

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.096



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



氯离子环境中预应力锚杆腐蚀的分子动力学模拟

杨文东¹, 张祥¹, 王英男^{1,2}, 井文君¹, 秦昊³

(1. 中国石油大学(华东) 储运与建筑工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 东营市湿地城市建设
推进中心, 山东 东营 257092; 3. 军事科学院国防工程研究院, 北京 100850)

摘要:为了从微观层面揭示锚杆在复杂环境中的腐蚀破坏机理,将分子动力学方法引入锚杆的腐蚀研究中,借助 Materials Studio 软件建立分子动力学模型,并引入到 Lammmps 软件中,进行分子动力学模拟,研究预应力锚杆在氯离子环境中的腐蚀特性,探究氯离子溶液与锚杆表面间的微观作用规律。结果表明:在预应力和氯离子的耦合作用下,铁基体能够吸收更多氧原子,加速氧原子与铁之间的结合以及锚杆的氧化腐蚀钝化;预应力的施加削弱了锚杆内部原子的束缚,使得铁原子的运动趋势增大,更容易与其他原子相结合;氯离子会增大铁原子与氧原子的作用强度,促进铁与氧的结合,且氯离子会随着预应力的增大逐渐活跃;随着预应力的增大,溶液中的氧原子由于更容易与铁发生反应形成稳定化学键,其运动特性逐渐减弱。氧化反应结束后,铁基体表面形成一层氧化膜,在氯化物溶液环境中,氧化层厚度明显增加,且预应力越大,氧化层越厚。

关键词:锚杆腐蚀;分子动力学;预应力锚杆;氯离子环境

中图分类号:TU503 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2025)06-0185-08

Molecular dynamics simulation of corrosion of prestressed bolts in chloride ion environment

YANG Wendong¹, ZHANG Xiang¹, WANG Yingnan^{1,2}, JING Wenjun¹, QIN Hao³

(1. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580,
Shandong, P. R. China; 2. Construction Promotion Center of Wetland City, Dongying 257092, Shandong,
P. R. China; 3. Institute of Defense Engineering, AMS, PLA, Beijing 100850, P. R. China)

Abstract: To reveal the corrosion and failure mechanisms of bolts in complex environments at the micro level, molecular dynamics methods were introduced into the corrosion research of bolts. To this end, a molecular dynamics model was established using Materials Studio, and the molecular dynamics simulations were conducted using Lammmps. The corrosion characteristics of pre-stressed bolts in chloride ion environments were simulated and studied, and the micro interaction laws between chloride ion solution and the surface of bolts was explored. The results show that under the coupling effect of pre-stress and chloride ions, the iron matrix will absorb more oxygen atoms, promote the binding between oxygen atoms and iron, and accelerate the oxidation corrosion passivation of the bolts; The application of pre-stress weakens the binding of atoms inside the bolts,

收稿日期:2023-05-25

基金项目:国家自然科学基金(51979281);山东省自然科学基金(ZR2018MEE050)

作者简介:杨文东(1982-),男,教授,博士生导师,主要从事岩石流变力学研究,E-mail: yangwd@upc.edu.cn。

Received: 2023-05-25

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 51979281); Natural Science Foundation of Shandong (No. ZR2018MEE050)

Author brief: YANG Wendong (1982-), professor, doctoral supervisor, main research interest: rheological mechanics of rock,
E-mail: yangwd@upc.edu.cn.

increasing the movement trend of iron atoms and making it easier to combine with other atoms; Chloride ions increase the strength of the interaction between iron and oxygen atoms, promoting the binding of iron and oxygen, and chloride ions will gradually become active with the increase of prestress; With the increase of pre-stress, the movement characteristics of oxygen atoms in the solution gradually weaken because they are more likely to react with iron to form stable chemical bonds. After the oxidation reaction is completed, an oxide film will form on the surface of the iron substrate. In the chloride solution environment, the thickness of the oxide layer increases significantly, and the greater the pre-stress, the thicker the oxide layer.

Keywords: bolt corrosion; molecular dynamics; pre-stressed bolt; chloride ion environment

为了保证岩土工程的安全开挖和稳定运行,越来越多工程采用锚固方式来提高围岩强度、稳定结构以及约束整体变形,其中预应力锚杆的应用更为广泛^[1-3],已然发展成为岩土工程中不可替代的安全加固措施^[4-5]。随着海底隧道、港口、城市地下空间等临海、近海工程的发展,工程所处环境越来越复杂,对支护结构的稳定性和耐久性也提出了更高要求。

临海岩土工程长期处于腐蚀环境中,环境中的侵蚀介质、微生物、pH 值等都会引起岩体和锚杆的腐蚀。作为一种侵蚀介质,海洋本身包含的高浓度侵蚀离子会加速锚固系统的腐蚀^[6]。随着研究技术和理论的发展,对锚固结构腐蚀耐久性问题的研究也从单因素向多因素耦合分析发展,从宏观研究向微观研究深入。任何宏观现象的产生都是由微观原子间的改变引起的,因此,从微观角度研究锚固系统的腐蚀耐久性问题具有重要意义。作为连接微观和宏观的桥梁,分子动力学模拟可以从分子水平理解锚固结构的腐蚀机理,从微观现象解释宏观特性^[7-11]。

钢筋腐蚀是生活中常见的现象,研究人员通过试验和数值模拟对钢筋腐蚀机理开展了大量研究。Peng 等^[12]采用 PHREEQC 软件对锚杆与地下水和岩层间的腐蚀反应进行了模拟分析,得到了不同离子浓度、pH 值等因素对腐蚀破坏的影响。Dormohammadi 等^[13]采用反应力场分子动力学方法,研究了在 pH 值为 13.5 的 NaOH 溶液中氯离子对铁的钝化作用。巩位等^[14]采用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS),研究了不同种类钢筋、混凝土保护层厚度和腐蚀龄期下钢筋的腐蚀机理,得出了氯氧水泥混凝土的适用范围。

学者们对钢筋锈蚀之后的产物也进行了大量研究。夏宁等^[15]采用有限元软件 ANSYS 模拟了钢筋的锈蚀过程,得到了锈胀裂缝扩展到混凝土表面时的临界锈层厚度系数,并在此基础上推导了胀裂时锈蚀产物量的预测公式。Diamanti 等^[16]通过分子动力学模拟对富碱环境中有机抑制剂与碳钢间的

相互作用进行了研究,确定了特定基团分布以及抑制剂分子间的相互作用对缓蚀效率的影响。基于分子动力学方法,徐亦冬等^[17]对钢筋锈蚀产物进行了纳米压痕模拟,得到了荷载-位移曲线,并计算得到钢筋锈蚀产物的弹性模量,结果与已有文献中的试验测量结果相似。

现阶段,学者们已经通过大量室内试验分析了影响锚固结构腐蚀的各种因素,而鲜有从微观角度对腐蚀产生的原因进行模拟研究。笔者基于分子动力学理论,在微观层面上探究锚固结构在不同预应力和不同侵蚀环境下的腐蚀机理。

1 模型建立

分子动力学模拟的建模过程在 Materials Studio (MS) 软件中完成,需要建立侵蚀溶液环境中的锚杆表面模型,建模思路是分别建立锚杆表面模型和水溶液模型,之后将两者结合,得到最终的模型。

首先建立锚杆表面模型。用于实际工程的锚杆通常为含有 0.2%~0.4% 碳的碳钢锚杆,由于其中碳的相对含量很少,在建立锚杆表面模型时进行简化处理,清除掺杂的碳,用纯铁来代替。尽管碳钢的钝化速度比纯铁慢^[18],而且碳钢的临界氯化物阈值要小于纯铁^[19-20],但两者的钝化腐蚀机制被认为一致,所以该简化合理。通过 MS 软件直接导入优化后的铁原子,晶格常数为 2.866 Å,同试验值一致,接着通过 Supercell 扩展为尺寸为 22.93 Å × 22.93 Å × 11.47 Å、含有 512 个铁原子的铁基体结构,锚杆模型建立过程如图 1(a)所示。

然后建立溶液模型。先建立水分子和氧气分子并对其结构优化,水分子的键长为 0.957 Å、键角为 104.55°,氧气分子的键长为 1.208 Å,与试验值^[21]1.235 Å 接近。然后用 Amorphous Cell 模块形成溶解有氧气的水溶液,在 $a \times b = 22.93 \text{ Å} \times 22.93 \text{ Å}$ 范围内填充 300 个水分子和 30 个氧气分子,设置水溶液的密度为 1 g/cm³。一般情况下水中氧气的浓度很小,为了提高模拟的效率,适当提高了氧气的浓度。将得到的溶液在 NVT 系综下弛豫 5 ps,使其

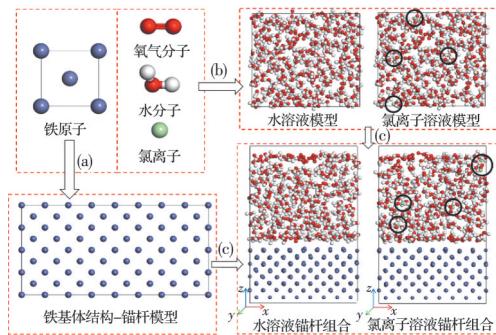


图1 锚杆腐蚀的分子模型构造过程

Fig. 1 Construction process of the molecular model for bolt corrosion

接近自然分布状态,得到最终水溶液结构的尺寸为 $22.93\text{ \AA} \times 22.93\text{ \AA} \times 20.66\text{ \AA}$,水溶液模型建立过程如图1(b)所示。

最后让铁基体在下、水溶液在上,组合为新的模型,组合过程如图1(c)所示。同样将其在NVT系综下进行弛豫,以达到模拟自然状态的目的,弛豫结束后得到的模型就是最终锚杆表面在水溶液环境中的模型。为了对比氯离子溶液对锚杆腐蚀带来的影响,在上述水溶液模型中加入氯离子,如图1圆圈所示,建立了氯离子溶液模型,之后,同样与铁基体组合并进行弛豫过程,建立了锚杆表面在氯离子溶液环境中的模型。

2 模拟方法

通过对建立锚杆表面与水溶液接触模型和锚杆表面与氯离子溶液接触模型的对比,探究锚杆腐蚀的微观机理和氯离子的加入对锚杆表面腐蚀行为带来的影响。将两个模型从Materials Studio软件中导出,用Lammps进行分子动力学模拟。

力场或势函数的选取是分子动力学模拟非常重要的一步,关系到模拟结果的准确性乃至成功与否。分子力场函数用来描述体系中粒子之间的相互作用力,但力场的开发是一个复杂的过程,目前有针对有机分子设计的CVFF力场、COMPASS力场;处理水化产物与水溶液间相互作用的ClayFF力场^[22];能够描述材料微观化学反应过程的ReaxFF反应力场。笔者主要采用ReaxFF反应力场,目前广泛应用的ReaxFF反应力场由Van Duin等^[23]提出,已经有学者将其应用到锚固系统的腐蚀领域。与经典力场相比,在ReaxFF反应力场中,原子之间没有连接性,需通过计算原子间的键级(Bond Order)来判断当前时间是否连通,故该力场能够模拟各原子间化学键的生成和断裂,从而模拟化学反应过程^[24]。ReaxFF通过键级的函数来计算并区分键、角、二面角、非键相互作用及调整项等,化学反

应则根据键断裂与形成过程中键级的变化来描述,系统总能量表达式(1)所示。

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{C2}} + E_{\text{triple}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (1)$$

式中: E_{bond} 为键能; E_{lp} 为弧对电子项; E_{over} 和 E_{under} 为过配位的能量修正项; E_{val} , E_{pen} 和 E_{coa} 为价角能量项; E_{C2} 为C2矫正项; E_{triple} 为三键矫正项; E_{tors} 和 E_{conj} 为四体作用项; $E_{\text{H-bond}}$ 为氢键相互作用项。

当原子间的距离 r_{ij} 发生改变时,键级随之改变,各能量也相应地发生变化。除此之外,ReaxFF力场还考虑了非键相互作用,如范德华力和库仑力,表达式分别为式(2)和式(3)。

$$E_{\text{vdwaals}} = \text{Tap} D_{ij} \left\{ \exp \left[\alpha_{ij} \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{\text{vdw}}} \right) \right] - 2 \exp \left[\frac{1}{2} \alpha_{ij} \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{\text{vdw}}} \right) \right] \right\} \quad (2)$$

$$E_{\text{coulomb}} = \text{Tap} C \frac{q_i q_j}{[r_{ij}^3 + (1/r_{ij})^3]^3} \quad (3)$$

式中:Tap为Taper函数; r_{ij} 为第*i*原子与第*j*原子间的距离, q_i , q_j 为不同离子所携带的电荷数; r_{vdw} 为范德华力作用长度; D_{ij} , α_{ij} , C 为拟合参数。

采用ReaxFF力场编写Lammps的in文件。分子动力学模拟虽然涉及的元素较少,但力场文件能较好地描述铁元素与其他元素之间的作用力,其中的力场参数从以往的研究工作中获得^[25],后续学者也证明了将反应力场应用到铁氧化物及氢氧化物的热力学或氧化还原反应的可行性^[13,26]。

模拟除了探究氯离子带来的影响外,还探究了锚杆在预应力状态下的微观腐蚀规律。在工程中,常采用张拉的方法对锚杆施加预应力,因此,在此次模拟中也采用同样的方法,以向实际靠拢,即通过拉伸锚杆近似施加预应力。具体的模拟步骤:首先基于模型所模拟的实际情况,采用周期性边界条件,设置x和y方向。如图1所示,通过设置周期性边界,实现模型在xy平面上进行复制,缩小模型的尺寸效应,在z方向采用非周期性边界条件,时间步长设置为0.25 fs。在300 K下随机给予所有原子初速度,初速度的分布满足高斯分布;接着对铁基体进行拉伸,以模拟预应力。沿x方向拉伸,拉伸速度为1%/ps,拉伸应变分别为0、5%、10%和20%;每次拉伸完成后,让整个模型放松,在NVT系综下弛豫5 ps;最后在常温NPT系综下运行25 ps,让整个系统充分进行氧化反应。拉伸长度为0、5%、10%和20%的铁基体分别与水溶液和氯离子溶液组合,共8种工况,如表1所示,各工况在相同条件下进行

氧化反应,完成腐蚀过程,导出所需数据,进行后续分析处理。

表1 锚杆腐蚀的分子动力学模拟工况

Table 1 Molecular dynamics simulation working conditions of bolt corrosion

腐蚀环境	拉伸施加预应力
水溶液	0拉伸应变
	5%拉伸应变
	10%拉伸应变
	20%拉伸应变
氯离子溶液	0拉伸应变
	5%拉伸应变
	10%拉伸应变
	20%拉伸应变

为验证模拟方法的可行性,在正式模拟之前,对铁基体进行拉伸,测得的应力-应变曲线如图2所示,与徐小倩^[27]的模拟结果相似,说明了ReaxFF力场引入的正确性,该力场可以用于锚杆力学性能及腐蚀方面的研究。由图2可知,在应变为0.1 Å/Å时,铁基体应力达到弹性极限,约11.5 GPa,随着应变的增加,应力逐渐下降至5 GPa,然后迅速破坏,破坏应变约为0.205 Å/Å。

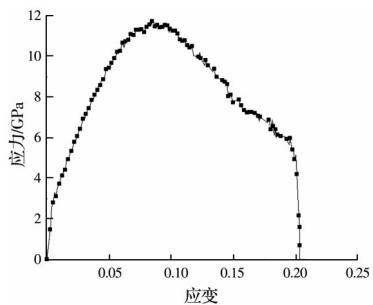


图2 铁基体沿x方向拉伸的应力-应变曲线

Fig. 2 Stress-strain curve of Fe stretched along the x direction

3 模拟结果与讨论

3.1 微观结构分析

径向分布函数(radial distribution function, RDF)的物理意义为目标分子附近(r 较小时)区域密度与系统平均密度的比值,表征原子周围局部结构和反应结构的有序程度。其表达式为

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

式中: dN 为距离原子 r 到 $r+dr$ 薄壳范围内的原子个数; $dN/4\pi r^2$ 为区域的密度; ρ 为系统的平均密度。示意图如图3所示。

当 r 值增大时,径向分布函数趋于1。图4为不同工况下系统氧化反应结束后铁原子与氧气中的氧原子在0.5 nm内的RDF。

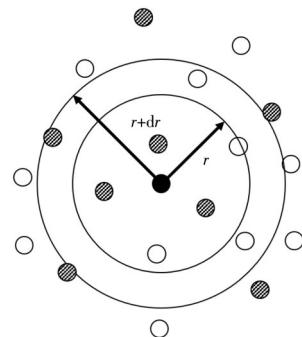


图3 径向分布函数示意图

Fig. 3 Diagram of radial distribution function

对比图4中不同预应力下铁原子与氧原子的位置情况可以发现,其存在相似之处。在0.16 nm位置处可以看到有明显的峰值,表明铁原子与氧原子有着强烈的相互作用,这与铁原子-氧原子的键长有关。随后,在0.31、0.41 nm位置处出现作用强度逐渐减弱的峰值,这是因为铁原子之间的作用力强,铁基体相对稳定,以铁原子为圆心,随着 r 的增大,铁原子-氧原子区域密度的增加速度不如整体密度。此外,从预应力情况可以看出,氯离子溶液的曲线要稍高于水溶液,在20%拉伸应变时尤为明显,说明氯离子的加入促进了铁与氧气的吸引结合,起到一定催化作用,加速了铁的氧化反应。

也存在不同之处,比如不管是在水溶液中还是在氯离子溶液中,随着预应力的增大,峰值的大小并没有出现明显规律;在20%拉伸应变时,水溶液中的铁原子-氧原子径向分布函数下降明显且幅度大,氯离子溶液中的铁原子-氧原子径向分布函数上升明显且幅度较大。这些现象成因复杂,是多种因素耦合影响的结果,具体原因为:预应力越大,铁原子之间间距越大,水溶液携带的氧气更易进入铁基体内部,铁基体的松散也降低了铁原子之间的相互作用,加强了氯离子的促进作用。

3.2 动力学特性分析

均方位移(D_{MS})表征原子在一定时间内偏移其初始位置的情况,是描述分子动力学特性一个不可或缺的参数,其表达式为

$$D_{MS}(t) = \left\langle \left| r_i(t) - r_i(0) \right|^2 \right\rangle \quad (5)$$

式中: D_{MS} 为均方位移; $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 分别为第 i 个原子在 t 时刻的位置和初始时刻的位置,括号表示对组内所有原子平均。

将各模型腐蚀过程中的 D_{MS} 进行对比分析,图5为不同模型中铁原子的均方位移,首先,可以明显地观察到,拉应变的增加使铁原子的 D_{MS} 呈明显阶梯式增长。原因为:预应力的增大使铁原子的相互作用力削弱,铁原子的运动趋势增大,更容易与其他原子相结合。其次,对比相同预应力时水溶液和

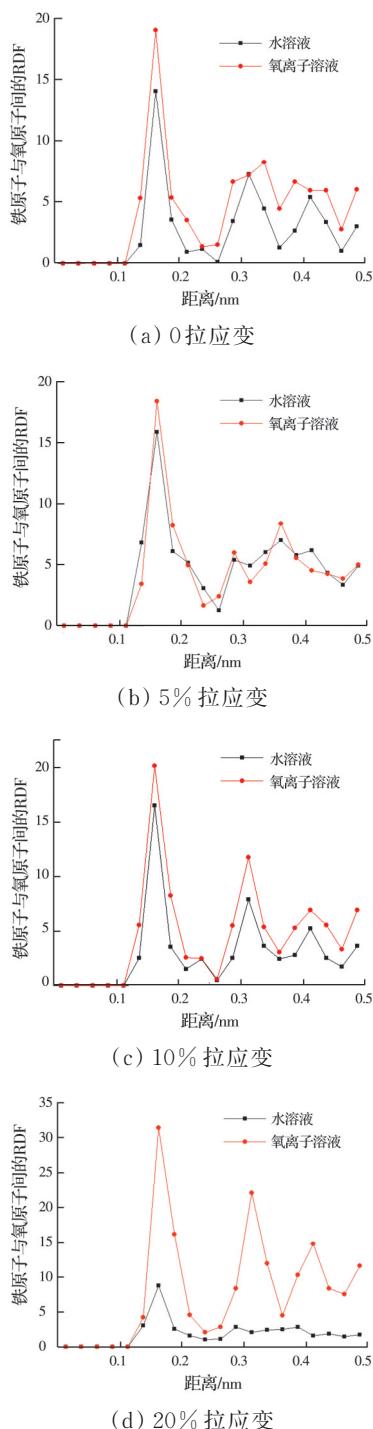


图4 锚杆表面铁原子与氧气中氧原子的径向分布函数

Fig. 4 RDF of iron atoms on bolt surface and oxygen atoms

氯离子溶液中铁原子的 D_{MS} ,在0和5%拉应变下,由于数值相差较小,在图中几乎重合,区别不明显,不利于对比分析;在10%和20%拉应变时,水溶液中铁原子的 D_{MS} 大于氯离子溶液,说明水溶液中的铁原子具有更强的运动能力。导致这一现象的原因可能是氯离子的存在加速了溶液中的氧气进入铁基体内部,促进了铁原子-氧原子键的形成,稳定的链接使铁原子更牢固,在一定程度上弥补了拉应变带来的原子间相互作用力的衰弱。

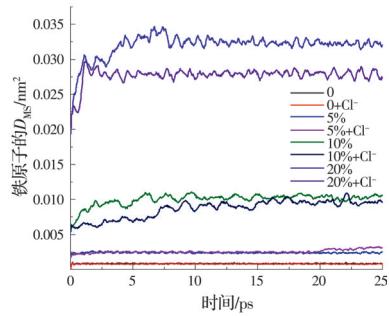


图5 不同模型中铁原子的均方位移

Fig. 5 Mean square displacement of Fe in different models

锚杆拉伸引起原子之间相互作用降低而原子运动趋势增强,其不单表现在铁原子上,氯离子溶液中的氯离子也有相似表现。图6为氯离子的 D_{MS} ,能够看出,拉应变越大,氯离子的均方位移越大。而溶液中的氧原子随之减小,如图7所示,原因是拉应变越大,氧原子更容易与铁原子结合而形成稳定的化学键,降低了运动趋势。

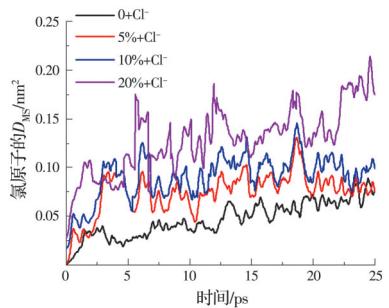


图6 不同模型中氯离子的均方位移

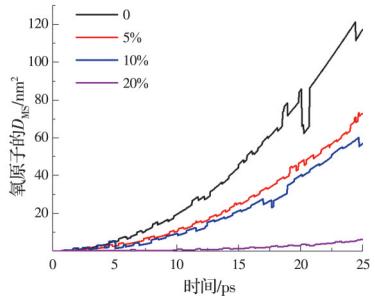
Fig. 6 Mean square displacement of Cl^- in different models

图7 不同模型中氧原子的均方位移

Fig. 7 Mean square displacement of O in different models

3.3 腐蚀性能分析

发生氧化反应的氧原子数以及腐蚀铁基体的面积和深度均能直接反映氧化反应的强弱,在宏观腐蚀试验中也常采用类似方法,对腐蚀完成后的锚杆进行除锈干燥处理,观察腐蚀前后锚杆表面坑蚀,对比腐蚀前后锚杆的质量变化^[28-29]。8组模型在相同条件下氧化25 ps后,系统状态如图8所示。对各模型切片,统计氧气进入铁基体的数量及深度,汇总统计结果见表2。以氯离子溶液中拉伸20%的模型为例,图9展示了切片统计的过程。

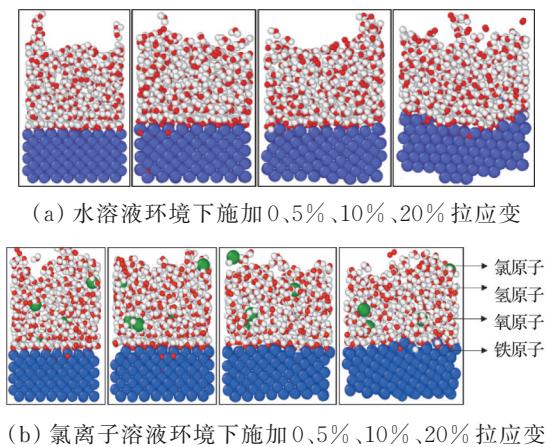


图 8 25 ps 氧化反应后的原子快照

Fig. 8 Atomic snapshot after 25 ps oxidation reaction

表 2 氧气与铁基体发生反应统计

Table 2 Statistics of reactions between oxygen and iron matrix

模拟工况	铁基体吸收氧原子数量	氧原子进入铁基体深度/Å
水溶液+0 拉伸应变	6	1.21
水溶液+5% 拉伸应变	8	1.48
水溶液+10% 拉伸应变	12	2.25
水溶液+20% 拉伸应变	14	3.43
氯离子溶液+0 拉伸应变	12	2.76
氯离子溶液+5% 拉伸应变	16	3.68
氯离子溶液+10% 拉伸应变	16	4.52
氯离子溶液+20% 拉伸应变	20	5.75

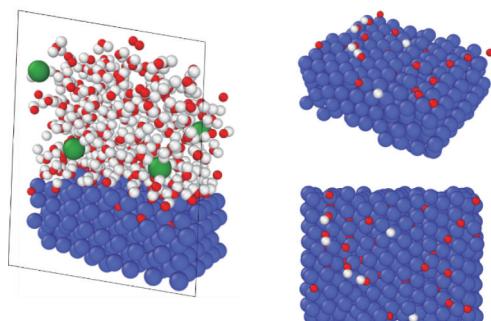


图 9 腐蚀后模型剖面图

Fig. 9 Section view of model after corrosion

图 8(a)为在水溶液腐蚀环境中拉伸 0%、5%、10%、20% 施加预应力的锚杆模型在腐蚀模拟结束后的原子快照,图 8(b)对应为氯离子溶液腐蚀环境。从原子快照中可以看到,无论哪种情况,在氧化反应结束后,铁基体表面会形成一层氧化膜(在图 9 剖面图中可以更明显观察到),氧化膜使铁基体钝化并阻止后续氧原子的进入。

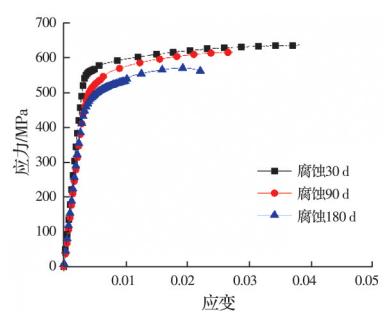
分析表 2 中的数据,在水溶液腐蚀环境中,随着预应力的增加,发生氧化反应的氧原子个数为 6、8、12、14,依次递增;而在相应的预应力下耦合氯离子时,发生氧化反应的氧原子个数变为 12、16、16、20,

同样呈递增趋势,且比水溶液中的反应氧气数量多。综上,随着预应力的增加,铁基体发生氧化腐蚀越明显,表现在宏观上就是锚固结构钝化得越严重;在相同预应力下,氯离子溶液比水溶液腐蚀锚杆的效果更强。所以,预应力和氯离子都对铁的氧化反应有促进作用,在预应力和氯离子的耦合作用下,铁基体会吸收更多氧原子,促进氧原子与铁的结合,加速锚杆的腐蚀钝化。原因是预应力增加了铁原子间的距离,削弱了铁原子间的作用,更容易与氧原子成键,而当氯离子存在时,会增大铁原子-氧原子之间的吸附能,进一步促进铁原子与氧原子成键。此外,表 2 中氧原子进入铁基体的深度可以看作是氧化膜的厚度,与未施加预应力的氧化层厚度相比,施加预应力后生成氧化层的厚度增加,但不明显;当体系中含有氯离子时,氧化层厚度明显增加,预应力越大,与氯离子耦合作用产生的氧化层越厚。

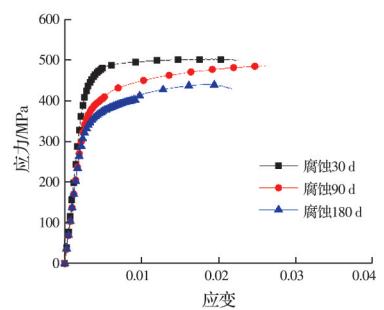
3.4 锚杆腐蚀试验

在腐蚀试验中将普通锚杆和预应力锚杆分别放入配置好的腐蚀溶液(5% NaCl 溶液)中,模拟海水的腐蚀,在养护箱中分别浸泡 30、90、180 d,同时,养护箱中的腐蚀溶液每 30 d 更换一次,保证溶液浓度稳定,每个养护龄期取 3 根锚杆进行强度测试。

对浸泡后的锚杆进行拉拔试验,锚杆的应力-应变曲线如图 10 所示,腐蚀后普通锚杆的极限抗拉强度为 600 MPa 左右,而预应力锚杆的极限抗拉强度



(a) 普通锚杆 + 腐蚀溶液



(b) 预应力锚杆 + 腐蚀溶液

图 10 锚杆腐蚀的应力-应变曲线

Fig. 10 Stress-strain curves of bolt corrosion

为500 MPa左右,对比下降了17%。随着腐蚀龄期的增加,锚杆极限抗拉强度随之降低,对比普通锚杆,预应力锚杆的极限抗拉强度下降更明显。这些变化与微观模拟分析的机理较一致,当工程处于腐蚀环境和应力耦合作用下时,会加快锚杆的腐蚀速度。

由于跨尺度研究存在尺寸效应^[30],且宏、微观分析问题的角度也不相同,难以将宏观试验与微观模拟建立定量关系,只能进行定性分析,故将锚杆腐蚀的宏观表现特征与微观机理建立联系。

4 结论

采用分子动力学方法,从分子水平模拟研究锚杆表面在预应力及氯离子溶液耦合环境下的氧化腐蚀过程,分析模拟过程中模型的结构变化、所含原子的动力学特性以及锚杆在不同预应力及氯离子腐蚀环境中的腐蚀特性。主要结论如下:

1)铁原子-氧原子在腐蚀过程中有强烈的相互作用,且在氯离子溶液环境中,氯离子会增大铁原子-氧原子的作用强度,促进铁与氧气的结合。

2)预应力削弱了锚杆中铁原子间的相互作用,使铁原子的运动趋势增大,更容易与其他原子结合;溶液中的氯离子促进了铁原子-氧原子键的形成,稳定的链接使铁原子更牢固,在一定程度上弥补了预应力造成的铁原子间相互作用的衰弱。

3)氯离子的均方位移随着预应力增加而增大,在反应中更活跃;氧气中的氧原子因更容易与铁原子形成稳定化学键,其均方位移随应变的增加而减小。

4)预应力和氯离子对铁的氧化反应均起到促进作用,能够加速锚杆的腐蚀钝化,与宏观试验所得腐蚀规律较一致;氧化反应后表面会形成一层氧化膜,在氯离子溶液环境以及高预应力下,氧化层更厚。

参考文献

- [1] LI P F, CHEN Y, HUANG J L, et al. Design principles of prestressed anchors for tunnels considering bearing arch effect [J]. Computers and Geotechnics, 2023, 156: 105307.
- [2] SHAN R L, LI M Z, LIU W J, et al. Numerical simulation study on support design of deep roadway [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 571(1): 012009.
- [3] 于凤海,赵同彬,胡善超,等.大松动圈围岩锚网索联合支护参数确定方法探讨[J].岩土力学,2016,37(7): 2021-2027.
- YU F H, ZHAO T B, HU S C, et al. Discussion on de-
- termination method of anchor-net-cable coupling support parameters of surrounding rock in a large broken zone [J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, 37(7): 2021-2027. (in Chinese)
- [4] YU Y X, XIE Z X, CHEN B P. Space-time evolution laws of zonal disintegration in deep underground caves based on coordination deformation between the bolt body and surrounding rock [J]. Advances in Civil Engineering, 2021, 2021: 1-14.
- [5] 程良奎,张培文,王帆.岩土锚固工程的若干力学概念问题[J].岩石力学与工程学报,2015,34(4): 668-682. CHENG L K, ZHANG P W, WANG F. Several mechanical concepts for anchored structures in rock and soil [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, 34(4): 668-682. (in Chinese)
- [6] 侯保荣,张盾,王鹏.海洋腐蚀防护的现状与未来[J].中国科学院院刊,2016,31(12): 1326-1331. HOU B R, ZHANG D, WANG P. Marine corrosion and protection: Current status and prospect [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2016, 31(12): 1326-1331. (in Chinese)
- [7] UDDIN M K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 438-462.
- [8] ZHANG L H, LU X C, LIU X D, et al. Hydration and mobility of interlayer ions of (Na_x, Ca_y) -montmorillonite: A molecular dynamics study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(51): 29811-29821.
- [9] 宋华苗,金祖权,王攀,等.水环境下掺铝硅质基体树脂粘结界面性能演化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)
- [10] 何满潮,韩宗芳,杨华.不同温度下高岭石变形及破坏机理的分子动力学模拟[J].矿业科学学报,2019,4(1): 8-16. HE M C, HAN Z F, YANG H. Molecular dynamics simulation of deformation and failure mechanism of kaolinite at different temperatures [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2019, 4(1): 8-16. (in Chinese)
- [11] MA Z Y, RANJITH P G. Review of application of molecular dynamics simulations in geological sequestration of carbon dioxide [J]. Fuel, 2019, 255: 115644.
- [12] PENG Y, TIMMS W. Hydrogeochemical modelling of corrosive environment contributing to premature failure of anchor bolts in underground coal mines [J]. Journal of Central South University, 2020, 27(5): 1599-1610.
- [13] DORMOHAMMADI H, PANG Q, MURKUTE P, et al. Investigation of chloride-induced depassivation of iron in alkaline media by reactive force field molecular

- dynamics [J]. NPJ Materials Degradation, 2019, 3: 19.
- [14] 巩位, 乔宏霞, 王鹏辉, 等. 氯氧镁水泥混凝土中钢筋的腐蚀与防护试验研究 [J]. 土木建筑与环境工程, 2017, 39(2): 84-91.
- GONG W, QIAO H X, WANG P H, et al. Experimental analysis of corrosion and protection for steel bar in magnesium oxychloride cement concrete [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2017, 39(2): 84-91. (in Chinese)
- [15] 夏宁, 任青文. 混凝土中钢筋不均匀锈胀的数值模拟及锈蚀产物量的预测 [J]. 水利学报, 2006, 37(1): 70-74.
- XIA N, REN Q W. Numerical simulation of cover layer cracking due to expansion of non-uniform corrosion of reinforcement bar and prediction of corrosion products [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2006, 37(1): 70-74. (in Chinese)
- [16] DIAMANTI M V, PÉREZ ROSALES E A, RAFAINI G, et al. Molecular modelling and electrochemical evaluation of organic inhibitors in concrete [J]. Corrosion Science, 2015, 100: 231-241.
- [17] 徐亦冬, 陈坚, 方建柯, 等. 钢筋锈蚀产物纳米压痕的分子动力学模拟 [J]. 建筑材料学报, 2020, 23(6): 1410-1415.
- XU Y D, CHEN J, FANG J K, et al. Molecular dynamics simulation of nanoindentation behavior of reinforcement corrosion products [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(6): 1410-1415. (in Chinese)
- [18] POURSAEE A, HANSSON C M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(7): 1127-1133.
- [19] GHODS P, ISGOR O B, MCRAE G A, et al. Electrochemical investigation of chloride-induced depassivation of black steel rebar under simulated service conditions [J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1649-1659.
- [20] GUNAY H B, ISGOR O B, GHODS P. Kinetics of passivation and chloride-induced depassivation of iron in simulated concrete pore solutions using electrochemical quartz crystal nanobalance [J]. Corrosion, 2015, 71(5): 615-627.
- [21] WANG G L, ZHAO Z Y, ZHAI P F, et al. First-principle study of co-adsorption behavior of H_2O and O_2 on δ -Pu (100) surface [J]. Coatings, 2021, 11(9): 1098.
- [22] 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.
- [23] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41): 9396 - 9409.
- [24] NISHINO H, KANAMORI K, OKADA K, et al. Fracture behavior of an alumina/epoxy resin interface and effect of water molecules by using molecular dynamics with reaction force field (ReaxFF) [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2022, 119: 103251.
- [25] ARYANPOUR M, VAN DUIN A C T, KUBICKI J D. Development of a reactive force field for iron-oxyhydroxide systems [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(21): 6298-6307.
- [26] 郑颖颖. 环境-荷载耦合作用下钢筋混凝土锈裂行为的多尺度分析 [D]. 重庆: 重庆交通大学, 2016: 44-46.
- ZHENG Y Y. Multi-scale analysis of rust cracking behavior of reinforced concrete under environment-load coupling [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2016: 44-46. (in Chinese)
- [27] 徐小倩. 基于分子动力学理论钢筋钝化膜力学性能及界面特性研究 [D]. 山东青岛: 青岛理工大学, 2019: 15-17.
- XU X Q. Study on mechanical properties and interface characteristics of reinforcement passivation film based on molecular dynamics theory [D]. Qingdao, Shandong: Qingdao Tehcnology University, 2019: 15-17. (in Chinese)
- [28] 李聪, 朱杰兵, 汪斌, 等. 腐蚀环境下预应力锚筋的耐久性试验研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2015, 34(增刊1): 3356-3364.
- LI C, ZHU J B, WANG B, et al. Durability test study of prestressed anchor bar in corrosion environment [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, 34(Sup 1): 3356-3364. (in Chinese)
- [29] 朱杰兵, 李聪, 刘智俊, 等. 腐蚀环境下预应力锚筋损伤试验研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2017, 36(7): 1579-1587.
- ZHU J B, LI C, LIU Z J, et al. Damage tests of prestressed anchor bars in corrosion environment [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2017, 36(7): 1579-1587. (in Chinese)
- [30] 郝志斌, 左宇军, 刘稿, 等. 无约束径向载荷下不规则砂岩强度的颗粒尺寸效应研究 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(11): 4449-4462.
- HAO Z B, ZUO Y J, LIU G, et al. Study on particle size effect of irregular sandstone strength under unconstrained radial load [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(11): 4449-4462. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)