

基于分子动力学模拟的钢筋阻锈剂研究进展

李伟华^{1,2,3}, 陈铎文¹, 付泉铭¹, 陈记豪¹, 郑海兵^{2,3}, 陈爱玖¹

(1. 华北水利水电大学土木与交通学院, 郑州 450045; 2. 河南省科学院化学研究所, 郑州 450046;

3. 河南省科学院, 郑州 450046)

摘 要: 钢筋阻锈剂因施工方便、经济有效等优势成为人们控制钢筋腐蚀, 延长钢筋混凝土结构使用寿命的主要手段之一。深入研究阻锈剂作用机理, 开发新型腐蚀防护材料对于钢筋混凝土结构耐久性提升和节约资源具有重要的实际意义。随着计算机技术不断进步, 分子动力学模拟在阻锈剂研究中被广泛应用, 可以从原子层面阐述阻锈剂作用机理, 实现材料调控和试验设计。本综述概述了分子动力学模拟基本原理、常用公式和应用流程, 重点综述了近年来分子动力学模拟在钢筋阻锈剂机理研究和性能筛选中的应用研究现状。最后, 对分子动力学模拟在钢筋阻锈剂中的研究及应用进行展望, 以期模拟技术在钢筋阻锈剂发展进步中提供理论支撑。

关键词: 分子动力学模拟; 钢筋混凝土; 钢筋阻锈剂; 阻锈机理

中图分类号: TB304 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)01-0225-16

网络出版时间: 2024-11-06



钢筋腐蚀问题是引起混凝土结构耐久性不足的主要原因之一^[1-3]。严重的钢筋腐蚀会导致钢筋力学强度损失、混凝土开裂剥落, 最终导致结构劣化失效, 造成严重的安全问题和巨大的经济损失^[4-6]。治理钢筋腐蚀问题, 对于保障钢筋混凝土结构长寿命安全服役具有重要的实际意义。添加钢筋阻锈剂因施工简便、经济有效等优势, 几十年来一直是用于减缓钢筋腐蚀的主要措施之一^[7-12]。长期以来, 有关钢筋阻锈剂的研究大多数是通过试件试验进行, 依靠模拟实际环境条件, 借助宏观和微观测试手段, 观察金属材料表面形貌、物质组成、腐蚀情况演变等, 研究阻锈剂作用效果及作用机理。但腐蚀试验周期长、成本高的问题日益凸显, 且随着绿色有机阻锈剂的不断发展, 越来越多的研究者使用如氨基酸^[13]、药物^[14-15]、植物提取物^[16-17]、绿色合成物^[18-20]等作为阻锈剂, 其组成成分复杂, 作用机理繁琐, 筛选有效成分困难。

分子动力学(Molecular Dynamic, MD)模拟是以经典力学、量子力学、统计力学为基础, 通过分析

系统中各粒子的受力情况, 利用计算机数值求解系统中各粒子在某时刻的位置和速度, 以确定粒子的运动状态, 进而模拟分子体系结构、性质和相互作用。阻锈剂按化学组成可简单分为无机阻锈剂和有机阻锈剂 2 大类^[21], 而有别于无机阻锈剂主要依靠化学反应阻碍腐蚀行为进行, 大量研究显示有机阻锈剂抑制作用主要取决于有机分子的结构、官能团、电子密度、电子轨道特性等表现出的物理化学性质, 通常表现为物理/化学吸附膜^[22]。研究者可以利用分子动力学模拟有机分子与金属表面的相互作用, 快速的从原子层面评估有机阻锈分子的阻锈机理、阻锈效率等, 结合微观形貌观察与物质组成测试等方法能更全面、准确的阐明阻锈剂阻锈效果及作用机制。分子动力学模拟有效解决了实际试验周期长、成本高的问题, 现已成为研究钢筋阻锈剂的重要方法之一, 且具有显著的优势与广泛的应用前景。

目前已有诸多国内外学者利用分子动力学对阻锈剂的合成、优选及作用机理进行预测模拟研究^[23-27],

收稿日期: 2024-06-25。 修订日期: 2024-08-20。

基金项目: 国家自然科学基金(52271355, 52308247); 河南省科技研发计划联合基金(225200810081); 河南省科学院启动经费项目(232018001, 231818019)。

第一作者: 李伟华(1971—), 女, 博士, 教授。

通信作者: 郑海兵(1988—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-06-25. Revised date: 2024-08-20.

First author: LI Weihua (1971—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: liweihua1928@163.com

Correspondent author: ZHENG Haibing (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhenghaibing.ln@163.com

大量的研究表明, MD 模拟是一种很有前途的获取系统分子水平信息的方法。因此, 本文围绕分子动力学模拟在钢筋阻锈剂研究中的应用现状, 对分子动力学理论及其在阻锈剂作用机制研究、阻锈剂分子合成及优选等方面应用研究进行系统梳理和总结, 并对阻锈剂分子动力学模拟研究进行展望, 以期对分子动力学模拟在钢筋阻锈剂领域研究的进一步发展提供理论基础和方向指引。

1 分子动力学模拟简介

1.1 理论基础及常用公式

分子动力学的理论基础是牛顿第二定律。从原子间相互作用势函数出发, 通过解牛顿运动方程, 可以确定原子位置、速度及加速度, 公式为^[28–30]:

$$a_i = \frac{F_i}{m_i} = \frac{dr_i^2}{dt^2} \quad (1)$$

$$F_i = -\nabla_i U \quad (2)$$

其中: t 为时间; a_i 为原子 i 的加速度; F_i 和 m_i 分别为原子 i 的作用力和质量; r 为原子 i 的位置矢量; U 为系统总势能, 即系统作用于原子 i 的力为势能相对于原子位置的负梯度。确定原子位置及速度的关键是确定原子间作用力, 也就是确定原子间作用势, 这也是分子动力学模拟中计算量最大的一步, 通常占模拟时间的 95%^[29], 因为力的计算对获得可靠、准确的仿真结果至关重要。选取合适的势函数描述物质体系^[31], 再使用适当方法求解牛顿运动方程计算每个原子的加速度, 预测各个原子在一定时间后的新位置^[28], 即可得到原子运动轨迹, 进而分析分子运动状态。

在阻锈剂研究中, 为确定阻锈剂分子吸附稳定性, 可当系统模拟达到平衡时, 计算阻锈剂分子与钢筋表面的结合能(E_b), 结合能越大表示分子与表面结合性越好, 为阻锈性能判定和阻锈剂筛选提供帮助。结合能与相互作用能(E_a)计算公式为^[24, 32–34]:

当体系中仅含有阻锈剂分子和金属基体:

$$E_a = E_t - (E_s + E_i) \quad (3)$$

当体系中存在其他溶剂分子, 如模拟水溶液环境:

$$E_a = E_t - (E_{ss} + E_i) \quad (4)$$

或考虑溶剂化模型:

$$E_a = E_t - (E_{ss} + E_{is}) + E_{so} \quad (5)$$

$$E_b = -E_a \quad (6)$$

其中: E_t 为系统总能量; E_s 为洁净表面的能量; E_i 为阻锈剂分子的能量。 E_{ss} 为金属表面和溶剂分子的

能量; E_{is} 为阻锈剂分子和溶剂分子的能量; E_{so} 为溶剂分子本身的能量。

扩散系数(Diffusion coefficient, D)可定量描述腐蚀物粒子在阻锈剂膜中的扩散能力。扩散系数越小, 说明粒子的扩散迁移能力越弱, 阻锈剂膜的阻碍越强, 阻锈性能越好; 反之, 则越差。扩散系数计算公式为^[35]:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_i^n \langle |R_i(t) - R_i(t_0)|^2 \rangle \quad (7)$$

其中: $R_i(t_0)$ 和 $R_i(t)$ 分别为第 i 个分子或粒子在初始时刻和 t 时刻的位置; n 为分子或粒子的总数; $\langle |R_i(t) - R_i(t_0)|^2 \rangle$ 为均方位移 (Mean Square Displacement, MSD)。

自由体积分数(Fractional Free Volume, V_{FF})可进一步评估阻锈剂膜的阻锈效率, V_{FF} 越小表明膜中的空腔越小越少, 膜层更致密, 更不利于侵蚀介质的扩散, 计算公式为^[36]:

$$V_{FF}(\%) = \frac{V_f}{V_f + V_o} \times 100\% \quad (8)$$

其中: V_f 和 V_o 分别表示阻锈剂膜中的自由体积和占据体积。

径向分布函数(Radial Distribution Function, RDF)定义为在粒子 A 周围 $r+dr$ 范围内发现粒子 B 的概率。物理意义是目标分子附近(r 较小时)的区域密度与系统平均密度的比值, 表征原子周围的局部结构和反应结构的有序程度^[37]。由此可描述原子间键长, 当键长为 1.0~3.5 Å 时为化学吸附, 大于 3.5 Å 时为物理吸附^[38–39], 有助于人们判断分子主要吸附类型和吸附位点。在数学上一般用 $g_{AB}(r)$ 表示, 公式为^[40–41]:

$$g_{AB}(r) = \frac{1}{(\rho_B)_1} \times \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} \quad (9)$$

其中: r 为每个原子对之间的距离; N 为原子数; $(\rho_B)_1$ 为粒子 B 在粒子 A 周围所有壳层上的密度平均值。

1.2 力场

力场是 MD 模拟的重要组成部分, 它是指用于描述粒子系统的势能函数及其参数集, 力场具备 3 大要素: 力场的原子类型、力场的能量表达及力场参数^[42]。

力场的原子类型是用于识别和标记不同原子或元素信息(如原子质量、电荷化学环境等)的要素。不同力场定义的原子类型各不相同, 模拟时应根据所研究原子或分子类型选择合适力场。

力场的能量表达即用一定的函数表示不同原子

间的相互作用,也是力场的主要组成部分。力场能量表达即势函数主要包括 2 部分:键作用和非键作用^[43]。势函数种类很多,不同力场使用的势函数及计算方法也是不尽相同,一般包含的能量项越多,计算越精确,计算量越大。如早期的仅考虑两体相互作用的 Lennard-Jones (LJ)势、Morse 势等两体势能量项数少,而发展至今更加精确的考虑多体相互作用的多体势,如修正嵌入原子法(Modified Embedded Atom Method, MEAM)势函数、反应力场(Reaction Force Field, ReaxFF)势函数等含有更多的能量项,因为需要考虑更多体势相互的作用。上述势函数的简单表达如下:

Lennard-Jones 势^[44]:

$$U(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (10)$$

其中: r 为 2 个原子间的距离; σ 为两原子间不存在相互作用的距离; ϵ 为势阱深度。该函数可简单描述原子间的吸引和排斥作用。

Morse 势^[45]:

$$U(r) = D_0 [e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}] \quad (11)$$

其中: D_0 为分子解离能; r_0 为原子间势能最小时的距离; r 为两原子中心距; a 为与原子性质相关的常数。该函数不仅描述了相互作用,并且能很好地近似实际分子的振动能级。

MEAM 势^[46]:

$$U_{\text{system}} = \sum_i \left[E(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \right] \quad (12)$$

其中: i 和 j 表示两原子; E 为嵌入能函数; ρ_i 为原子 i 处的背景电子密度; $\phi(r_{ij})$ 为相距 r_{ij} 的两原子间的对势。该函数在两体势的基础上还考虑了核外电子作用和体系中每个原子间的相互作用。

ReaxFF 势^[47]:

$$U_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{Specific}} \quad (13)$$

其中: E_{bond} 为键能项; E_{over} 为过配位的能量矫正项; E_{under} 为欠配位的能量矫正项; E_{angle} 和 E_{tors} 分别为键角能和扭转角能; E_{vdWaals} 和 E_{Coulomb} 是非键作用的范德华能和 Coulomb 能; E_{Specific} 表示系统中特有的项,除非需要关注特定系统(如孤对电子、共轭、氢键)的性质,否则一般不包括。该函数同时考虑了键合和非键合的能量,更加精确,并能满足描述化学反应、化学键断裂和形成的需要。

力场参数为势函数公式中所需的参数,如力参

数、键长、键角、原子碰撞直径等。其主要来源于试验数据和精确的量子化学(Quantum Chemistry, QC)计算。

在应用 MD 方法时,需要特别重点考虑力场的选择,选择合适的力场类型可以提高计算结果的准确性。如常用于模拟生物分子的 GROMOS (Groningen MOlecular Simulation)力场^[48];适用于蛋白质、多肽、有机溶剂等液体体系的 OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations-All Atom)力场^[49];适用面广,包括有机无机小分子、生物大分子、聚合物的 CVFF (Consistent Valence Force Field)力场^[23];常用于聚合物和有机材料的 PCFF (Polymer Consistent Force Field)力场^[50];设计用于研究化学反应的 ReaxFF 力场^[51]等。其中在无机和有机分子体系中具有良好适用性的 COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies)力场被广泛应用于有机阻锈剂的研究。

COMPASS 力场是第一个从头算(ab initio)力场,能够准确地同时预测各种分子和聚合物的性质,包括气相性质(结构、构象、振动等)和凝聚相性质(状态方程、内聚能等)。该力场是由 Sun 依据 CFF (Consistent Force Field)力场进行参数化和依据实际实验数据经验优化得来^[52],现广泛应用于包括大部分常见的有机分子、金属、金属离子和聚合物共价分子的研究,所以很适用于阻锈剂模拟研究。后续不断更新、扩展,将 COMPASS 力场与现有量子力学计算相结合,采用平衡结构和振动频率的比较来推导新的价参数,解决原 COMPASS 力场中的一些与实际试验结果的不一致性,开发出适用于包括离子液体等更多药物分子和化合物的 COMPASS II 力场^[53]。如今通过对参数和计算方法的进一步优化和改性,已开发出 COMPASS III 力场^[54]。

1.3 系综

在一定的宏观条件下,大量性质和结构完全相同的、处于各种运动状态的、各自独立的系统的集合称为统计系综,简称系综。为了准确反映实际的物理过程,分子动力学模拟总是在一定的系综下进行^[55],常用的系综包括正则系综(NVT)、微正则系综(NVE)、等温等压系综(NPT)、等温等焓系综(NPH)和巨正则系综(VTμ)。

系统的一切统计特性基本都是以系综为起点推导得到。实际应用时要注意选择适当的系综,在钢筋阻锈剂研究中常用 NPT 系综确定体系平衡状态

时分子构型, NVT 系综研究阻锈剂吸附构型、分子在表面的吸附能和分子扩散行为。

1.4 时间步长

MD 仿真是通过给定系统的初始状态, 积分牛顿方程来计算系统不同时间下的状态(速度和位置)。积分计算时的任何参数错误都会产生偏差结果和计算误差。时间步长是定义模拟中原子或分子移动和计算频率的关键参数。因此为获得可靠的结果, 选择合适的时间步长至关重要。由于 MD 模拟中、积分计算的是带有化学键原子系统的运动, 因此时间步长的尺度应与化学键的最快振动频率的尺度相匹配, 该频率在几分之一飞秒(fs)的量级^[56]。一般时间步长越大, 可以模拟越久的时间跨度, 计算效率越高, 但过大的时间步长会引起总能量随时间迅速增加, 导致原子碰撞, 使模型崩溃^[57]。而较小的时间步长会造成不必要的计算, 延长计算时间。因此, 时间步长应设置为最优值, 至少低于系统最高频率的 10 倍^[56]。在阻锈剂模拟研究中, 理想的时间步长一般为 1~2 fs^[58]。

1.5 边界条件

在 MD 模拟中, 由于每个原子的位置、速度和力在每一个时间步长都需要重新计算, 因此计算大量分子(>10 000)所需的计算时间是很大的。为了减少计算成本, 研究者们常在一个封闭的模拟盒子中构建一个更小的系统进行模拟。但是由于边界效应, 作用在盒“壁”附近的原子和盒子中部原子上的力有很大不同。为了避免任意的边界效应, 在模拟阻锈剂在金属表面的吸附时, 通常采用周期边界条

件(Periodic Boundary Condition, PBC)^[59]。该边界条件是在盒边界外“镜像”出新模拟盒, 新盒中原子与原始盒中原子数量, 位置和动量相同, 从而消除边界效应, 使其模拟具有周期性特征的无限大系统。

1.6 阻锈剂模拟研究基本流程

在研究钢筋阻锈剂时, 首先常使用 QC 计算对阻锈剂分子进行建模和结构优化, 得到最稳定分子结构, 为 MD 模拟提供相应参数, 使模拟结果更准确。当需要模拟阻锈剂分子在钢筋表面的吸附, 构建合适的吸附表面也必不可少。一般使用 Fe 及其氧化物模拟钢筋表面, 在模型建立时应选择晶体结构米勒指数最低的稳定表面。

模型构建完后需设计必要参数, 如力场、模拟盒子大小、温度、时间步长等。研究表明模拟温度的改变会对模拟结果产生巨大的影响^[60], 根据研究需求确定合适的稳定温度也很重要, 如模拟室温常使用 298 K。模拟时间也存在较大可变性, 范围从 30~2000 ps 不等^[61], 一般是根据模型系统达到稳定时停止模拟, 实际模拟中也需考虑计算成本与精度间的平衡。

随后指定系统中各粒子初始位置和速度开始模拟。为提高计算效率, 作为基底的 Fe 原子一般都会被冻结。首先对体系进行能量最小化以消除不合理的原子接触, 而后对体系升温至所需温度, 并在一定系综下平衡体系, 达到平衡后方可长时间模拟采集样本并进行分析, 得到 MD 模拟结果。MD 模拟基本流程如图 1 所示。

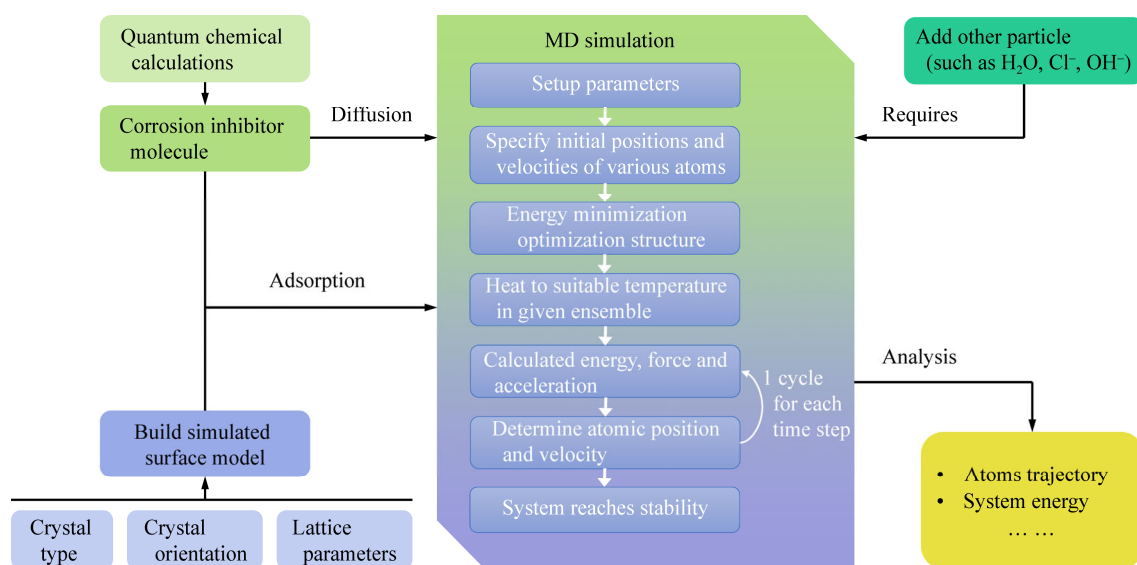


图 1 分子动力学模拟研究钢筋阻锈剂的基本流程

Fig. 1 Basic process of molecular dynamics simulation

2 分子动力学模拟在阻锈剂研究中的应用

2.1 阻锈机理研究

阻锈机理的传统研究方法有失重法^[62]、电化学方法^[63-64]、表面微观分析技术^[64-66]等。而随着阻锈剂的发展,低毒或无毒、无污染的绿色有机阻锈剂受到更多研究者的青睐^[65, 67-68],但因有机物种类繁多,作用机制相对于无机阻锈剂更为复杂,传统研究方法很难直观、快速、准确的认识到大部分有机阻锈剂作用机理。许多研究者报道,有机阻锈剂阻锈机制通常为在钢筋表面形成物理或化学吸附膜,吸附行为主要取决于阻锈分子自身物理化学性质,这些性质与其官能团、空间结构、电子轨道特性等

有关,并提出相关计算模型。借助量子化学计算和分子动力学模拟能计算阻锈分子与钢筋表面吸附能、模拟最稳定吸附构型、判断分子与表面吸附位点和类型、分析分子扩散性等,以此更好的解释阻锈机理。

2.1.1 阻锈剂分子吸附作用及构型 为简化运算,大多数研究者通常采用真空或加入部分水分子和混凝土微溶液主要离子来模拟混凝土内部溶液环境,Fe 原子及氧化物团模拟钢筋表面,以单分子在 Fe 原子或其氧化物表面吸附构型及结合能等分析阻锈机理及性能。模拟混凝土环境的主要粒子有 H_2O 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 OH^- 、 Cl^- ,模拟钢筋的常用表面主要有 Fe、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 (如图 2 所示)。

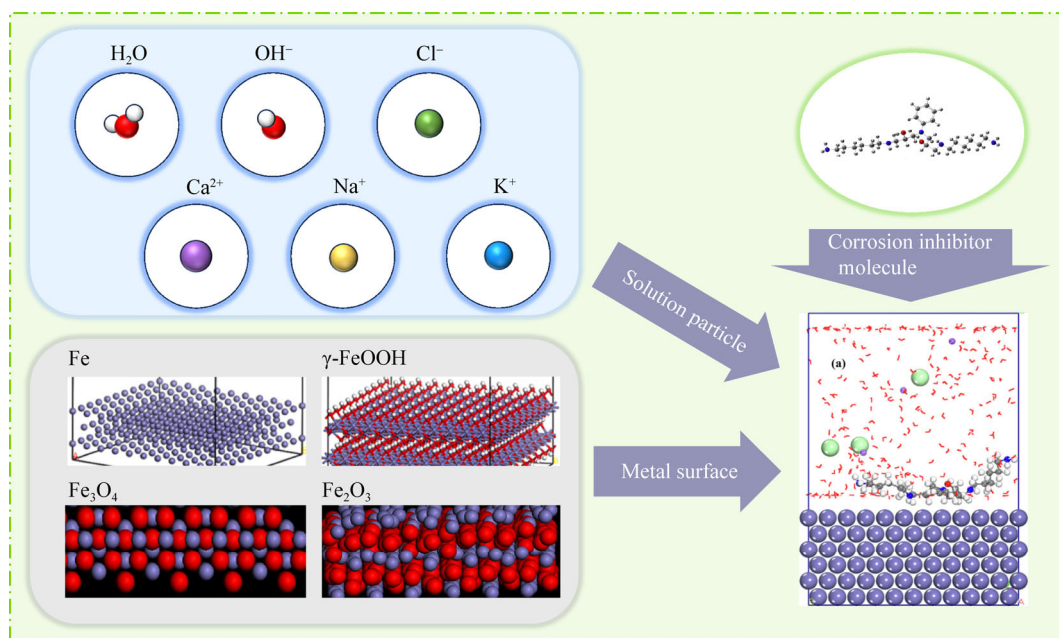


图 2 阻锈剂研究中的常用模型^[54, 69-70]

Fig. 2 Common models in research on corrosion inhibitors^[54, 69-70]

Fe 是目前分子动力学模拟中最常用的基底表面,而大量研究者采用 Fe(110)模拟 Fe 表面的晶体取向,因为它具有最大的面积和最强的热力学稳定性^[39, 71-72]。Zhang 等^[73]为研究 2-(4-吡啶基)-苯并咪唑对碳钢的阻锈性能,采用 Fe(110)作为基底平面,平面上方构建厚度为 30 Å 的真空板。然后将量子化学计算构件优化后的阻锈剂分子置于 Fe(110)表面建立腐蚀系统,最后使用 COMPASS 力场,温度 298 K, NVT 系综下模拟阻锈分子在 Fe(110)表面上的行为。当系统温度和能量达到平衡时根据结合能方程可得到 Fe(110)表面与阻锈分子间的相互作用,并得到最

佳吸附构型。结果显示阻锈分子依靠 N 原子平坦吸附在 Fe 表面,且具有更多 N 原子的 2-(4-吡啶基)-苯并咪唑较苯并咪唑和吡啶具有更大的表面结合能,理论具有更高的阻锈效率,与实际试验结果一致,表明 MD 模拟可以从分子构型和能量角度解释阻锈机理。Xiong 等^[74]分别使用 Fe(110)、Fe(001)、Fe(111)模拟基底钢筋,计算 2 种咪唑衍生物(SMIF 和 SMID)与 3 种基底的相互作用能。结果显示,SMIF 与 Fe 表面结合能大于 SMID,表明 SMIF 阻锈效率更高,与电化学测试和失重试验结果一致。值得注意的是阻锈分子与 Fe(110)表面结合能大于与 Fe(001)

和 Fe(111)表面的结合能, 且 SMID 与 Fe(111)的结合能大于 SMIF, 与实际试验结果不同, 表明在模拟时使用 Fe(110)作为基底具有更高的准确性。

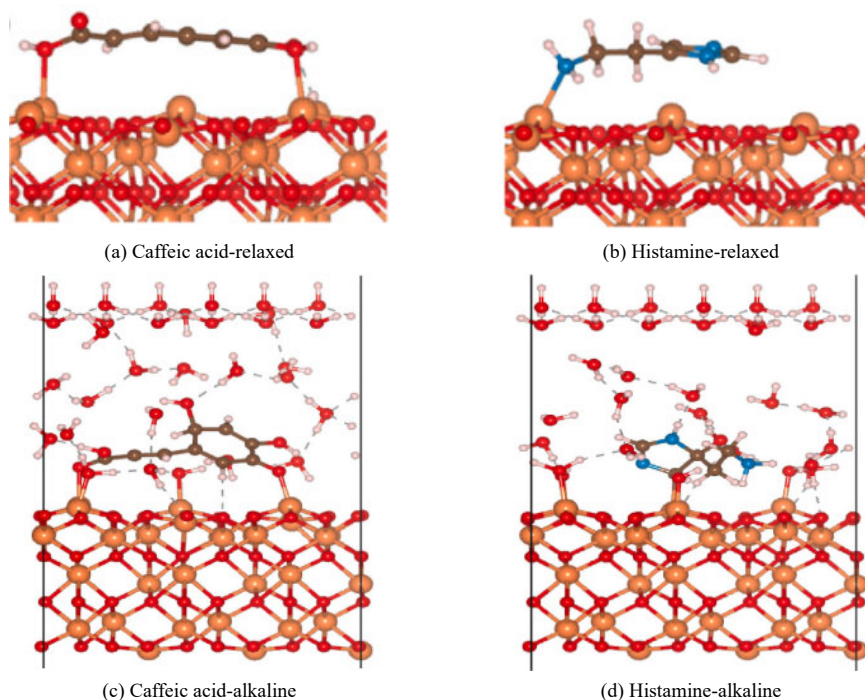
在实际混凝土强碱环境中, 钢筋表面会形成由铁的氧化物和氢氧化物构成的致密钝化膜^[75–76]。因此, 为了更准确的模拟混凝土环境下阻锈剂在钢筋表面的吸附, 也有许多研究者使用 Fe₂O₃、Fe₃O₄、 γ -FeOOH 等作为基底模拟钝化后的钢筋表面, 以模拟阻锈剂在混凝土内钝化钢筋上的吸附行为。Feng 等^[70]对比了晶格失配度最小的 Fe(100)、Fe₂O₃(110)、Fe₃O₄(100)钢筋表面, 采用 COMPASS 力场和 NVT 系综计算真空环境下阻锈剂分子在表面吸附行为。模拟结果显示, 阻锈剂分子以几乎平行的方式吸附在 3 种平面上, 具有较强的相互作用, 且吸附稳定性按 Fe>Fe₃O₄>Fe₂O₃ 顺序降低。Li 等^[54]为研究苍耳提取物对钢筋的阻锈机理, 构建了 Fe(110)和 γ -FeOOH(010)表面作为基底, 研究提取物中 6 种主要有机组分在其表面的吸附作用。计算结果表明阻锈剂分子在 2 种表面均有较强的相互作用, 且阻锈剂分子与 Fe(110)表面结合能更高。表明阻锈剂在不同基底平面上吸附稳定性不同, 应根据研究环境选取合适的基底表面才能输出更准确的模拟结果。

然而仅使用真空环境模拟阻锈剂分子在金属表面的吸附行为并不严谨, 因为在实际情况下, 阻锈剂是以水相形式存在于溶液中。此外, 环境对阻锈剂的吸附行为具有很大影响, 有研究表明, 与被溶剂分子包围的阻锈剂相比, 真空下阻锈剂分子与金属表面的相互作用更强^[77]。因此, 为使模拟结果更接近实际情况, 大部分研究应在有水分子和离子存在的情况下进行。如为模拟混凝土碱性环境及溶液复杂离子状态, 许多学者会在溶液环境中加入水分子和不同离子, 如 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、OH⁻、Cl⁻等, 以求更真实的模拟实际混凝土微环境下阻锈剂的作用。Wang 等^[78]为研究混凝土环境下羟基咪唑离子液体(Hydroxyl-functional imidazole ionic liquid, HAIB)在钢筋表面的吸附行为, 以 Fe(110)为基底, 上方建立多个水分子和 1 个阻锈分子构成模拟溶液环境, 在 COMPASS 力场和 NVT 系综下模拟 2000 ps, 以获得稳定的系统和原子轨迹分析。稳定后结果表明, 阻锈剂平行吸附在 Fe(110)表面, 形成理想的平面, 且 HAIB 形成的保护膜阻挡了水分子靠近 Fe 表面, 展现出疏水性, 表明阻锈剂是通过在钢筋表面吸附形成疏水膜层达到防腐目的, 这与扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电

子能谱(XPS)测试分析结果一致。Naderi 等^[79]使用 MD 模拟研究了甘草提取物中 2 种主要成分(甘草酮、异甘草素)在中性环境和碱性环境下与 Fe₂O₃(431)表面的相互作用, 以此探究甘草提取物作为钢筋混凝土结构阻锈剂的作用机理。模拟中性环境的模型由 24 个水分子组成, 碱性环境则使用 5 个 OH⁻ 替换水分子组成, 随后放入 1 个阻锈剂分子, 在 NVT 系综下进行从头算分子动力学模拟。结果显示, 在中性环境和碱性环境下分子吸附构型不同, 水分子和 OH⁻ 均可与阻锈剂分子和 Fe 原子形成氢键(共价键), 影响分子构型和体系能量。Naderi 等^[80]为研究荨麻提取物对钢筋的阻锈机理, 使用 16 个水分子和 4 个 OH⁻ 分子模拟溶液环境, Fe₂O₃(0001)作为基体, 放入 1 个阻锈剂分子, 在 NVT 系综中进行 MD 模拟。模拟结果发现, 阻锈分子依靠 O、N 与 Fe 原子形成共价键吸附在钢筋表面, 与 XPS 结果一致, 且与真空环境相比, 碱性溶液环境下分子吸附构型受水分子/氢氧化物与阻锈剂的反应和 Fe₂O₃ 表面的影响, 导致阻锈剂分子没有平坦吸附在金属表面, 而是扭曲和变形, 如图 3。Tran 等^[24]建立了由 H₂O、Na⁺、Cl⁻、K⁺、Ca²⁺、OH⁻、阻锈剂和 Fe(110)表面构成的模拟腐蚀体系, 来研究 L-精氨酸(LA)和十二水磷酸三钠(SP)作为混凝土环境下延缓 Cl⁻ 侵蚀的有机无机混合型阻锈剂的作用机理。模拟结果显示, 阻锈剂分子依靠羧基、胺基基团以平面方式吸附在 Fe(110)表面, LA 与 SP 一起加入时会形成 LA-P 络合物, 其中的磷酸基团带负电可以排斥 Cl⁻, 阻隔了 Cl⁻ 与 Fe 原子接触, 且含有磷酸基团的 LA-P 与 Fe(110)表面吸附能较 LA 更大, 具有更高的阻锈效率, 与电化学试验结果一致。

研究者在系统稳定后还可通过吸附能和径向分布函数(RDF)方法判断分子吸附类型。Li 等^[81]使用 MD 模拟了含有 N、O 杂原子的有机阻锈剂分子在 Fe(110)表面的吸附行为, RDF 结果表明阻锈分子主要以 Fe—N、Fe—O 成键的化学吸附为主, 并且成功辨别了 O、N 为吸附活性位点。Wang 等^[36]也使用 RDF 方法成功分析了 2 种过期降压药成分作为阻锈剂在金属表面的吸附类型, O 原子和 N 原子与 Fe 的键长均小于 3.5 Å, 表示化学吸附在降压药吸附钢筋表面起到主导作用。

2.1.2 阻锈剂分子阻隔性 研究者们通过模拟阻锈剂分子阻隔腐蚀性粒子扩散、多个阻锈剂分子与 Fe 表面吸附等方法也能从不同角度探究阻锈剂作用机理。Yan 等^[35]使用腐蚀性物质在不同烷基链长

图 3 不同条件下咖啡酸、组胺分子在 Fe_2O_3 表面吸附的稳定构型^[80]Fig. 3 Stable configurations of caffeic acid and histamine molecules adsorbed on Fe_2O_3 surface under different conditions^[80]

咪唑啉衍生物膜中的扩散性来评估抑制效率。首先用多个阻锈剂分子建立阻锈剂膜层模型,从 NPT 系综下运行 MD 模拟得到平衡体系中阻锈剂膜层密度,选择 H_2O 、 H_3O^+ 、 Cl^- 、 HS^- 作为腐蚀性物质,再根据上述密度建立由 50 个阻锈剂分子和 1 种腐蚀物组成的模型,使用 NVT 系综模拟至平衡,如图 4a 所示。根据扩散系数(D)、自由体积分数(V_{FF})和阻锈分子与腐蚀物结合能计算结果发现,阻锈剂膜层对带电腐蚀物(H_3O^+ 、 Cl^- 、 HS^-)具有更强的阻隔作用,且随着链长增加,腐蚀性物质扩散系数减小,即长链咪唑啉具有更高的阻锈效率,与报道的试验结果一致。乔贵民等^[82]也使用相似方法建立阻锈剂膜层,运用 MD 模拟研究了 H_2O 、 H_3O^+ 和 HCO_3^- 在阻锈剂膜中的扩散性,并增加了基底建模,构建出 $\text{Fe}(001)$ +阻锈剂分子膜+真空层 3 层结构,模拟阻锈剂膜阻隔腐蚀物质向金属基底扩散的行为。通过计算扩散系数、分子间结合能和自扩散系数,表明 4 种阻锈剂膜具有良好的阻隔性,并按扩散系数和结合能对阻锈效率排序发现均与实际实验结果一致。说明 MD 模拟腐蚀性粒子扩散性可以有效解释阻锈剂作用机理。

然而仅从构建的阻锈剂膜层说明阻锈机理并不严谨,因为有机阻锈剂分子在金属表面吸附成膜并不都是均匀的,所以结合多阻锈剂分子在金属表面吸附的研究也是必要的。Diamanti 等^[83]首先计算了

5 种有机阻锈剂分子单独与 $\gamma\text{-FeOOH}(010)$ 表面的相互作用能,结合能由高到低顺序为酒石酸盐(Ta)>谷氨酸盐(Glu)>三乙烯四胺(TETA)>苯甲酸盐(Be)>二甲基乙醇胺(DMEA)。随后将 36 个阻锈剂分子随机放置在表面附近进行 MD 模拟,研究同种阻锈剂分子之间及与基底的相互作用。模拟结果显示,因分子特征基团含有不同电荷,分子间存在相互作用,导致多个阻锈剂分子在钢筋表面吸附的构型和能量发生变化,如图 4b 所示。平均相互作用能绝对值由高到低顺序为 $\text{TETA}>\text{Glu}>\text{Be}>\text{Ta}>\text{DMEA}$,其趋势与单分子模拟结果不一致,表明模拟时阻锈剂分子数是 MD 模拟结果的重要影响因素之一。Xu 等^[84]为分析 D-葡萄糖酸钠($\text{D-sodium gluconate}$, D-sg)对 FeOOH 表面离子吸附的影响,采用 COMPASS 力场对比了有无 D-sg 分子情况下, FeOOH 表面与 NaCl 溶液中原子间的相互作用。空白体系中含有 45 个 Na^+ 、45 个 Cl^- 和 1470 个 H_2O 分子,阻锈体系中加入 15 个 D-sg 分子。MD 模拟结果表明,阻锈剂分子的加入导致 FeOOH 表面的 Cl^- 吸附位点被 D-sg 中的 O 原子占据,减少了 Cl^- 在铁表面的吸附,提高了耐蚀性。

综上,研究者们可通过 MD 模拟阻锈剂分子稳定的吸附构型,计算其与钢筋表面结合能,研究阻锈剂膜层对腐蚀物质阻隔性,计算原子间键长等方式判断阻锈剂吸附稳定性、吸附类型和吸附活性位点等。它能从分子、原子层面有效解释阻锈剂作用

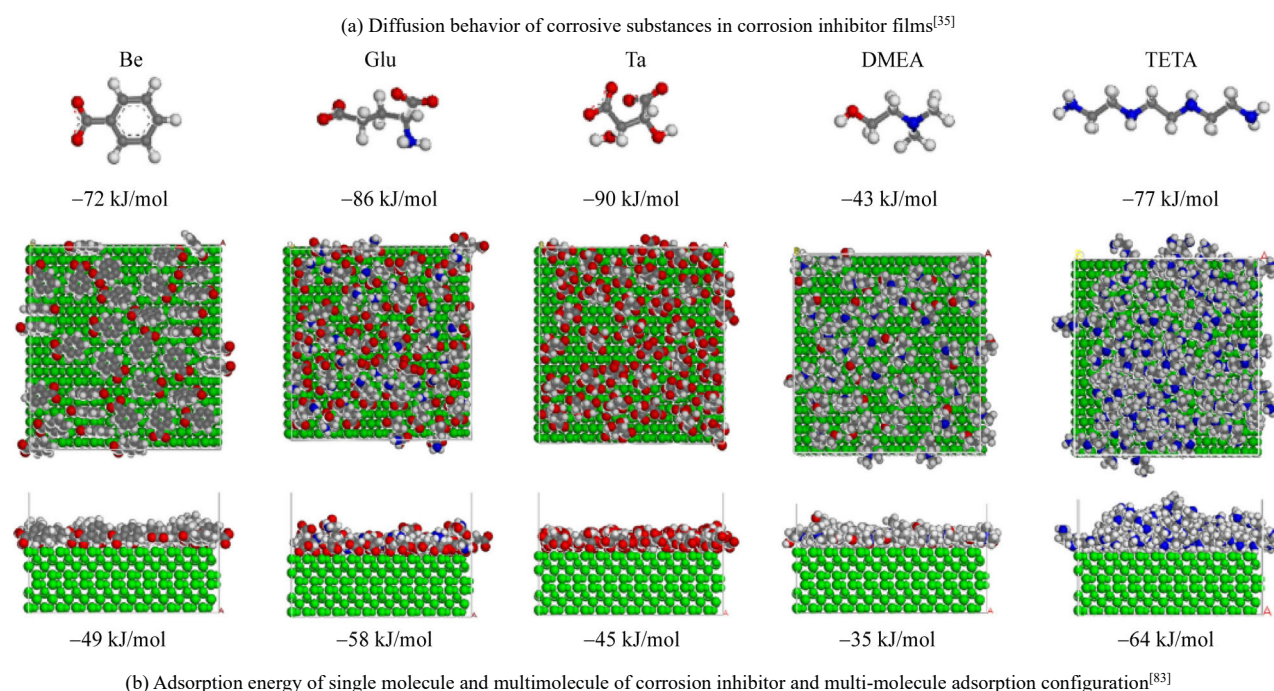
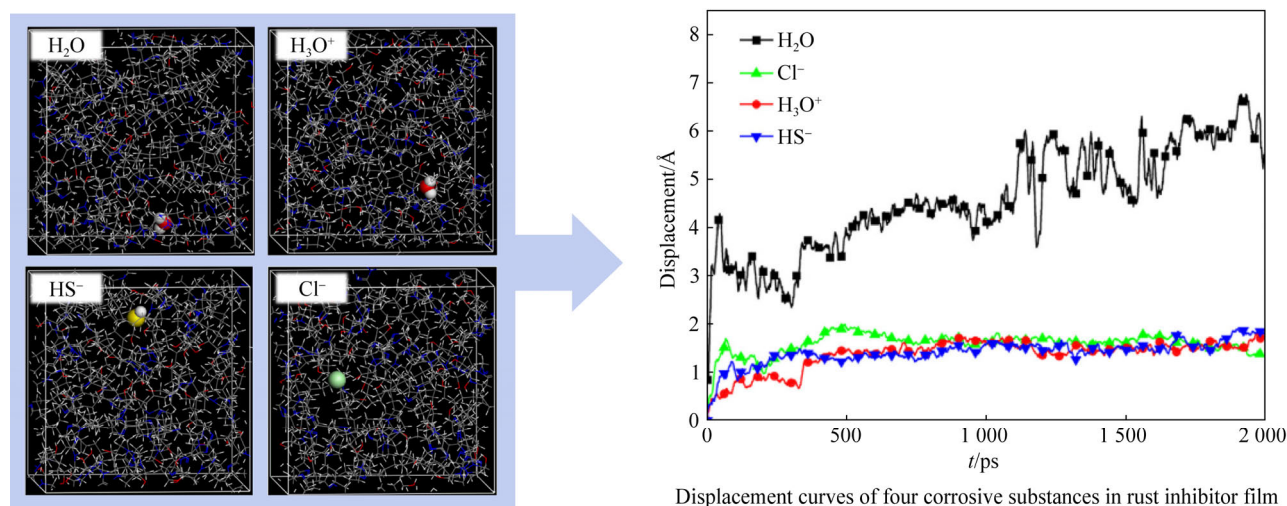


图 4 多个阻锈剂分子的吸附性及阻隔性

Fig. 4 Adsorption and barrier properties of multiple rust inhibitors molecules

机理, 是对真实试验强有力的补充和完善。表 1 总结了 MD 模拟在阻锈剂研究中的应用条件, 发现目前研究仍存在一些不足。由表 1 可知, 目前多数研究仅针对单阻锈剂分子在钢筋表面的吸附, 缺少对混凝土内部多离子、强碱性环境下多阻锈剂分子的定量吸附作用研究。且受限于方法的局限性, 传统 MD 模拟不能模拟化学反应, 即化学键的形成与断裂, 所以对如某些需要化学反应作用的无机阻锈剂、有机阻锈剂与溶液中离子的作用等还不能实现。研究者们也使用如第一性原理等其他计算化学手段模拟阻锈剂作用机理, 从而弥补传统 MD 模拟研究的不足。目前针对模拟化学反应也开发出了如反应力

场分子动力学(ReaxFF MD)^[85]、从头算分子动力学(Ab Initio Molecular Dynamics, AIMD)^[86]和基于密度泛函理论的分子动力学(Density Functional Theory-Molecular Dynamics, DFT-MD)^[87]等方法, 取得一定进展。虽然其成功用于燃烧、腐蚀发生等的计算, 但在计算简化和推广到其他反应方面仍存在挑战。针对多阻锈剂分子、多种离子在不同铁基底表面的多因素耦合模拟还需继续深入。

2.2 高效阻锈剂分子筛选

近年来开发环保无污染可持续的绿色阻锈剂已成为研究热点, 如废弃药物^[36, 91]、植物提取物^[63, 65, 92]、维生素^[93]、DNA^[94]、绿色有机合成物^[95–96]等, 但

表 1 MD 模拟在钢筋阻锈剂研究中的应用条件

Corrosion inhibitor	Software	Surface	Solution particle	Force field	Simulated conditions	References
Sodium tartrate, Sodium benzoate, Sodium benzoate, Dimethylethanolamine, Triethylenetetramine	Materials Studio Modelling v.3.2.0.0	γ -FeOOH(010)	36 inhibitor molecules	COMPASS	Verlet algorithm, 300 K, carboxylate 0.5 ns, neutral molecules 0.25 ns, time step of 1 fs	[83]
1-[N,N'-bis(hydroxyethylether)-aminoethyl]-2-stearicimidazoline (HASI)	Materials Studio Modeling 4.0	Fe(100) Fe ₂ O ₃ (110) Fe ₃ O ₄ (100)	1 inhibitor molecule	COMPASS	NVT, 298 K, time step of 1 fs, simulated to stable state	[70]
Neochlorogenic acid, Chlorogenic acid, Cryptochlorogenic acid, 1,5-Dicaffeoylquinic acid, 4,5-Dicaffeoylquinic acid, Xanthoside		Fe(110) γ -FeOOH(010)	1 inhibitor molecule+ more H ₂ O	COMPASS III	NVT, 298 K, 500 ps	[54]
[Ca(Gallic acid) ₃] ²⁺ , [Ca(Gallic acid) ₄] ²⁻		Fe(110)	1 inhibitor molecule+ 500 H ₂ O	COMPASS	NVT, room temperature, time step of 1 fs, 1 ns	[88]
Hydroxyl-functional imidazole ionic liquid (HAIB)	LAMMPS	Fe(110)	1 inhibitor molecule+ more H ₂ O	COMPASS	Verlet algorithm, NVT, 300 K, time step of 0.25 fs, 2000 ps	[78]
Two new imidazoline derivatives	Materials Studio	Fe(110) Fe(001) Fe(111) Fe(110)	1 inhibitor molecule	COMPASS	NVT, 298 K, time step of 5 fs, 500 ps	[74]
Procyanidins, Quercetin, Dihydrokaempferol, Taxifolin			1 inhibitor molecule	COMPASS		[89]
Isoandrographolide (IGD)	Material Studio	Fe(110)	1 inhibitor molecule+ more H ₂ O	CVFF		[32]
Caffeic acid, Tartaric acid, Histamine, Serotonin		Fe ₂ O ₃ (110)	1 inhibitor molecule; 1 inhibitor molecule 16 H ₂ O+4 OH ⁻		NVT, 300 K, time step of 1 fs, 2 ps	[80]
Glabrone (GBN), Isoliquiritigenin (ILQ)		Fe ₂ O ₃ (431)	1 inhibitor molecule+ 24 H ₂ O; 1 inhibitor molecule+19 H ₂ O+5 OH ⁻		NVT, 300 K, time step of 1 fs, 0.5 ps	[79]
L-arginine	Materials Studio 7	Fe(110)	1 inhibitor molecule+ 9 Cl ⁻ +491 H ₂ O+3 Na ⁺ + 3 K ⁺ +3 Ca ²⁺ +OH ⁻	COMPASS	NVT, 298 K, time step of 1 fs, 2000 ps	[24]
2-Amino-2-methyl-1-propanol, 1,2-Butanedicarboxylic acid	LAMMPS	γ -FeOOH(010)	9 inhibitor molecules+ 787 H ₂ O+11 Cl ⁻ +11 Na ⁺	CVFF (inhibitor molecules), CLAYFF (passive film, solution)	NVT, 298 K, time step of 1 fs, 600 ps	[23]
N'-(furan-2-ylmethylene)-2-(5methoxy-2-methyl-1H-indol-3-yl) acetohydrazide (FMAH)	Materials Studio	Fe(110)	1 inhibitor molecule+ 1470 H ₂ O+45 Cl ⁻ +45 Na ⁺ ; 15 inhibitor molecule+ 500 H ₂ O+45 Cl ⁻ +45 Na ⁺	COMPASS	NVT, 298 K, time step of 1 fs, 5000 ps; NVT, 298 K, time step of 1 fs, 600 ps 1000 ps	[90]

有机物结构复杂，种类繁多，且如植物提取物中含有多种可能有效成分，为比较高效有机组分需进行大量试验，耗费人力与时间等资源。使用 MD 模拟可构建不同种类分子在特定表面的运动行为，依据吸附能、阻隔性、吸附活性位点等为研究者们筛选最优分子提供更快捷、低成本的数据参考，提高阻锈剂研发效率。

2.2.1 人工筛选 研究者可依靠 MD 模拟对比不同阻锈剂性能，筛选高效分子或官能团，缩短试验周期。Wen 等^[93]通过计算 4 种维生素与 γ -FeOOH(010) 的结合能研究其在氯化物污染下对钢筋腐蚀的抑制作用，当考虑溶剂化效应模拟时发现，维生素 B6 具有最高的吸附能，即具有最高的阻锈效率，与电化学试验结果相同，证明了 MD 模拟用于阻锈分子筛选的可行性。Yan 等^[35]采用 MD 模拟研究了腐蚀性粒子在 6 种不同烷基链长的咪唑啉衍生物中的扩

散过程，发现随链长增加，腐蚀粒子扩散系数减小，表明长链烷基咪唑啉对腐蚀物的阻隔能力更强，形成的阻锈剂膜具有更高的阻锈效率，与实际试验结果一致。Sundaram 等^[97]为研究 3 种抗糖尿病药物分子——阿卡波糖(Ac)、伏格列糖(Vo)和米格利托(Mi)对碳钢腐蚀的延缓效果，使用 MD 模拟计算了稳定情况下各分子吸附结合能，由高到低分别为 Ac、Vo、Mi，表明 Ac 具有更好的抑制性能，该模拟结果与电化学测试结果一致。Diamanti 等^[83]通过对比 6 种阻锈剂分子在单独吸附和多个分子共同吸附时的结合能和吸附构型，认为在钢筋表面具有更大结合能和最完整覆盖率的分子具有更高的阻锈效率，成功判断出具有适量羧酸基团的酒石酸盐和谷氨酸盐是最优阻锈剂分子，与电化学测试结果一致。周扬等^[23]基于 MD 技术建立了阻锈剂与钢筋钝化膜的纳观尺度模型，模拟了醇胺类、羧酸类阻锈剂分子与钢筋

表面相互作用。根据 RDF 计算对比 2 种阻锈剂分子存在下 Cl 原子在表面存在概率发现, 未掺入时, 表面 Cl 原子的占总体系含量的 36.14%, 当掺入醇胺类和羧酸类阻锈剂时, 表面 Cl 原子含量分别降低至 29.22% 和 8.75%。也说明羧酸类阻锈剂具有更好的阻锈效率, 这与实际试验结果一致。表明 MD 技术在有机阻锈剂分子官能团与结构设计中能发挥重要作用。

还有学者使用 MD 模拟分析植物提取物中高效阻锈成分, 以便后续提纯优化, 研制更加高效、经济的阻锈剂。Vorobyova 等^[98]将白坚木单宁提取物中 5 种常见有机物分子使用量子化学方法优化建模, 并使用 MD 模拟分别研究它们在 Fe(110)表面的吸附行为。对比 5 种分子在水环境下与 Fe(110)表面的吸附能可知, 具有更多活性位点的黄烷醇-醛加合物吸附能最大, 阻锈效率更高。Ramezanzadeh 等^[99]为确定异株荨麻提取物中对延缓碳钢腐蚀的高效有机分子, 首先使用量子化学计算优化了提取物中 3 种常见有机分子(组胺、血清素和槲皮素)的结构, 然后分别将优化后的各个分子放置在构建好的 Fe(110)平面上使用 MD 模拟研究分子在碳钢表面的吸附行为。模拟结果表明, 无论在真空还是水溶液环境下, 槲皮素分子与 Fe 表面均具有最大的相互作用力, 这归因于其具有更多的 O 杂原子和芳香环。Li 等^[54]为确定苍耳提取物中的高效组分, 使用 MD 模拟研究了其中 6 种主要分子在钢筋表面的吸附行为和阻隔性。结果表明, 1,5-二咖啡酰奎宁酸具有最大的吸附能, 且形成的膜层能有效抑制侵蚀性粒子的扩散, 具有较强的阻隔性。MD 模拟技术对筛选植物提取物中高效有机分子具有很大帮助。

2.2.2 智能筛选 基于大数据统计学的机器学习技术已被应用在材料研究领域多年^[100–104], 通过对试验数据收集及处理, 训练能模拟阻锈剂结构-性质关系的模型, 可以做到预测阻锈剂阻锈效率, 优化合成方式, 开发新的化合物等^[105]。机器学习近年来已成为预测复杂环境中阻锈剂性能的有效方法, 在阻锈剂筛选应用中较传统人工方法节约了试验材料、时间成本, 提高新材料研发效率。MD 模拟结果可以为机器学习提供数据参考, 较实际实验具有数据来源便捷, 试验周期短的优点。

Khaled 等^[106]基于 28 种氨基酸的 QC 计算和 MD 模拟数据, 考虑了钢的表面、腐蚀溶液、表面积、体积、所研究缓蚀剂的最高占据和最低未占据分子轨道以及钢表面与缓蚀剂之间的结合能的影响, 使用遗传函数逼近算法(Genetic Function Approximation,

GFA)构建了定量构效关系(Quantitative Structure-Activity Relationship, QSAR)模型。使用该模型预测了 3 种新氨基酸的阻锈效率, 并利用电化学测试计算试验阻锈效率, 结果表明预测结果与实验结果吻合良好。体现了 MD 模拟数据用于机器学习预测的可行性。Akrom 等^[95]收集大量嘧啶-吡唑杂化阻锈剂试验数据, 基于机器学习设计了定量结构-性能关系模型(Quantitative Structure-Property Relationship, QSPR), 经对比其它文献试验结果和 DFT 计算, 成功预测了 3 种嘧啶-吡唑杂化阻锈剂分子的阻锈效率和吸附能, 误差小于 2%, 具有较高的准确性, 可以有效用于这类阻锈剂的筛选。其基于分子量子化学性质开发的对于氨基酸阻锈效率的预测模型也成功预测了 L-天门冬氨酸、L-异亮氨酸和 L-脯氨酸 3 种新氨基酸化合物的阻锈效率, 也展现出较高的准确性^[107]。He 等^[108]运用机器学习方法, 通过收集大量研究结果和试验数据建立数据集, 训练出能准确预测碳点基阻锈剂阻锈效率的随机森林(Random Forest, RF)回归模型, 成功预测了不同碳点基阻锈剂的阻锈效率, 误差小于 10%。并使用遗传算法(Genetic Algorithm, GA)优化合成路线, 帮助人们使用更简单的方法合成出高效的缓蚀剂。展现出机器学习技术对阻锈剂合成、优化、筛选方面的可行性。

综上所述, 通过 MD 模拟可以辅助研究者有效筛选出最具阻锈潜力的分子, 以此鉴别植物提取物中有效成分、优化分子合成设计、优选阻锈分子等, 为制备更高效阻锈剂提供帮助。并可将模拟数据整理收集, 开发计算机软件, 进一步提高筛选效率。但目前许多研究仅凭单一分子在钢筋表面的吸附行为评价有效性, 缺少考虑多个分子间相互作用, 和分子团在钢筋表面的吸附研究, 不利于模拟结果的准确性。且阻锈剂性能预测和筛选依赖于庞大的数据库, 而数据库的建立需要准确、合适的数据库, 目前 MD 模拟对于混凝土中阻锈剂作用效率的模型还不够准确, 需要进一步丰富。

3 结论和展望

3.1 结论

MD 模拟方法可以得到复杂分子的热力学结构、力学性质, 观察体系的动态演变, 得出体系与时间相关的动力学性质, 能使研究者更便捷、直观的探究腐蚀机理, 提高研究效率。并且能辅助其他微观测试方法[如 XPS、SEM、X 射线衍射仪(XRD)等]的分析, 得出更加准确、可靠的结论。结合 MD

模拟在钢筋阻锈剂研究中的现状, 总结出以下结论(如图 5):

1) MD 模拟通过构建简化模型分析阻锈剂分子在铁表面的运动及吸附行为, 结合其他微观测试结果, 已能有效解释阻锈剂作用机理。如分析分子吸附强度、吸附构型、吸附类型(化学吸附或物理吸附)、吸附位点(分子杂原子活性位点)及阻碍界面附近水分子或其他离子吸附和扩散等, 帮助研究者得出更可靠的结论, 为分子结构、性能优化提供理论支撑。

2) MD 模拟可以根据实际作用环境, 调控温度、

压强等作用, 并加入其他粒子(如为模拟混凝土内部环境而加入 H_2O 、 Ca^{2+} 、 OH^- 等), 有助于人们更快捷、方便的研究不同环境下(pH 值、侵蚀物质浓度、温度、压强)阻锈剂的作用效果。

3) 基于 MD 模拟结果, 研究者们可以更快速地判断阻锈剂作用效果, 并可结合机器学习技术, 构建筛选模型, 有助于快速筛选出最优阻锈分子。可用于分析植物提取物类绿色阻锈剂中最优有效成分, 优化合成分子设计等, 为将来研发更高效、稳定的阻锈剂提供便利。

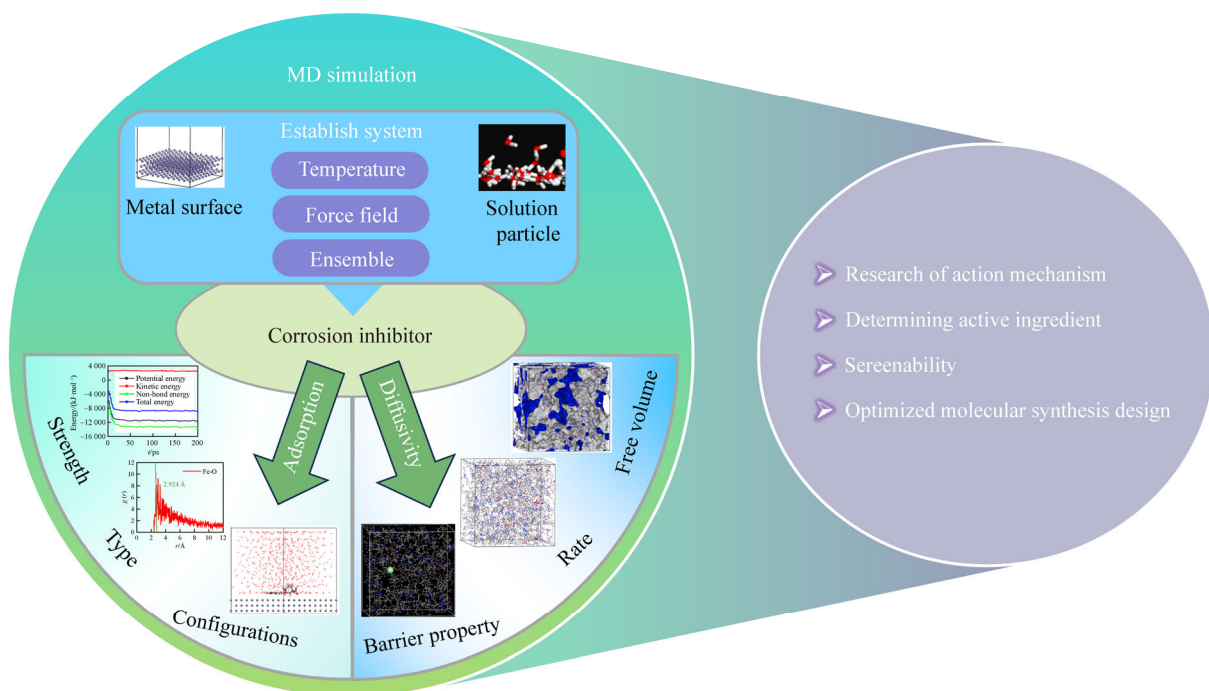


图 5 MD 模拟在阻锈剂研究中的应用[32, 35-36, 54, 81]

Fig. 5 Application of MD simulation in the study of corrosion inhibitors[32, 35-36, 54, 81]

3.2 展望

MD 模拟如今已成为研究钢筋阻锈剂机理与开发的有力工具, 具有广阔的应用前景。但目前 MD 模拟不能模拟复杂的化学反应, 所以更常用于有机阻锈剂的研究, 且模拟方式较简单, 多为 1 种分子在纯水环境中的吸附。而大量研究表明, 混凝土环境中存在的多种离子会影响阻锈分子作用效果, 且阻锈效果受分子浓度及环境温度等的影响, 所以针对 MD 模拟在钢筋阻锈剂研究的应用提出以下几点展望:

1) 在模拟混凝土环境时, 不仅可加入 OH^- 模拟碱性环境, 还可根据真实情况引入 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等阳离子, 并强化阳离子与阻锈分子的相互作用, 如模拟酚类与金属阳离子络合反应等, 从而得出更

准确、科学的模拟结果。

2) 钢筋在碱性环境中形成的钝化膜成分复杂, 且当腐蚀性物质侵入或阻锈剂加入会使钝化膜物质构成发生变化。使用 MD 模拟多个阻锈剂分子吸附成膜及阻隔腐蚀物的动态变化过程还需进一步深入探讨(如吸附团聚、成膜覆盖率等)。且许多报道指出不同阻锈剂同时添加时能发生协同作用, 提高阻锈效率。可尝试使用 MD 模拟研究多种阻锈分子在钢筋表面的耦合吸附作用, 有助于拓展 MD 模拟应用范围。

3) 使用 MD 模拟化学反应在部分研究中已出现突破进展, 如燃烧、金属腐蚀起始阶段等。但钢筋阻锈剂种类繁多, 一些无机阻锈剂依靠化学反应形成沉积膜等机理较为复杂(亚硝酸盐、钼酸盐等),

且 MD 模拟长时间化学反应需要耗费的资源成本较高, 针对阻锈剂作用中化学反应的模拟还需进一步研究探讨。

4) 目前虽已有研究者基于机器学习方法成功构建了有机分子在中性环境或酸性环境的阻锈效率模型, 但缺少基于分子模拟数据对混凝土环境中阻锈效率的模型。未来可结合较为准确的混凝土环境下阻锈剂模拟数据构建模型, 进一步提高阻锈剂研究效率。

参考文献:

- [1] LI K J, ZHENG H B, LU J X, et al. Role of encapsulated corrosion inhibitor on the anti-corrosion performance of reinforcing steel in lightweight concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 146: 105388.
- [2] CHEN M Z, WEI Y N, ZHENG H B, et al. Ca-LDH-modified cementitious coating to enhance corrosion resistance of steel bars[J]. *J Build Eng*, 2022, 51: 104301.
- [3] XU Z P, WU Y C, ZHANG Z M, et al. A review on the research progress of LDHs as corrosion inhibitors for reinforced concrete[J]. *J Build Eng*, 2023, 70: 106303.
- [4] BOLZONI F, BRENN A, ORMELLESE M. Recent advances in the use of inhibitors to prevent chloride-induced corrosion in reinforced concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 154: 106719.
- [5] JAMES A, BAZARCHI E, CHINIFORUSH A A, et al. Rebar corrosion detection, protection, and rehabilitation of reinforced concrete structures in coastal environments: A review[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 224: 1026–1039.
- [6] DAS J K, PRADHAN B. Study on influence of nitrite and phosphate based inhibiting admixtures on chloride interaction, rebar corrosion, and microstructure of concrete subjected to different chloride exposures[J]. *J Build Eng*, 2022, 50: 104192.
- [7] LIU Z C, ZHANG F R, LI X, et al. Improved corrosion inhibition of calcium disodium EDTA for mild steel in chloride-contaminated concrete pore solution[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 140: 105075.
- [8] GUAN X D, SHI J J. Protection of galvanized steel using benzotriazole as a corrosion inhibitor in simulated concrete pore solution and alkali-activated fly ash solution[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 136: 104880.
- [9] CASTALDO R, DE LUNA M S, SIVIELLO C, et al. On the acid-responsive release of benzotriazole from engineered mesoporous silica nanoparticles for corrosion protection of metal surfaces[J]. *J Cult Herit*, 2020, 44: 317–324.
- [10] YANG H, XIONG C S, LIU X Y, et al. Application of layered double hydroxides (LDHs) in corrosion resistance of reinforced concrete-state of the art[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 307: 124991.
- [11] WANG D Q, MING J, SHI J J. Enhanced corrosion resistance of rebar in carbonated concrete pore solutions by Na_2HPO_4 and benzotriazole[J]. *Corros Sci*, 2020, 174: 108830.
- [12] 马麒, 蔡景顺, 穆松, 等. 羧酸胺阻锈剂在模拟孔隙液和混凝土中对钢筋的阻锈作用[J]. *材料导报*, 2022, 36(23): 153–160.
MA Qi, CAI Jingshun, MU Song, et al. *Mater Res*, 2022, 36(23): 153–160.
- [13] PURNIMA, GOYAL S, LUXAMI V. Exploring the corrosion inhibition mechanism of Serine (Ser) and Cysteine (Cys) in alkaline concrete pore solution simulating carbonated environment[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 384: 131433.
- [14] BASHIR S, SHARMA V, LGAZ H, et al. The inhibition action of analgin on the corrosion of mild steel in acidic medium: A combined theoretical and experimental approach[J]. *J Mol Liq*, 2018, 263: 454–462.
- [15] SINGH A, PRAMANIK T, KUMAR A, et al. Phenobarbital: A new and effective corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution[J]. *Asian J Chem*, 2013, 25(17): 9808–9812.
- [16] LIU C X, LIU Y P, XIA Z H, et al. Coconut coir dust extract as a novel green corrosion inhibitor for carbon steel in the chloride-contaminated concrete pore solution[J]. *J Build Eng*, 2024, 82: 108194.
- [17] SINGH A, ANSARI K R, ABDELRAHIM S K, et al. Potential application of Ginkgo biloba extract as a green corrosion inhibitor for carbon steel reinforcement in chloride-polluted simulated concrete pore solution[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2024, 186: 819–832.
- [18] GHARIEB M, ABOUTALEB S A, DOKAILA A M, et al. Impact of combined organic chemical inhibitor on mechanical properties of cement pastes and steel reinforcement corrosion in concrete upon exposure to aggressive environment[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 420: 135567.
- [19] HU J F, LIU W. Chitosan/tannic acid phenamine networks-hollow mesoporous silica capsules with reversible pH response: Controlled-releasing amino acid derivatives as “green” corrosion inhibitor[J]. *Carbohydr Polym*, 2023, 320: 121244.
- [20] MENG Y Y, LI S X, ZHANG Z. Inhibition performance of uniconazole on steel corrosion in simulated concrete pore solution: An eco-friendly way for steel protection[J]. *Heliyon*, 2024, 10(3): e24688.
- [21] 徐宁, 杨恒, 熊传胜, 等. 钢筋混凝土中防腐添加剂的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(1): 1–21.
XU Ning, YANG Heng, XIONG Chuansheng, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2023, 42(1): 1–21.
- [22] 朱维良, 蒋华良, 陈凯先, 等. 分子间相互作用的量子化学研究方法[J]. *化学进展*, 1999(3): 29–35.
ZHU Weiliang, JIANG Hualiang, CHEN Kaixian, et al. *Prog Chem*, 1999(3): 29–35.
- [23] 周扬, 黄家乐, 蔡景顺, 等. 醇胺与羧酸阻锈剂分子的构效评估与机理分析[J]. *中国公路学报*, 2020, 33(11): 195–204.
ZHOU Yang, HAUNG Jiale, CAI Jingshun, et al. *China J Highw*, 2020, 33(11): 195–204.
- [24] TRAN D T, LEE H S, SINGH J K. Influence of phosphate ions on passive film formation in amino acid-containing concrete pore solutions with chloride ions[J]. *J Build Eng*, 2023, 66: 105834.
- [25] YANG Q R, HONG S X, LIU W J, et al. Unveiling the corrosion inhibition mechanisms of Anion-Mediated LDH nanopores on water and ion transport by molecular dynamics simulations[J]. *J Mol Liq*, 2024, 403: 124868.
- [26] ZHI F F, JIANG L H, JIN M, et al. Inhibition effect and mechanism of polyacrylamide for steel corrosion in simulated concrete pore solution[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 259: 120425.
- [27] LONG W J, LI X Q, ZHENG S Y, et al. A novel effective carbon dots-based inhibitor for carbon steel against chloride corrosion: From inhibition behavior to mechanism[J]. *Carbon*, 2024, 218: 118708.
- [28] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 等. 分子动力学模拟的主要技术[J]. *力学进展*, 2003, 33(1): 65–73.
WEN Yuhua, ZHU Ruzeng, ZHOU Fuxin, et al. *Adv Mech*, 2003, 33(1): 65–73.

- [29] 许竞翔, 冯建方, 孙强, 等. 海洋大气下几种常用金属腐蚀机理的分子动力学模拟综述[J]. 材料保护, 2022, 55(8): 140–149.
XU Jingxiang, FENG Jianfang, SUN Qiang, et al. Mater Prot, 2022, 55(8): 140–149.
- [30] LI L Y, LIU Z, QI R H. Molecular dynamics simulations in hydrogel research and its applications in energy utilization: A review[J]. Energy Rev, 2024, 3(3): 100072.
- [31] 姚羽涵, 王亚丽, 崔素萍, 等. 不同势函数下类粒化高炉矿渣玻璃体结构的分子动力学模拟[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(11): 3594–3605.
YAO Yuhang, WANG Yali, CUI Suping, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(11): 3594–3605.
- [32] KAMARUZZAMAN W M I W M, SHAFUDIN M S, NASIR N A M, et al. Experimental, DFT and molecular dynamic simulation of *Andrographis paniculata* as corrosion inhibitor for mild steel in artificial seawater[J]. Mater Chem Phys, 2024, 312: 128642.
- [33] XU Z M, ZHAO Y, YAN Y Y, et al. Corrosion properties of sodium carboxymethyl cellulose on metal surface base on molecular dynamics simulation[J]. Comput Mater Sci, 2023, 228: 112295.
- [34] WAZZAN N, OBOT I B, LGAZ H, et al. Multiscale computational modeling of phytochemicals for iron corrosion inhibition: Bridging DFT, SCC-DFTB, and molecular dynamics for eco-friendly solutions[J]. J Mol Liq, 2024, 406: 125070.
- [35] YAN Y G, WANG X, ZHANG Y, et al. Molecular dynamics simulation of corrosive species diffusion in imidazoline inhibitor films with different alkyl chain length[J]. Corros Sci, 2013, 73: 123–129.
- [36] WANG X W, GUO H X, CAI S, et al. Expired antihypertensive drugs as eco-friendly and efficient corrosion inhibitors for carbon steel in CO₂-saturated oilfield water: Experimental and theoretical approaches[J]. J Mol Struct, 2023, 1294: 136555.
- [37] 杨文东, 张祥, 王英男, 等. 氯离子环境中预应力锚杆腐蚀的分子动力学模拟[J]. 土木与环境工程学报, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20230912.1644.002.html>.
YANG Wendong, ZHANG Xiang, WANG Yingnan, et al. J Civil Environ Eng, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20230912.1644.002.html>.
- [38] BHARDWAJ N, SHARMA P, GUO L, et al. Molecular dynamic simulation, quantum chemical calculation and electrochemical behaviour of *Punica granatum* peel extract as eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel (SS-410) in acidic medium[J]. J Mol Liq, 2022, 346: 118237.
- [39] GUO L, OBOT I B, ZHENG X W, et al. Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms[J]. Appl Surf Sci, 2017, 406: 301–306.
- [40] WU R L, QIU X L, SHI Y Q, et al. Molecular dynamics simulation of the atomistic monolayer structures of N-acyl amino acid-based surfactants[J]. Mol Simul, 2017, 43(7): 491–501.
- [41] DING H, SHEN X, CHEN C, et al. Molecular dynamics simulations of simple aromatic compounds adsorption on single-walled carbon nanotubes[J]. RSC Adv, 2016, 6(84): 80972–80980.
- [42] 殷开梁. 分子动力学模拟的若干基础应用和理论[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
YIN Kailiang. Some basic applications and theories of molecular dynamics simulation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [43] 于桐桐, 饶雷, 赵靓, 等. 分子动力学模拟及其在碳水化合物中的应用[J]. 中国食品学报, 2024, 24(3): 306–320.
YU Tongtong, RAO Lei, ZHAO (Jing)Liang, et al. J Chin Inst Food Sci Technol, 2024, 24(3): 306–320.
- [44] WANG Z T, GUO K L, WANG C L, et al. Molecular dynamics study of liquid sodium film evaporation and condensation by Lennard-Jones potential[J]. Nucl Eng Technol, 2022, 54(8): 3117–3129.
- [45] 丁元法, 张跃, 张凡伟, 等. 石英玻璃高温分子动力学模拟中的势函数[J]. 物理化学学报, 2008, 24(5): 788–792.
DING Yuanfa, ZHANG Yue, ZHANG Fanwei, et al. Acta Phys Chim Sin, 2008, 24(5): 788–792.
- [46] 段献宝. 晶格反演修正型嵌入原子势函数理论及应用研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
DUAN Xianbao. Study on the theory and application of lattice inversion modified embedded atomic potential function[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015.
- [47] SENFTLE T P, HONG S, ISLAM M M, et al. The ReaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions[J]. NPJ Comput Mater, 2016, 2: 15011.
- [48] SCHMID N, CHRIST C D, CHRISTEN M, et al. Architecture, implementation and parallelisation of the GROMOS software for biomolecular simulation[J]. Comput Phys Commun, 2012, 183(4): 890–903.
- [49] KONY D, DAMM W, STOLL S, et al. An improved OPLS-AA force field for carbohydrates[J]. J Comput Chem, 2002, 23(15): 1416–1429.
- [50] YANG X M, LIU Q, MA Y F, et al. Molecular dynamics study on the kinematic viscosity, density and structure of fuel blends containing n-decane and biofuel compound of ethyl decanoate or ethyl dodecanoate[J]. J Mol Liq, 2023, 379: 121680.
- [51] SHEN F M, LIU G J, LIU C, et al. Corrosion and oxidation on iron surfaces in chloride contaminated electrolytes: Insights from ReaxFF molecular dynamic simulations[J]. J Mater Res Technol, 2024, 29: 1305–1312.
- [52] SUN H. Force field for computation of conformational energies, structures, and vibrational frequencies of aromatic polyesters[J]. J Comput Chem, 1994, 15(7): 752–768.
- [53] SUN H, JIN Z, YANG C W, et al. COMPASS II: Extended coverage for polymer and drug-like molecule databases[J]. J Mol Model, 2016, 22(2): 47.
- [54] LI Y, XU W Q, LI H Z, et al. Corrosion inhibition mechanism of *Xanthium sibiricum* inhibitor and its comprehensive effect on concrete performance: Experimental analysis and theoretical calculation[J]. Constr Build Mater, 2022, 348: 128672.
- [55] 赵素, 李金富, 周尧和. 分子动力学模拟及其在材料科学中的应用[J]. 材料导报, 2007, 21(4): 5–8.
ZHAO Su, LI Jinfu, ZHOU Yaohe. Mater Rep, 2007, 21(4): 5–8.
- [56] HARIS N I N, SOBRI S, YUSOF Y A, et al. An overview of molecular dynamic simulation for corrosion inhibition of ferrous metals[J]. Metals, 2020, 11(1): 46.
- [57] KIM S. Issues on the choice of a proper time step in molecular dynamics[J]. Phys Procedia, 2014, 53: 60–62.
- [58] FARAHATI R, MOUSAVI-KHOSHDEL S M, GHAFARINEJAD A, et al. Experimental and computational study of penicillamine drug and cysteine as water-soluble green corrosion inhibitors of mild steel[J]. Prog Org Coat, 2020, 142: 105567.
- [59] TAN J H, GUO L, WU D, et al. Electrochemical and computational investigations on the corrosion inhibition of X65 steel by 2-phenylbenzimidazole in H₂SO₄ solution[J]. Int J Electrochem Sci, 2020, 15(9): 8837–8848.
- [60] BERRISSOUL A, OUARHACH A, BENHIBA F, et al. Evaluation of *Lavandula mairei* extract as green inhibitor for mild steel corrosion in

- 1M HCl solution. Experimental and theoretical approach[J]. *J Mol Liq*, 2020, 313: 113493.
- [61] BAHRAQ A A, OBOT I B, AL-OSTA M A, et al. Molecular simulations of anticorrosion behavior of inhibitors for steel in concrete: A review on recent advances and progress[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 412: 134808.
- [62] POUR-ALI S, HEJAZI S. Tiazofurin drug as a new and non-toxic corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution: Experimental and quantum chemical investigations[J]. *J Mol Liq*, 2022, 354: 118886.
- [63] PRADIPTA I, KONG D, TAN J B L. Natural organic antioxidants from green tea inhibit corrosion of steel reinforcing bars embedded in mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 227: 117058.
- [64] HANG M Y, ZHOU X B, WANG J C, et al. Corrosion behavior and mechanism analysis of triethanolamine and imidazoline in the simulated pore solution of concrete[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2023, 18: e01907.
- [65] SUBBIAH K, LEE H S, MANDAL S, et al. Conifer cone (pinus resinosa) as a green corrosion inhibitor for steel rebar in chloride-contaminated synthetic concrete pore solutions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(36): 43676–43695.
- [66] HU J, ZHU Y Y, HANG J Z, et al. The effect of organic core-shell corrosion inhibitors on corrosion performance of the reinforcement in simulated concrete pore solution[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 267: 121011.
- [67] ZHOU X C, LI M, GUAN X D, et al. Insights into the enhanced corrosion resistance of carbon steel in a novel low-carbon concrete with red mud and phytic acid[J]. *Corros Sci*, 2023, 211: 110903.
- [68] XU W T, WEI J X, YANG Z G, et al. Feasibility and corrosion inhibition efficacy of zeolite-supported lauric acid imidazoline as corrosion inhibitor in cementitious mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 250: 118861.
- [69] HSISSOU R, AZOGAGH M, BENHIBA F, et al. Insight of development of two cured epoxy polymer composite coatings as highly protective efficiency for carbon steel in sodium chloride solution: DFT, RDF, FFV and MD approaches[J]. *J Mol Liq*, 2022, 360: 119406.
- [70] FENG L J, YANG H Y, WANG F H. Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution[J]. *Electrochim Acta*, 2011, 58: 427–436.
- [71] BŁOŃSKI P, KIEJNA A. Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces[J]. *Surf Sci*, 2007, 601(1): 123–133.
- [72] HAQUE J, SRIVASTAVA V, QURAIISHI M A, et al. Polar group substituted imidazolium zwitterions as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in acid solution[J]. *Corros Sci*, 2020, 172: 108665.
- [73] ZHANG F, TANG Y M, CAO Z Y, et al. Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid[J]. *Corros Sci*, 2012, 61: 1–9.
- [74] XIONG L P, WANG P J, HE Z Y, et al. Corrosion behaviors of Q235 carbon steel under imidazoline derivatives as corrosion inhibitors: Experimental and computational investigations[J]. *Arab J Chem*, 2021, 14(2): 102952.
- [75] MEI K Z, HE Z M, YI B, et al. Study on electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion under the action of carbonation and chloride[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2022, 17: e01351.
- [76] MUNDRA S, CRIADO M, BERNAL S A, et al. Chloride-induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali-activated concretes[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100: 385–397.
- [77] VERMA C, LGAZ H, VERMA D K, et al. Molecular dynamics and Monte Carlo simulations as powerful tools for study of interfacial adsorption behavior of corrosion inhibitors in aqueous phase: A review[J]. *J Mol Liq*, 2018, 260: 99–120.
- [78] WANG F J, XIN Z Y, WANG Y C, et al. Inhibition mechanisms of HAIB on Q235 rebar in the simulated concrete pore solution[J]. *J Build Eng*, 2023, 72: 106565.
- [79] NADERI R, BAUTISTA A, VELASCO F, et al. Use of licorice plant extract for controlling corrosion of steel rebar in chloride-polluted concrete pore solution[J]. *J Mol Liq*, 2022, 346: 117856.
- [80] NADERI R, BAUTISTA A, VELASCO F, et al. Green corrosion inhibition for carbon steel reinforcement in chloride-polluted simulated concrete pore solution using *Urtica Dioica* extract[J]. *J Build Eng*, 2022, 58: 105055.
- [81] LI E T, LIU S L, LUO F, et al. Amino acid imidazole ionic liquids as green corrosion inhibitors for mild steel in neutral media: Synthesis, electrochemistry, surface analysis and theoretical calculations[J]. *J Electroanal Chem*, 2023, 944: 117650.
- [82] 乔贵民, 任振甲, 张军, 等. 腐蚀介质在缓蚀剂膜中扩散行为的分子动力学模拟[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(11): 3041–3046.
- QIAO Guimin, REN Zhenjia, ZHANG Jun, et al. *Acta Phys Chim Sin*, 2010, 26(11): 3041–3046.
- [83] DIAMANTI M V, PÉREZ ROSALES E A, RAFFAINI G, et al. Molecular modelling and electrochemical evaluation of organic inhibitors in concrete[J]. *Corros Sci*, 2015, 100: 231–241.
- [84] XU P Z, ZHOU J, LI G G, et al. Corrosion inhibition efficiency of compound nitrite with D-sodium gluconate on carbon steel in simulated concrete pore solution[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 288: 123101.
- [85] LI J F, ZHANG X H, ZHANG A M, et al. ReaxFF based molecular dynamics simulation of ethyl butyrate in pyrolysis and combustion[J]. *Chem Eng Sci*, 2024, 284: 119528.
- [86] FANG Z C, FAN H A, ZHAO X Z, et al. Unveiling the nature of glucose hydrogenation over Raney Ni: DFT and AIMD simulations[J]. *Appl Catal A Gen*, 2023, 667: 119462.
- [87] RAHMANZADEH A, REZVANI M, DARVISH GANJI M, et al. Corrosion protection performance of Laurhydrazide N'-propan-3-one (LHP) adsorbed on zinc surface: A DFT-MD simulation investigation[J]. *Mater Today Commun*, 2023, 36: 106946.
- [88] RAHMANI M H, DEGHANI A, SALAMATI M, et al. Mango extract behavior as a potent corrosion inhibitor against simulated chloride-contaminated concrete pore solution; coupled experimental and computer modeling studies[J]. *J Ind Eng Chem*, 2024, 130: 368–381.
- [89] SONG Z J, LIU L, GUO M Z, et al. Inhibition performance of extract reinforcement corrosion inhibitor from waste *Platanus acerifolia* leaves in simulated concrete pore solution[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2024, 20: e02992.
- [90] SUBBIAH K, LEE H S, AL-HADEETHI M R, et al. Assessment of the inhibitive performance of a hydrazone derivative for steel rebar in a simulated concrete medium: Establishing the inhibition mechanism at an experimental and theoretical level[J]. *Chem Eng J*, 2023, 458: 141347.
- [91] SUBBIAH K, LEE H S, AL-HADEETHI M R, et al. Unraveling the anti-corrosion mechanisms of a novel hydrazone derivative on steel in contaminated concrete pore solutions: An integrated study[J]. *J Adv Res*, 2024, 58: 211–228.

- [92] VOROBYOVA V, SKIBA M, DZHYNDZHOIAN V, et al. Evaluating the synergistic effect of peach pomace extract and organosilane on corrosion inhibition of steel in industrial water media[J]. *Inorg Chem Commun*, 2023, 153: 110773.
- [93] WEN Y, MA X M, CAI Y X, et al. Corrosion inhibition mechanism of vitamins on steel bars in chloride environments: Experimental analysis and quantum chemical calculation[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 406: 133424.
- [94] JIANG S B, JIANG L H, WANG Z Y, et al. Deoxyribonucleic acid as an inhibitor for chloride-induced corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 150: 238–247.
- [95] AKROM M, RUSTAD S, SAPUTRO A G, et al. Data-driven investigation to model the corrosion inhibition efficiency of Pyrimidine-Pyrazole hybrid corrosion inhibitors[J]. *Comput Theor Chem*, 2023, 1229: 114307.
- [96] ABD EL-LATEEF H M, KHALAF M M, GOUDA M, et al. Novel water-soluble organoselenocyanates and symmetrical diselenides tethered N-succinylate and N-maleanilate as corrosion inhibitors for reinforced steel in the simulated concrete pore solution[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 366: 130135.
- [97] SUNDARAM R G, VENGATESH G, SUNDARAVADIVELU M. Surface morphological and quantum chemical studies of some expired drug molecules as potential corrosion inhibitors for mild steel in chloride medium[J]. *Surf Interfaces*, 2021, 22: 100841.
- [98] VOROBYOVA V, SIKORSKY O, SKIBA M, et al. Quebracho tannin as corrosion inhibitor in neutral media and novel rust conversion agent for enhanced corrosion protection[J]. *S Afr N J Chem Eng*, 2023, 44: 68–80.
- [99] RAMEZANZADEH M, BAHLAKEH G, SANAEI Z, et al. Studying the *Urtica dioica* leaves extract inhibition effect on the mild steel corrosion in 1 M HCl solution: Complementary experimental, *ab initio* quantum mechanics, Monte Carlo and molecular dynamics studies[J]. *J Mol Liq*, 2018, 272: 120–136.
- [100] AGRAWAL A, CHOUDHARY A. Deep materials informatics: Applications of deep learning in materials science[J]. *MRS Commun*, 2019, 9(3): 779–792.
- [101] HAN P, QIAO G F, OU J P. Corrosion kinetic characteristics of carbon steel in thermodynamically determined simulated concrete pore solutions driven by the coupling action of Cl^- and CO_2 , as well as alternating polarization[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 398: 132506.
- [102] ZHU P R, LIU M M. Non-uniform Corrosion Mechanism and residual life forecast of marine engineering concrete reinforcement[J]. *J Eng Res*, 2023, 11(2): 100053.
- [103] SER C T, ŽUVELA P, WONG M W. Prediction of corrosion inhibition efficiency of pyridines and quinolines on an iron surface using machine learning-powered quantitative structure-property relationships[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 512: 145612.
- [104] LEGRAIN F, CARRETE J, VAN ROEKEGHEM A, et al. Materials screening for the discovery of new half-Heuslers: Machine learning versus *ab initio* methods[J]. *J Phys Chem B*, 2018, 122(2): 625–632.
- [105] GALVÃO T L P, FERREIRA I, KUZNETSOVA A, et al. CORDATA: An open data management web application to select corrosion inhibitors[J]. *NPJ Mater Degrad*, 2022, 6: 48.
- [106] KHALED K F, MEL-SHERIK A. Validation of a predictive model for corrosion inhibition of API 5L X60 steel in chloride solution[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2016, 11(3): 2377–2391.
- [107] AKROM M, RUSTAD S, KRESNO DIPOJONO H. Machine learning investigation to predict corrosion inhibition capacity of new amino acid compounds as corrosion inhibitors[J]. *Results Chem*, 2023, 6: 101126.
- [108] HE H J, SHUANG E, AI L, et al. Exploiting machine learning for controlled synthesis of carbon dots-based corrosion inhibitors[J]. *J Clean Prod*, 2023, 419: 138210.

Research Progress on Molecular Dynamics Simulation of Steel Corrosion Inhibitors

LI Weihua^{1,2,3}, CHEN Duowen¹, FU Quanming¹, CHEN Jihao¹, ZHENG Haibing^{2,3}, CHEN Aijiu¹

(1. School of Civil Engineering and Communication, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China; 2. Henan Academy of Sciences Institute of Chemistry, Zhengzhou 450046, China; 3. Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450046, China)

Extended Abstract

The corrosion of steel bar is one of the main reasons for the lack of durability of concrete structure. The serious corrosion of steel bars can lead to mechanical strength loss of steel bars, cracking and spalling of concrete, eventually structural deterioration and failure, resulting in serious safety problems and huge economic losses. It is thus of great practical significance to control the corrosion of reinforced concrete structures for their long life and safe service. Steel bar corrosion inhibitor is one of the main measures used to slow down steel bar corrosion because of its advantages of simple construction, economical and effective. However, the problems of long corrosion test cycle and high cost become increasingly prominent. Amino acids, drugs, plant extracts, and green compounds are used as corrosion inhibitors with the continuous development of green organic corrosion inhibitors. Its composition is complex, the mechanism of action is complicated, and it is difficult to screen the effective ingredients. Molecular dynamics (MD) simulation is widely used in the research of corrosion inhibitors, which can explain the mechanism of corrosion inhibitors from the atomic level and help material control and test design. The effect and mechanism of corrosion inhibitor can be elucidated comprehensively via combining the methods of microstructure observation and substance composition tests. The MD simulation effectively solves the problem of long test cycle and high cost as one of the important methods to investigate corrosion inhibitors for steel bars, which has significant advantages and wide application prospects. This review briefly summarized the basic principles, common formulas and application processes of molecular dynamics simulation. The application of molecular dynamics simulation in mechanism research and property screening of steel bar corrosion inhibitors in recent years was represented. In addition, the research and application of

MD simulation in corrosion inhibitors were prospected to provide a theoretical support for the development of simulation technology in corrosion inhibitors.

The theoretical basis and common formulas of MD simulation are briefly introduced, as well as the environmental factors that need to be set in the application process and the basic simulation process are given. In the application of MD simulation, some appropriate parameters and conditions are set according to the research environment, and then the results can be calculated. The molecular adsorption and diffusion are used to determine the effect of corrosion inhibitors.

The application of MD simulation in corrosion inhibitor research in recent years is summarized. In the application of corrosion inhibitor mechanism research, MD simulation is mainly used for a wide variety of organic corrosion inhibitors with a complex mechanism of action. It is reported that the corrosion inhibition mechanism of organic corrosion inhibitors is usually the formation of physical or chemical adsorption films on the surface of steel bars, and the adsorption behavior mainly depends on the physical and chemical properties of the corrosion inhibitor molecules. These properties are related to their functional groups, spatial structure and electron orbital properties, and the relevant calculation model is proposed. Based on the quantum chemistry calculation and molecular dynamics simulation, the adsorption energy of corrosion inhibitor molecules and steel bar surface can be calculated, and the most stable adsorption configuration can be simulated, so as to better explain the corrosion inhibition mechanism. The environmentally friendly, pollution-free and sustainable green corrosion inhibitors become a research hotspot, *i.e.*, waste drugs, plant extracts, vitamins, DNA, green organic compounds, *etc.*, as corrosion inhibitors. However, some of them are complex in structure and contain a variety of active ingredients. Conventional research methods need to carry out a large number of experiments, which consumes manpower and time. The MD simulation can be used to construct the motion behavior of different kinds of molecules on specific surfaces, and select the optimal molecules according to adsorption energy, diffusivity and barrier properties, thus improving the research efficiency of corrosion inhibitors.

Summary and prospects The MD simulation method can obtain the thermodynamic structure and mechanical properties of complex molecules, analyze the dynamic evolution of the system, and obtain the time-dependent dynamic properties of the system. This can favor exploring the corrosion mechanism more conveniently and intuitively, and improving the research efficiency. The MD simulation becomes an effective tool to investigate the mechanism and development of steel bar corrosion inhibitors and has broad application prospects. However, the existing MD simulation cannot simulate complex chemical reactions, so it is more commonly used in the study of organic corrosion inhibitors, and the simulation method is relatively simple, mostly adsorption of an inhibitor molecule in pure water environment. Some studies show that a variety of ions in concrete environment can affect the effect of inhibitor molecules, and the inhibition effect is affected by molecular concentration and environmental temperature. In future studies, OH^- can be added to simulate the alkaline environment, and Ca^{2+} , K^+ , Na^+ and other cations can be introduced according to the real situation when simulating the concrete environment. The interaction between cations and inhibitor molecules can be intense in the simulation of phenolic and metal cation complexation reaction, thus obtaining more accurate and scientific simulation results. The use of MD to simulate the dynamic process of adsorption of multiple corrosion inhibitor molecules to film formation and corrosion barrier needs a further study. The study of the coupling adsorption of various inhibitor molecules on the surface of steel bars can favor expanding the application range of MD simulation and providing the data support for future prediction methods such as machine learning and deep learning.

Keywords molecular dynamics simulation; reinforced concrete; corrosion inhibitor; inhibition mechanism