construction materials using molecular dynamics simulations: Prospects and challenges [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 143: 282-291.
- [14] KARABORNI S, SMIT B, HEIDUG W, et al. The swelling of clays: Molecular simulations of the hydration of montmorillonite [J]. *Science*, 1996, 271(5252): 1102-1104.
- [15] CYGAN R T, LIANG J J, KALINICHEV A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4): 1255-1266.
- [16] KATTI D R, SRINIVASAMURTHY L, KATTI K S. Molecular modeling of initiation of interlayer swelling in Na-montmorillonite expansive clay [J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2015, 52(9): 1385-1395.
- [17] 张亚云, 陈勉, 邓亚, 等. 温压条件下蒙脱石水化的分子动力学模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(10): 1489-1498.
ZHANG Y Y, CHEN M, DENG Y, et al. Molecular dynamics simulation of temperature and pressure effects on hydration characteristics of montmorillonites [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(10): 1489-1498. (in Chinese)
- [18] 李勤, 陆现彩, 张立虎, 等. 蒙脱石层间阳离子交换的分子模拟[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2019, 55(6): 879-887.
LI Q, LU X C, ZHANG L H, et al. Molecular simulation of interlayer cation exchange of montmorillonite [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science)*, 2019, 55(6): 879-887. (in Chinese)
- [19] 杨微, 陈仁朋, 康馨. 基于分子动力学模拟技术的黏土矿物微观行为研究应用[J]. *岩土工程学报*, 2019, 41(Sup1): 181-184.
YANG W, CHEN R P, KANG X. Application of molecular dynamics simulation method in micro-properties of clay minerals [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2019, 41(Sup1): 181-184. (in Chinese)
- [20] YANG Y, ADHIKARI S, XU G Y. Molecular dynamics simulation in the interlayer of mixed-layer clays due to hydration and swelling mechanism [J]. *Crystals*, 2021, 11(6): 586.
- [21] 杨亚帆, 王建州, 商翔宇, 等. 高温下钙蒙脱石膨胀特性的分子动力学模拟[J]. *物理学报*, 2022, 71(4): 043102.
YANG Y F, WANG J Z, SHANG X Y, et al. Molecular dynamics simulation of swelling properties of Ca-montmorillonite at high temperatures [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(4): 043102. (in Chinese)
- [22] VIANI A, GUALTIERI A F, ARTIOLI G. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns [J]. *American Mineralogist*, 2002, 87(7): 966-975.
- [23] CASES J M, BEREND I, BESSON G, et al. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form [J]. *Langmuir*, 1992, 8(11): 2730-2739.
- [24] MORODOME S, KAWAMURA K. Swelling behavior of Na- and Ca-montmorillonite up to 150°C by in situ X-ray diffraction experiments [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2009, 57(2): 150-160.
- [25] WANG Y H, YANG G, WANG W H, et al. Effects of different functional groups in graphene nanofiber on the mechanical property of polyvinyl alcohol composites by the molecular dynamic simulations [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 277: 261-268.
- [26] CARRIER B, VANDAMME M, PELLENQ R J M, et al. Elastic properties of swelling clay particles at finite temperature upon hydration [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(17): 8933-8943.
- [27] 宋华苗, 金祖权, 王攀, 等. 水环境下掺铝硅质基体树脂黏结界面性能演变的分子动力学模拟与验证[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2021, 43(5): 123-131.
SONG H M, JIN Z Q, WANG P, et al. A molecular dynamics simulation and validation of bonding behavior evolution of aluminum-doped silica matrix-resin bonding interface under water environment [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2021, 43(5): 123-131. (in Chinese)
- [28] RAPAPORT D C. *The art of molecular dynamics simulation* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.

- [29] SCHMIDT S R, KATTI D R, GHOSH P, et al. Evolution of mechanical response of sodium montmorillonite interlayer with increasing hydration by molecular dynamics [J]. *Langmuir*, 2005, 21(17): 8069-8076.
- [30] WEI P C, ZHENG Y Y, XIONG Y, et al. Effect of water content and structural anisotropy on tensile mechanical properties of montmorillonite using molecular dynamics [J]. *Applied Clay Science*, 2022, 228: 106622.
- [31] RAHROMOSTAQIM M, SAHIMI M. Molecular dynamics simulation of hydration and swelling of mixed-layer clays [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(26): 14631-14639.
- [32] CHEN B Q, EVANS J R G. Elastic moduli of clay platelets [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(9): 1581-1585.
- [33] SAYERS C M, DEN BOER L D. The elastic anisotropy of clay minerals [J]. *Geophysics*, 2016, 81(5): C193-C203.
- [34] ZARTMAN G D, LIU H K, AKDIM B, et al. Nanoscale tensile, shear, and failure properties of layered silicates as a function of cation density and stress [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 1763-1772.
- [35] 高仁波, 赵云良, 陈立才, 等. 蒙脱石层电荷密度对其二维纳米片剥离的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1420-1428.
- GAO R B, ZHAO Y L, CHEN L C, et al. Effect of layer charge density on the exfoliation of montmorillonite to prepare two-dimensional nanosheets [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(7): 1420-1428. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)