



DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2404614

引用格式:陈彦齐,马彬,魏燕锋,等.侵蚀环境下C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH界面黏结性能的分子动力学模拟[J].科学技术与工程,2025,25(13):5544-5551.

Chen Yanqi, Ma Bin, Wei Yanfeng, et al. Molecular dynamics simulation of C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH interfacial bonding behaviour in an erosive environment[J]. Science Technology and Engineering, 2025, 25(13): 5544-5551.

建筑科学

# 侵蚀环境下 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 界面黏结性能的分子动力学模拟

陈彦齐,马彬\*,魏燕锋,楚云帆

(桂林电子科技大学建筑与交通工程学院,桂林 541004)

**摘要** 采用分子动力学研究了不同浓度 NaCl 溶液对水化硅酸钙 (calcium silicate hydrate, C-S-H) 和钢筋钝化膜 ( $\gamma$ -FeOOH) (下文简称为 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH) 界面黏结性能的影响,从界面处离子演化、径向分布函数、粒子强度分布、相互作用能和力学性能等方面揭示了 NaCl 溶液浓度的影响机理。研究结果显示,随着 NaCl 溶液浓度升高,层间  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子从 C-S-H 表面脱离扩散至层间溶液,  $\text{Na}^+$  离子进入 C-S-H 层中,  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子对溶液中  $\text{Cl}^-$  离子具有吸附作用,导致 C-S-H 表面出现  $\text{Ca}_h^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  的离子团。此外,由于  $\gamma$ -FeOOH 表面羟基振荡,为  $\text{Na}^+$  离子提供吸附点位,致使  $\gamma$ -FeOOH 表面  $\text{Na}^+$  离子增多。当 NaCl 溶液浓度升高时,  $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  的径向分布函数 (radial distribution function, RDF) 峰值逐渐降低,  $\text{Ca}_h-\text{O}_w$ 、 $\text{Ca}_h-\text{Cl}$  和  $\text{Na}-\text{O}_s$  的 RDF 峰值均逐渐升高,该结果与离子强度分布一致,其中  $\text{O}_s$  为 C-S-H 中硅链上的氧,  $\text{O}_w$  为层间溶液水中的氧。  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子与水中  $\text{O}_w$  形成离子键,导致 C-S-H 表面  $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  离子键减少。  $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  离子键的强度和稳定性优于  $\text{Ca}_h-\text{O}_w$ , 故随着 NaCl 溶液浓度的升高, C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 界面相互作用能和峰值应力均呈下降趋势。

**关键词** C-S-H;  $\gamma$ -FeOOH; NaCl 溶液; 黏结性能; 分子动力学

**中图分类号** TU375; **文献标志码** A

## Molecular Dynamics Simulation of C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH Interfacial Bonding Behaviour in an Erosive Environment

CHEN Yan-qi, MA Bin\*, WEI Yan-feng, CHU Yun-fan

(School of Architecture and Transportation Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

**[Abstract]** Molecular dynamics method is adopted to investigate the effect of different NaCl solutions concentrations on the bonding properties of the calcium silicate hydrate/ $\gamma$ -FeOOH (C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH) interface. The effect mechanism of NaCl solution concentration is revealed from the interface ion evolution, radial distribution function, particle strength distribution, interaction energy and mechanical properties. The results show that as the concentration of NaCl solution increases, interlayer  $\text{Ca}_h^{2+}$  ions separate from the surface of C-S-H and diffuse to the interlayer solution,  $\text{Na}^+$  ions enter the C-S-H layer.  $\text{Ca}_h^{2+}$  ions adsorb  $\text{Cl}^-$  ions in the solution, resulting in the ion clusters of  $\text{Ca}_h^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  on the surface of C-S-H. In addition, the  $\gamma$ -FeOOH surface hydroxyl oscillation provides adsorption points for  $\text{Na}^+$  ions, resulting in the increase of  $\text{Na}^+$  ions on the  $\gamma$ -FeOOH surface. When the NaCl solution concentration increased, the RDF peak of  $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  gradually decreased and the radial distribution function (RDF) peak of  $\text{Ca}_h-\text{O}_w$ ,  $\text{Ca}_h-\text{Cl}$ , and  $\text{Na}-\text{O}_s$  gradually increases, consistent with the ionic strength distribution. Where,  $\text{O}_s$  is the oxygen on the silicon chain in C-S-H, and  $\text{O}_w$  is the oxygen in the interlayer solution water.  $\text{Ca}_h^{2+}$  ions form ionic bonds with  $\text{O}_w$  in water, leading to a reduction of  $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  ionic bonds on the C-S-H surface. Since the strength and stability of  $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  ionic bond are better than that of  $\text{Ca}_h-\text{O}_w$ , therefore, the C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH interfacial interaction energy and peak stress both show a decreasing trend with the increase of NaCl solution concentration.

**[Keywords]** C-S-H;  $\gamma$ -FeOOH; NaCl solution; bonding properties; molecular dynamics

收稿日期: 2024-06-20 修订日期: 2025-02-05

基金项目: 国家自然科学基金 (12162010); 广西科技基地和人才专项 (AD19245143); 桂林电子科技大学研究生教育创新计划 (2024YCX194)

第一作者: 陈彦齐 (1998—), 男, 汉族, 广东茂名, 硕士研究生。研究方向: 无机非金属材料。E-mail: cyq1021894456@163.com。

\* 通信作者: 马彬 (1986—), 男, 汉族, 河南驻马店人, 博士, 副教授。研究方向: 建筑节能材料。E-mail: guidianma@163.com。

钢筋混凝土是土木工程中最常见的复合材料, 广泛应用于各种侵蚀工程环境, 其耐久性面临严峻挑战。钢筋混凝土材料由钢筋与混凝土材料组成, 且存在混凝土-钢筋界面<sup>[1]</sup>, 该界面的黏结性能直接影响钢筋混凝土的耐久性。因此, 为提高钢筋混凝土的耐久性, 需要深入了解侵蚀环境下混凝土-钢筋界面的黏结性能。

目前许多学者对钢筋与混凝土的黏结性能进行了试验研究。其中, 陈梦成等<sup>[2]</sup>研究了在氯盐环境下钢筋混凝土简支梁的承载性能, 指出随着腐蚀率的增加, 钢筋与混凝土的极限承载能力呈现先增加后降低的趋势。Shang 等<sup>[3]</sup>在持续荷载和氯化物侵蚀耦合作用下研究了钢筋与混凝土的黏结性能, 发现相同荷载下受氯离子侵蚀的钢筋与混凝土的黏结应力高于未受侵蚀的钢筋与混凝土的黏结应力。刘柯楠等<sup>[4]</sup>研究了不同聚乙烯醇纤维掺量和硫酸盐冻融次数对纤维钢筋混凝土黏结滑移性能的影响, 指出纤维增加了钢筋混凝土黏结的峰值滑移和塑性应变, 钢筋在混凝土中的峰值滑移随硫酸盐冻融次数的增加而减少。然而, 目前大多数试验研究对操作技术的要求比较严格, 且会受到环境等因素的影响。

分子动力学作为一种数值模拟计算方法, 已广泛用于混凝土复合材料的微观特性研究<sup>[5]</sup>。Wu 等<sup>[6]</sup>分析了不同温度对钢筋钝化膜( $\gamma$ -FeOOH) 纳米孔道中氯化钠溶液吸附的影响, 结果表明随着温度升高, 增强了  $\gamma$ -FeOOH 纳米孔道中水和离子的运输和吸附能力, 加速了钢筋钝化膜的破坏。Tu 等<sup>[7]</sup>研究了水化硅酸钙(calcium silicate hydrate, C-S-H) 和  $\gamma$ -FeOOH 界面氯离子和硫酸根离子的传输和吸附行为, 发现硫酸根离子与阳离子易形成离子簇, 阻碍溶液传输和原子运动, 而氯离子参与较少。可见, 目前关于 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 界面的研究仍处于初期阶段且多关注于界面离子扩散与传输等, 然而对于侵蚀环境下 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 界面黏结性能的研究尚未系统开展。

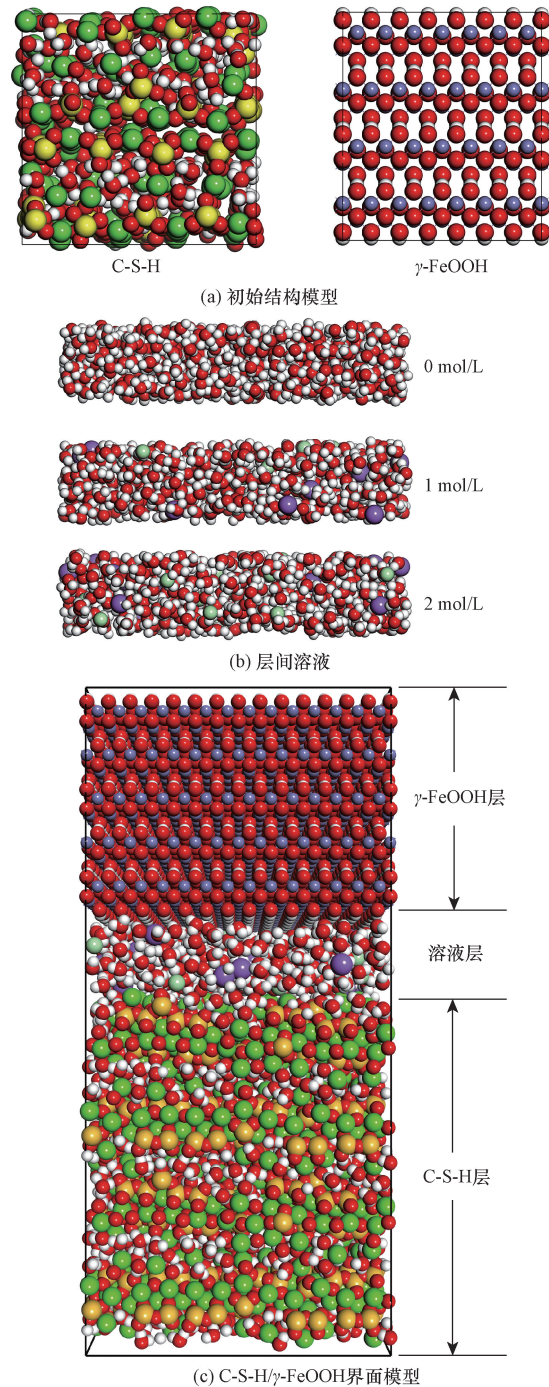
现采用分子动力学研究不同浓度 NaCl 溶液对 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 界面黏结性能的影响, 并从界面处离子演化、径向分布函数、粒子强度分布、相互作用能和力学性能等方面揭示 NaCl 溶液对 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 界面的影响机理, 以期为解决钢筋混凝土的耐久性问题提供理论指导。

## 1 模拟方法

### 1.1 模型建立

C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 界面模型由 C-S-H、 $\gamma$ -FeOOH 和 NaCl 溶液组成。选用单斜 Tobermorite-11 Å 层状结构,

其中  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ , 依照 Pellenq 等<sup>[8]</sup>的方法, 构建 C-S-H 模型, 化学式为  $(\text{CaO})_{1.67}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.68}$ , 密度为  $2.45 \text{ g/cm}^3$ 。硅酸盐链分布如下: 单体( $Q_0$ ) 占比为 11.63%, 二聚体或长链的端部( $Q_1$ ) 占比为 67.44%, 硅链中间的  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ( $Q_2$ ) 占比为 20.93%, 平均链长为 2.62, 与已有的模拟结果<sup>[8]</sup>和实验结果<sup>[9]</sup>相吻合, 如图 1(a) 所示。将 C-S-H 模型进行扩



红色球为氧; 黄色球为硅; 绿色球为钙; 白色球为氢; 紫色球为钠; 浅绿色球为氯; 蓝紫色球为铁

图 1 模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of model

胞,最终尺寸为  $a = 43.38 \text{ \AA}$ ,  $b = 43.22 \text{ \AA}$ ,  $c = 43.22 \text{ \AA}$ ,其中, $a, b, c$ 分别为晶胞的三组棱长。

混凝土水化过程会产生氢氧化钙,使钢筋周围呈碱性环境。钢筋在碱性环境下,会生成纳米厚的钝化膜<sup>[10]</sup>。目前,研究人员通过 X 射线光电子能谱和 X 射线衍射研究了钝化膜的结构<sup>[11]</sup>,发现钝化膜主要由  $\gamma\text{-FeOOH}$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  组成,其中  $\gamma\text{-FeOOH}$  为外部锈层的主要成分。因此,采用前期研究人员模拟使用的  $\gamma\text{-FeOOH}$  模型构建钢筋钝化膜<sup>[12]</sup>,其晶体结构参数为  $a = 3.05 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.30 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.93 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。首先,沿  $\gamma\text{-FeOOH}$  结构的  $[010]$  方向进行切割,使羟基在  $\gamma\text{-FeOOH}$  表面和层间规则排列<sup>[9]</sup>。然后,将  $\gamma\text{-FeOOH}$  初始模型进行扩胞,使其与 C-S-H 模型相匹配,最终  $\gamma\text{-FeOOH}$  模型尺寸为  $a = 43.25 \text{ \AA}$ ,  $b = 42.76 \text{ \AA}$ ,  $c = 32.32 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,如图 1(a) 所示,其中  $\alpha, \beta, \gamma$  分别为棱间交角。最后将 C-S-H 和  $\gamma\text{-FeOOH}$  组合成界面模型。

根据前人在侵蚀环境下的界面脱附模拟研究<sup>[13]</sup>,构建不同 NaCl 浓度的溶液模型,模型厚度为  $8.0 \text{ \AA}$ ,密度为  $1.05 \text{ g/cm}^3$ ,浓度分别为 0、1、2 mol/L,如图 1(b) 所示。最后,将溶液放置层间之中,形成了 3 种不同的 C-S-H/ $\gamma\text{-FeOOH}$  界面模型,如图 1(c) 所示。

## 1.2 力场和模拟过程

在 C-S-H/ $\gamma\text{-FeOOH}$  界面模型中,力场选用 Cygan 等提出的 Clayff 力场<sup>[14]</sup>。该力场因良好的可传递性和可靠性已成功用于水泥水化产物、多组分矿物、氧化物和氢氧化物材料等体系的模拟<sup>[15]</sup>。

采用 LAMMPS 软件进行分子动力学模拟。模拟过程分为平衡态模拟和单轴拉伸模拟两个部分。首先,采用周期性边界条件并将时间步长设置为 1 fs,在 NVT 系统下进行 1 000 ps 的动力学弛豫,温度控制为 300 K,压力控制为 0 kPa,使结构达到平衡状态。然后,沿 Z 轴方向对结构进行拉伸,控制 X、Y 方向的压力,Z 轴方向的压力不受限制。其中,拉伸速率设定为  $0.008 \text{ ps}^{-1}$ ,系统温度和模拟时间步长均与平衡过程一致。其中,1 fs =  $10^{-15} \text{ s}$ ,1 ps =  $10^{-12} \text{ s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 界面处离子演化

图 2 为不同 C-S-H/ $\gamma\text{-FeOOH}$  模型界面处层间  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子分布。可见,当 NaCl 溶液浓度为 0 mol/L 时, $\text{Ca}_h^{2+}$  离子大部分位于 C-S-H 表面,仅有少量  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子进入层间溶液[图 2(a)]。随着 NaCl 溶液

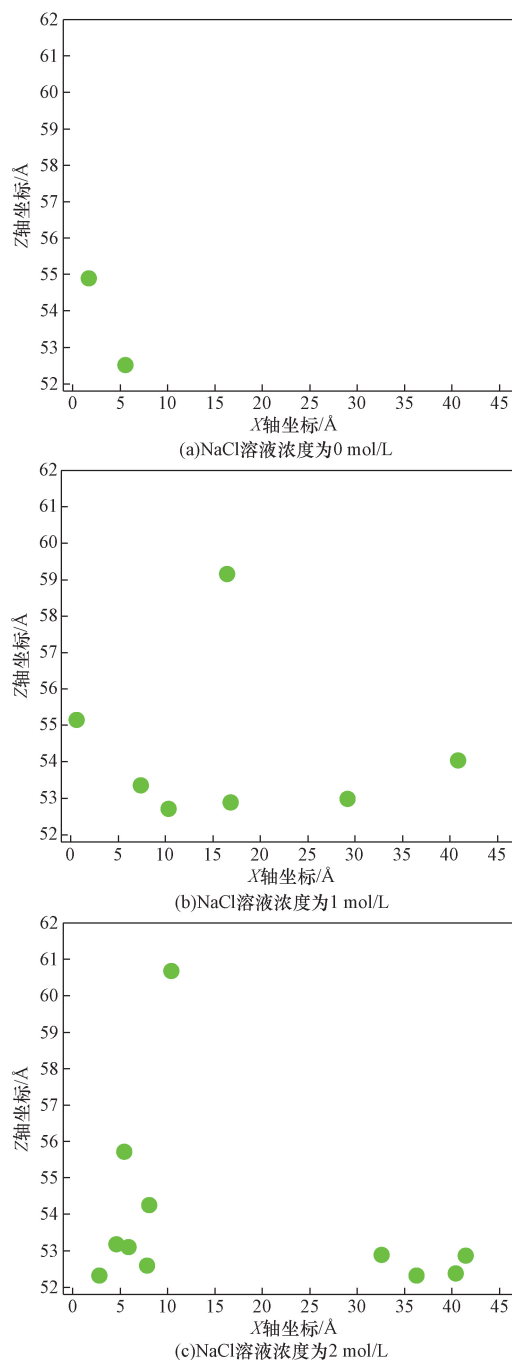


图 2 不同 C-S-H/ $\gamma\text{-FeOOH}$  模型界面处  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子分布  
Fig. 2  $\text{Ca}_h^{2+}$  ions distribution at the interface of different C-S-H/ $\gamma\text{-FeOOH}$  models

浓度增加,由于 C-S-H 层与 NaCl 溶液之间存在 Na-Ca 阳离子交换, $\text{Ca}_h^{2+}$  离子从 C-S-H 表面脱离,扩散至层间溶液且分布比较均匀[图 2(b)]。这是由 C-S-H 表面的  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子会平衡暴露在硅酸盐链中带负电的  $\text{O}_s$  原子,且硅酸盐链中  $\text{O}_s$  原子数量多于  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子,所以未被阳离子完全配位的  $\text{O}_s$  原子从溶液中吸附更多的  $\text{Na}^+$  离子,导致 C-S-H 表面对  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子的约束(静电吸附)变得更弱<sup>[16]</sup>。当 NaCl 溶液

浓度为 2 mol/L 时, 随着溶液中  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子的增多, 层间溶液中的  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子出现团聚现象 [图 2(c)]。这是由于  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子对  $\text{Cl}^-$  离子有较强的静电吸附, 导致  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子形成离子对, 从而限制了  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子往层间溶液的迁移<sup>[17]</sup>。

图 3 为不同 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 模型界面处  $\text{Na}^+$  离子的分布图。可见, 随着 NaCl 溶液浓度的增加,  $\text{Na}^+$  离子聚集在 C-S-H 层和  $\gamma$ -FeOOH 层的数量逐渐增加。这是由于随着 NaCl 溶液浓度增加,  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子有更大的可能离开 C-S-H 表面, C-S-H 与 NaCl 溶液之间 Na 与 Ca 阳离子交换数量增多, 故大量  $\text{Na}^+$  离子侵入 C-S-H。此外, 由于在弛豫过程中  $\gamma$ -FeOOH 表面羟基振荡, 导致氧原子暴露在层间溶液中, 为  $\text{Na}^+$  离子提供吸附点位, 所以  $\text{Na}^+$  离子可以渗透到  $\gamma$ -FeOOH 基底与羟基之间的空位, 并与邻近的氧原子形成离子键<sup>[18]</sup>。

图 4 为不同 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 模型界面处  $\text{Cl}^-$  离子分布。由图 4(a) 可知, 当浓度为 1 mol/L 时, 由于  $\text{Cl}^-$  离子与 C-S-H 表面释放的  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子之间存在静电吸引, 导致  $\text{Cl}^-$  离子会在 C-S-H 表面附近处

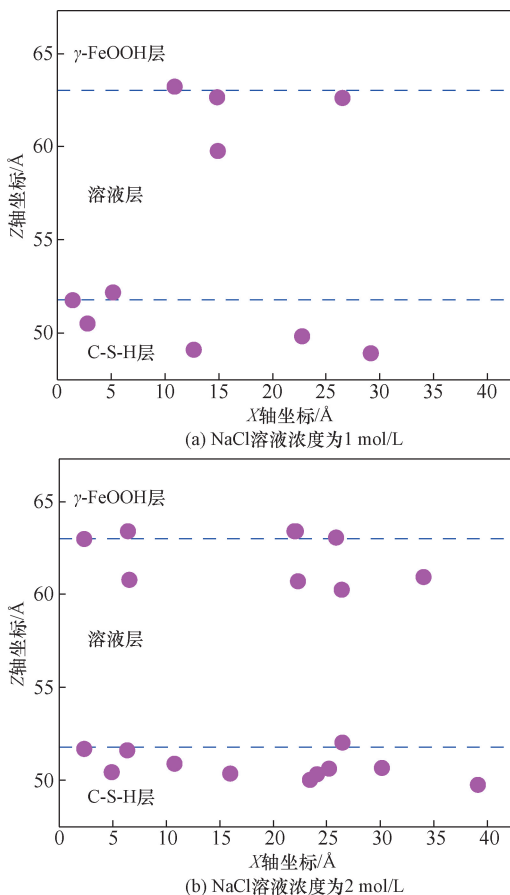


图 3 不同 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 模型界面处  $\text{Na}^+$  离子分布  
Fig. 3  $\text{Na}^+$  ions distribution at the interface of different C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH models

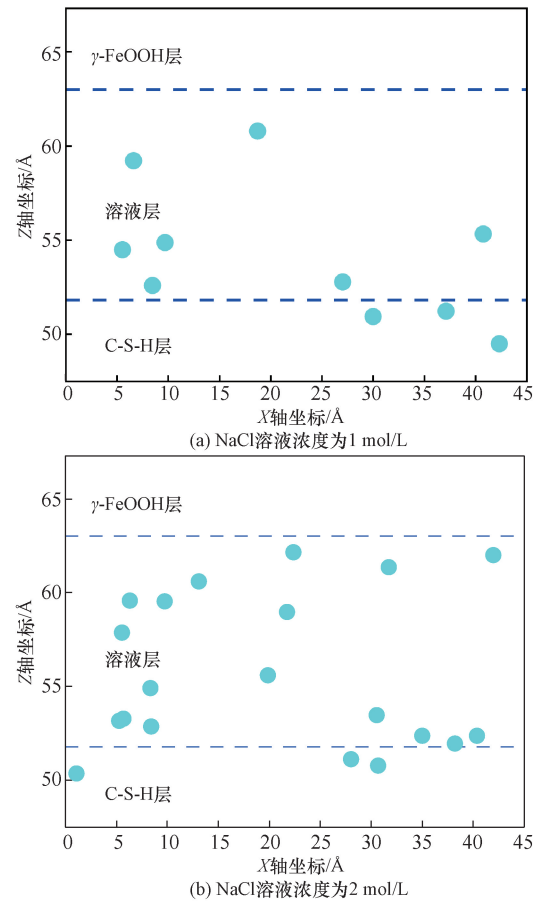


图 4 不同 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 模型界面处  $\text{Cl}^-$  离子分布  
Fig. 4  $\text{Cl}^-$  ions distribution at the interface of different C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH models

被  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子吸附。可以观察到  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子与  $\text{Cl}^-$  离子的位置相吻合。随着 NaCl 溶液浓度的增加, 当浓度为 2 mol/L 时, 由于 C-S-H 层与溶液之间的相互作用增强, 从 C-S-H 表面脱离的  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子增多,  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子对  $\text{Cl}^-$  离子吸附现象更加显著, 在 C-S-H 层附近形成离子团簇, 导致聚集在 C-S-H 层附近的  $\text{Cl}^-$  离子的数量增多 [图 4(b)]。此外, 随着 NaCl 溶液浓度的增加, 由于  $\gamma$ -FeOOH 表面阳离子增多, 其阳离子与  $\text{Cl}^-$  离子存在相互作用, 导致  $\gamma$ -FeOOH 表面附近  $\text{Cl}^-$  离子的数量逐渐增多。

## 2.2 径向分布函数分析

径向分布函数 (radial distribution function, RDF) 是描述粒子系统中相距参考粒子处粒子密度的一种方法, 可以准确量化不同原子的空间关联性, 反映原子间的化学键合情况, RDF 的计算公式<sup>[19]</sup>为

$$g(r) = \frac{dN}{4\pi r^2 \rho} \quad (1)$$

式(1)中:  $dN$  为  $dr$  范围的薄壳内包含的原子数;  $r$  为半径;  $dN/(4\pi r^2)$  为区域密度;  $\rho$  为系统的平均密度。体系结构的差异会导致径向函数的取值和趋

势不同,进而判断体系的状态。粒子排列或分布无规律性的非晶体系,其径向分布函数仅在近程具有波峰,且随着半径的增大趋向于1<sup>[20]</sup>。

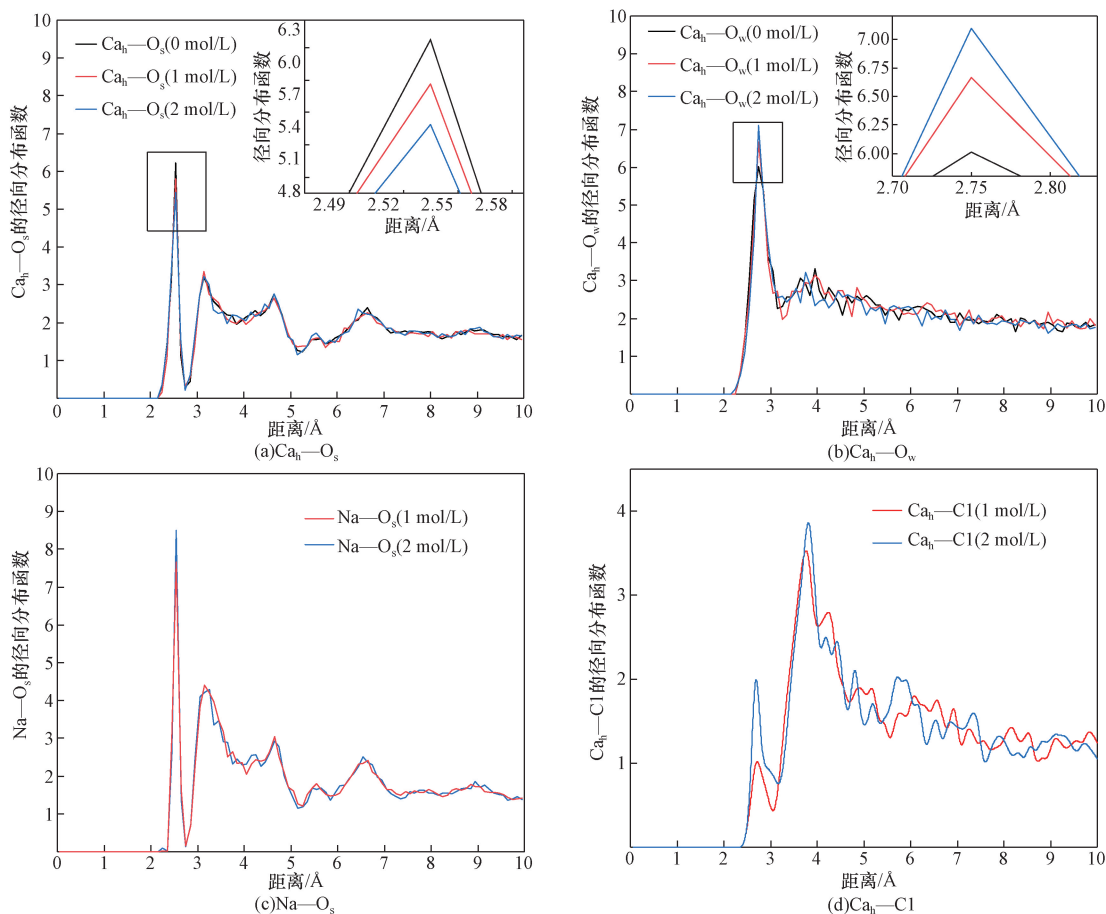
图5为不同C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH模型中不同离子对的径向分布函数。可见,离子对之间的RDF在近程(2~3 Å)具有显著的峰值,且随着半径的增大趋向于1,表明短程有序和长程无序的无定形结构特征是一致的。此外,相同离子对的峰值在同一位置,即具有相同的键长,表明NaCl溶液的浓度并不影响离子对的键长。

由图5(a)和图5(b)可知, $\text{Ca}_h-\text{O}_s$ 和 $\text{Ca}_h-\text{O}_w$ 的RDF在2.55 Å和2.75 Å到达峰值,说明 $\text{O}_s$ 与 $\text{O}_w$ 和 $\text{Ca}_h$ 之间有显著的相互作用,该结果与Richardson<sup>[21]</sup>的实验数据( $\text{Ca}-\text{O}$ : 2.2~2.9 Å)相吻合。当NaCl溶液浓度从0 mol/L增加到2 mol/L时, $\text{Ca}_h-\text{O}_s$ 的径向分布函数峰值逐渐降低, $\text{Ca}_h-\text{O}_w$ 的径向分布函数峰值逐渐升高,这是由于 $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子从C-S-H表面脱离进入层间溶液,与 $\text{H}_2\text{O}$ 分子中的O原子与成键,导致C-S-H内 $\text{O}_s$ 原子附近的 $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子

数量逐渐减少。该结果与C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH界面模型中C-S-H表面区域的 $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子分布一致。

由图5(c)可知, $\text{Na}-\text{O}_s$ 的RDF在2.55 Å到达峰值,表明 $\text{Na}^+$ 离子与C-S-H中的 $\text{O}_s$ 原子存在显著的相互作用。当NaCl溶液浓度从1 mol/L增加到2 mol/L时, $\text{Na}-\text{O}_s$ 的径向分布函数峰值逐渐增加,表明硅酸盐链附近的 $\text{Na}^+$ 离子增加。这是由于硅酸盐链上的 $\text{O}_s$ 原子对 $\text{Na}^+$ 离子有很强的吸附作用,硅酸盐链上的 $\text{O}_s$ 将 $\text{Na}^+$ 离子固定,导致 $\text{Na}^+$ 离子在C-S-H层聚集。

由图5(d)可知, $\text{Ca}_h-\text{Cl}$ 的RDF在2.75 Å处有第一个峰值,表明 $\text{Cl}^-$ 离子与 $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子之间存在显著的空间相关性。当NaCl溶液浓度从1 mol/L增加到2 mol/L时, $\text{Ca}_h-\text{Cl}$ 的径向分布函数峰值显著增加,表明在层间溶液中的 $\text{Cl}^-$ 离子附近 $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子增加, $\text{Cl}^-$ 离子能与 $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子更紧密地结合。此外,在3.81 Å附近还有另一个峰值,表明 $\text{Cl}^-$ 离子通过桥接水分子与 $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子配位,即存在 $\text{Ca}_h-\text{O}_w-\text{Cl}$ 相互作用<sup>[22]</sup>。



$\text{Ca}_h$ 为层间钙; $\text{O}_s$ 为C-S-H中硅链上的氧; $\text{O}_w$ 为层间溶液水中的氧

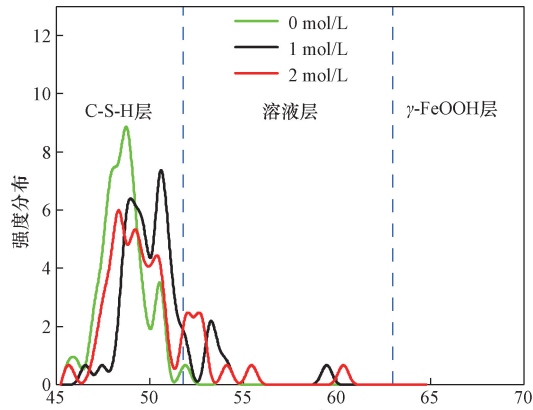
图5 不同C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH模型中不同离子对的径向分布函数

Fig. 5 Radial distribution function of different ion pairs in the different C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH models

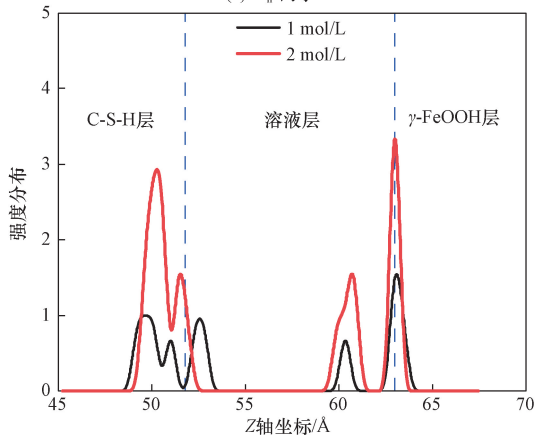
### 2.3 离子强度分布

离子强度分布曲线能直观地反映不同类型离子与基底表面之间的关系。图6为不同NaCl溶液浓度下 $\text{Ca}_h^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 离子在Z方向离子强度分布曲线图。由图6(a)可知,随着NaCl溶液浓度上升,由于C-S-H表面发生阳离子交换, $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子会扩散到层间溶液中,导致 $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子的强度峰从C-S-H层移动到溶液区域。

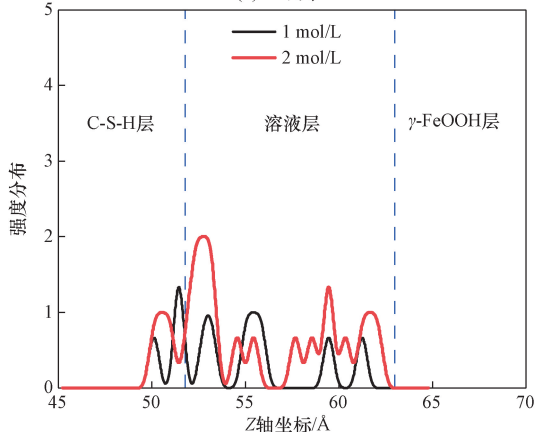
由图6(b)可知,当NaCl溶液浓度为1 mol/L时,



(a)  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子



(b)  $\text{Na}^+$  离子



(c)  $\text{Cl}^-$  离子

图6 不同离子密度分布曲线

Fig. 6 Distribution curves of different ion densities

由于C-S-H层表面的电负性以及硅酸盐链中 $\text{O}_s$ 原子能与 $\text{Na}^+$ 离子形成稳定的 $\text{Na}-\text{O}_s$ 离子键,导致 $\text{Na}^+$ 离子在C-S-H区域出现明显的强度峰。当NaCl溶液浓度为2 mol/L时,由于 $\text{Na}^+$ 离子的数量增多, $\text{Na}^+$ 离子与 $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子交换更加剧烈,导致更多的 $\text{Na}^+$ 离子在C-S-H区域内聚集,形成更高的强度峰。此外,由于 $\gamma$ -FeOOH表面中的羟基会暴露在溶液中, $\text{Na}^+$ 离子会渗透到 $\gamma$ -FeOOH表面羟基之间的空位,并与邻近的氧原子形成离子键,导致 $\gamma$ -FeOOH表面也出现 $\text{Na}^+$ 离子强度峰。

由图6(c)可知,当NaCl溶液浓度为1 mol/L时,由于C-S-H表面对阳离子具有亲和性,而对阴离子具有排斥性,故大部分 $\text{Cl}^-$ 离子强度峰位于区域溶液内。此外,在C-S-H表面附近的 $\text{Cl}^-$ 离子强度峰接近 $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子强度峰,表明 $\text{Cl}^-$ 离子受库伦效应被C-S-H表面脱离的 $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子吸引,并与 $\text{Cl}^-$ 离子形成Ca-Cl离子对。当NaCl溶液浓度为2 mol/L时,由于 $\text{Cl}^-$ 离子的数量增加, $\text{Cl}^-$ 离子与 $\text{Ca}_h^{2+}$ 离子之间存在相对稳定的作用,导致 $\text{Cl}^-$ 离子在区域溶液内的强度峰上升,且C-S-H表面附近的 $\text{Cl}^-$ 离子强度峰也上升。

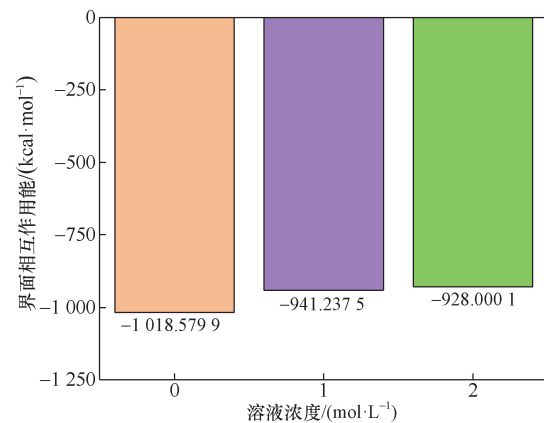
### 2.4 相互作用能

为充分了解NaCl溶液浓度对C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH界面黏结性能的影响,进一步计算了C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH界面的相互作用能,具体计算公式<sup>[23]</sup>为

$$E_{\text{interface}} = E_{\text{total}} - E_{\text{layers}} - E_{\text{solution}} \quad (2)$$

式(2)中: $E_{\text{total}}$ 为C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH体系的总势能; $E_{\text{layers}}$ 为C-S-H层和 $\gamma$ -FeOOH层的势能; $E_{\text{solution}}$ 为层间溶液的势能。此外,若相互作用能为负值,则说明两相相互吸引;反之说明两相相互排斥<sup>[24]</sup>。

图7为不同C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH模型的界面相互作用能。可见,3种结构的界面相互作用能分别为



$$1 \text{ kcal/mol} = 4.19 \text{ kJ/mol}$$

图7 不同C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH模型的界面相互作用能

Fig. 7 Interfacial interaction energy of the different C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH models

-1 018.579 9、-941.237 5 和 -928.000 1 kcal/mol,且相互作用能均为负值,表明 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 与层间溶液存在相互吸引作用。此外,随着 NaCl 溶液浓度增加,界面相互作用能逐渐减小。

随着 NaCl 溶液浓度增加, $\text{Ca}_h^{2+}$  离子从 C-S-H 表面脱离,扩散至层间溶液,同时  $\text{Na}^+$  离子由层间溶液往 C-S-H 表面聚集并与 C-S-H 中的  $\text{O}_s$  形成离子键,导致  $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  键数量减少, $\text{Ca}_h-\text{O}_w$  和  $\text{Na}-\text{O}_s$  的数量增多。由于  $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  的化学键强度大于  $\text{Ca}_h-\text{O}_w$  键和  $\text{Na}-\text{O}_s$  键<sup>[25-26]</sup>,故 NaCl 溶液的浓度越高,C-S-H 与  $\gamma$ -FeOOH 的键合相互作用减弱,导致 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 界面的相互作用能越小。

## 2.5 应力应变分析

图 8 为不同 NaCl 溶液浓度的 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 模型的应力-应变曲线。可见,所有模型的应力均随拉应变逐渐增加(弹性阶段),然后达到最大峰值,之后应力随应变的进一步增加逐渐减小(失效阶段)。通过计算弹性阶段曲线斜率确定模型的弹性模量分别为 37 926.47、32 867.23 和 30 842.06 MPa。C-S-H 与  $\gamma$ -FeOOH 之间的结合强度(峰值应力)分别为 634.29、578.72 和 569.36 MPa。此外,峰值应力对应的应变分别为 0.028 4、0.022 8、0.019 6。

随着 NaCl 溶液浓度升高,模型弹性模量、峰值应力、峰值应变均逐渐减小。随着层间 NaCl 溶液浓度的增加,C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 结构模型的失效需要的能量逐渐减少,该结果与相互作用能结论一致。由于在 C-S-H 表面发生 Na-Ca 离子交换, $\text{Na}^+$  离子往 C-S-H 表面聚集,会吸引更多水分子在界面区域,且水分子参与界面处  $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  键的竞争,导致 C-S-H 与  $\gamma$ -FeOOH 界面的成键效率降低<sup>[27]</sup>。另一方面,由于 C-S-H 表面脱离的  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子与溶液中的  $\text{Cl}^-$  离子产生吸附作用,并形成 Ca-Cl 离子对,取代了部分  $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  化学键,导致 C-S-H 与  $\gamma$ -FeOOH 之间界面的力学性能降低。因此随着层间溶液 NaCl 溶液浓度的增加,导致结构的键合强度降低。此外,C-S-H 与  $\gamma$ -FeOOH 之间的结合强度是通过层间溶液传递应力的综合效果<sup>[23]</sup>,故增加 NaCl 溶液浓度可以加速结构的断裂,从而促进峰值应变的减少。

## 3 结论

(1)随着 NaCl 溶液浓度的升高, $\text{Ca}_h^{2+}$  离子从 C-S-H 表面脱离扩散至层间溶液, $\text{Na}^+$  离子进入 C-S-H 层中, $\text{Ca}_h^{2+}$  离子对溶液中  $\text{Cl}^-$  离子具有吸附作用,导致 C-S-H 表面出现  $\text{Ca}_h^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  的离子团。此外,由于在弛豫过程中  $\gamma$ -FeOOH 表面羟基振荡,表面羟基中氧和氢暴露在层间溶液中,为 Na 离子提供吸

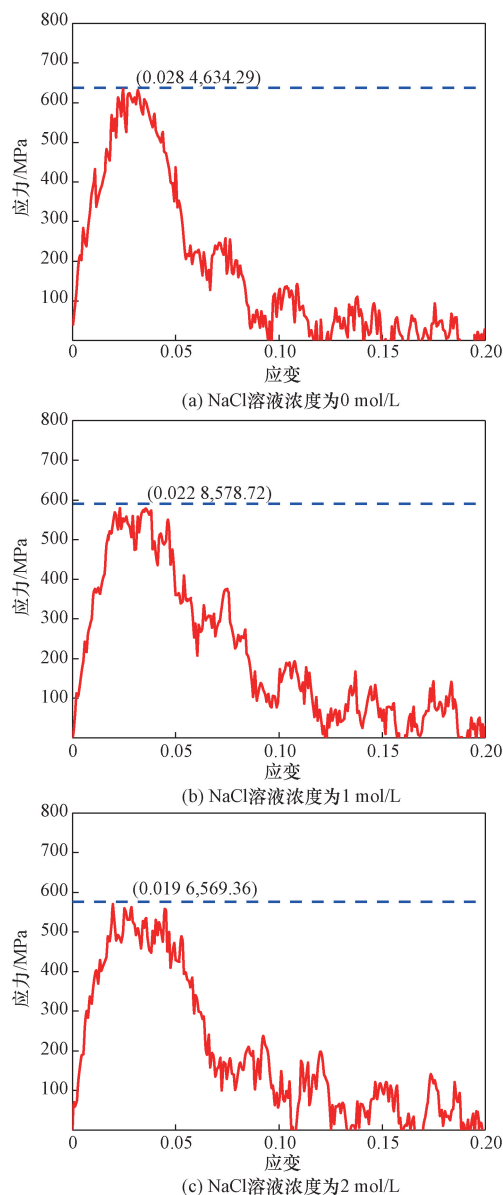


图 8 不同 NaCl 溶液浓度的 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 模型的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH model with different NaCl solution concentrations

附点位,致使  $\gamma$ -FeOOH 表面  $\text{Na}^+$  增多。

(2)  $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  和  $\text{Ca}_h-\text{O}_w$  的 RDF 在 2.55 Å 和 2.75 Å 到达峰值,该结果与实验数据( $\text{Ca}-\text{O}$ :2.2~2.9 Å)相吻合。当 NaCl 溶液浓度升高时, $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  的 RDF 峰值逐渐降低, $\text{Ca}_h-\text{O}_w$ 、 $\text{Ca}_h-\text{Cl}$  和  $\text{Na}-\text{O}_s$  的 RDF 峰值均逐渐升高。该结果与离子强度分布一致。

(3)不同 C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH 模型的应力-应变曲线均可分为两个阶段:弹性阶段和失效阶段。溶液中  $\text{Na}^+$  离子与 C-S-H 表面  $\text{Ca}_h^{2+}$  离子置换, $\text{Ca}_h^{2+}$  离子与水中  $\text{O}_w$  形成离子键,导致 C-S-H 表面  $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  离子键减少。 $\text{Ca}_h-\text{O}_s$  离子键的强度和稳定性优于  $\text{Ca}_h-\text{O}_w$ ,故随着界面 NaCl 溶液浓度的升高,

C-S-H/ $\gamma$ -FeOOH界面相互作用能和峰值应力均呈下降趋势。从原子尺度揭示了钢筋混凝土的侵蚀机理, 为工程中高耐久性钢筋混凝土的设计提供指导。

### 参 考 文 献

- [1] Chen J, Huang C, Yang C, et al. Non-linear ultrasonic investigation of interface debonding of steel-concrete composites [J]. *Insight: Non-destructive Testing and Condition Monitoring*, 2018, 65(3): 155-160.
- [2] 陈梦成, 杨超, 谢国强, 等. 氯盐环境下钢筋混凝土梁的黏结试验研究 [J]. *铁道学报*, 2019, 41(8): 84-93.  
Chen Mengcheng, Yang Chao, Xie Guoqiang, et al. Experimental study on bonding of reinforced concrete beams under chloride salt environment [J]. *Journal of Railway*, 2019, 41(8): 84-93.
- [3] Shang H S, Zhou J H, Fan G X, et al. Study on the bond behavior of steel bars embedded in concrete under the coupling of sustained loads and chloride ion erosion [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 276: 121684.
- [4] 刘柯楠, 杨晓林, 曹健, 等. 硫酸盐侵蚀冻融循环下聚乙烯醇纤维钢筋混凝土的黏结性能试验研究 [J]. *科学技术与工程*, 2024, 24(7): 2869-2875.  
Liu Kenan, Yang Xiaolin, Cao Jian, et al. Experimental study on bond behavior of polyvinyl alcohol fiber reinforced concrete under freeze-thaw cycles of sulfate attack [J]. *Science Technology and Engineering*, 2024, 24(7): 2869-2875.
- [5] 杨进波, 赵钰洋, 尹航. 基于分子动力学的 C-S-H 凝胶性能研究进展 [J]. *材料导报*, 2021, 35(5): 5095-5101, 5121.  
Yang Jinbo, Zhao Zhenyang, Yin Hang. Progress of C-S-H gel properties based on molecular dynamics [J]. *Materials Herald*, 2021, 35(5): 5095-5101, 5121.
- [6] Wu J Q, Sang W L, Li D, et al. Molecular dynamics simulation of temperature effects on sodium chloride solution adsorption in  $\gamma$ -FeOOH nanopores [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 449: 138410.
- [7] Tu Y M, Yuan L, Liu D Y, et al. Molecular dynamics simulations of chloride and sulfate ion transport in C-S-H gel and  $\gamma$ -FeOOH nanopores [J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2022, 20(12): 720-731.
- [8] Pellenq R J M, Kushima A, Shahsavari R, et al. A realistic molecular model of cement hydrates [J]. *Proceedings of The National Academy of Sciences of The United States of America*, 2009, 106(38): 16102-16107.
- [9] Allen A J, Thomas J J, Jennings H M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(4): 311-316.
- [10] Luo H, Su H Z, Dong C F, et al. Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in alkaline environment [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 96: 502-507.
- [11] Guo Q, Li X Z, Song Y L, et al. Effect of rust inhibitor on the composition of steel passive film in carbonized concrete [J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 16: e00892.
- [12] Hou D S, Zhang K X, Hong F, et al. The corrosion deterioration of reinforced passivation film; the impact of defects [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 582: 152408.
- [13] Luo Q, Zhang X Y, Li Y Y, et al. Interfacial degradation of calcium silicate hydrate and epoxy under ahygrothermal environment; an experimental and molecular model study [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(3): 1607-1621.
- [14] 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*, 2004, 108(4): 1255-1266.
- [15] Liu Z Y, Xu D, Gao S, et al. Assessing the adsorption and diffusion behavior of multicomponent ions in saturated calcium silicate hydrate gel pores using molecular dynamics [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(9): 3718-3727.
- [16] Kai M F, Hou D S, Sanchez F, et al. Nanoscale insights into the influence of seawater (NaCl) on the behavior of calcium silicate hydrate [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2023, 127(18): 8735-8750.
- [17] Tu Y M, Yu Q, Wen R J, et al. Molecular dynamics simulation of coupled water and ion adsorption in the nano-pore of a realistic calcium-silicate-hydrate gel [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 299: 123961.
- [18] Hou D H, Xu X Q, Ge Y M, et al. Molecular structure, dynamics and adsorption behavior of water molecules and ions on [0 1 0] surface of  $\gamma$ -FeOOH: a molecular dynamics approach [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 224: 785-795.
- [19] Yang J B, Zhao G Q, Yin H, et al. Effects of C-S-H gel surface structure on sodium chloride evaporation crystallization in C-S-H gel nanopores with molecular dynamics analysis [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 639: 158159.
- [20] 马彬, 朱林伟, 牛海华. 水分子对无定形 C-S-H 凝胶微结构和力学性能的影响 [J]. *材料科学与工程学报*, 2021, 39(2): 271-276, 303.  
Ma Bin, Zhu Linwei, Niu Haihua. Effect of water molecules on microstructure and mechanical properties of amorphous C-S-H gel [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2021, 39(2): 271-276, 303.
- [21] Richardson I G. Model structures for C-(A)-S-H(I) [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 2014, 70(6): 903-923.
- [22] Tu Y M, Wen R J, Yu Q, et al. Molecular dynamics study on coupled ion transport in aluminum-doped cement-based materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 295: 123645.
- [23] Kai M F, Zhang L W, Liew K M. Atomistic insights into structure evolution and mechanical property of calcium silicate hydrates influenced by nuclear waste caesium [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411: 125033.
- [24] Zhou Y, Peng Z H, Huang J L, et al. A molecular dynamics study of calcium silicate hydrates-aggregate interfacial interactions and influence of moisture [J]. *Journal of Central South University*, 2021, 28(1): 16-28.
- [25] Hou D S, Zhang J R, Li Z J, et al. Uniaxial tension study of calcium silicate hydrate (C-S-H): structure, dynamics and mechanical properties [J]. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 2015, 48(11): 3811-3824.
- [26] Yang J, Zhang G Z, Ding Q J, et al. Influence of associated cations on the transport and adsorption of chloride ions in the nano-channel of calcium aluminosilicate hydrate gel: a molecular dynamics study [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials*, 2022, 37(5): 963-976.
- [27] Hou D S, Yang Q R, Wang P, et al. Unraveling disadhesion mechanism of epoxy/CSH interface under aggressive conditions [J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 146: 106489.