

ПЛОТНОУПАКОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ – ОСНОВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Гречихин Л.И.¹, д.ф.-м. н., проф., Подлозный Э.Д.², к.т.н., доц, с.н.с.

¹ Минский государственный высший авиационный колледж, Беларусь
² ЧУО «БИП-институт правоведения», г. Минск, Беларусь

Введение. В строительстве минеральные вяжущие вещества используются широко для осуществления прочных связей между различными конструкционными элементами. Наиболее употребительными минеральными вяжущими являются высокопрочный гипс, полуводный гипс, известково-кремнеземистое вяжущее, портландцемент и др. Когда рассматривается применение того или иного вяжущего, то исходят из анализа их энергий связи как внутри минерального вяжущего, так и с основой, для которой оно предназначено. Важным при этом является реализация способа применения минерального вяжущего вещества. Свойство минеральных вяжущих веществ эффективно растворяется в воде, используется в технологии их применения. Полученные экспериментальные данные в этом направлении позволили не только определить и классифицировать поверхностно активные вещества на основе минеральных вяжущих веществ, но и разработать технологию применения их в строительстве. В настоящее время не возникает особых трудностей в реализации технологии применения поверхностно активных веществ. Однако интенсификация строительства разных объектов ставит новые требования к выбору строительных материалов и их эффективного применения.

В этой связи возникает **цель**: выяснить 1) каким образом формируются физико-химические свойства минеральных вяжущих веществ, 2) по каким параметрам их следует классифицировать и 3) почему именно вода позволяет эффективно использовать эти вещества в строительстве.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ сложных структур минеральных вяжущих веществ на атомно-молекулярном и кластерном¹⁾ уровнях их рассмотрения;
- разработать метод расчета энергий связи разных типов взаимодействий;
- обосновать, когда образуется плотноупакованное состояние;
- рассмотреть влияние среды на энергетические связи бинарных взаимодействий;
- выяснить роль воды на процесс образования плотноупакованного состояния в композитных строительных материалах.

Последовательно рассмотрим сформулированные задачи.

Структура минеральных вяжущих веществ. В **высокопрочном гипсе** в качестве минерального вяжущего вещества применяется минерал гипса, который содержит сложную молекулу, состоящую из молекулы сульфата кальция и двух молекул воды $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Молекулы воды находятся в связанном состоянии и поэтому представляют собой кристаллизационную воду.

Сульфат кальция есть результат соединения двух молекул оксида кальция CaO и триоксида серы SO_3 . Вода обрамляет молекулу сульфата кальция с двух сторон, образуя сложную систему из трех молекул.

При нагревании до $150\text{-}180^\circ\text{C}$ гипс теряет воду и превращается в жженный гипс или **алебастр** $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сложная молекула которого содержит две молекулы сульфата кальция и одну молекулу воды.

В качестве минерального вяжущего вещества используют также **строительную известь**, основу которой формирует оксид кальция. Оксид кальция с водой образует гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, т.е., гашеную известь. Из обычного представления гашеной извести формулой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ следует, что атом кальция содержит два радикала OH . Реально ситуация иная: молекула оксида кальция соединяется с молекулой воды без диссоциации. Совместно они образуют сложную молекулу, не изменяя своих химических свойств.

Гашеная известь, соединяясь с молекулой диоксида углерода, образует молекулу карбоната кальция

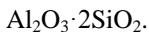


Следовательно, карбонат кальция является минеральным вяжущим веществом в строительной извести.

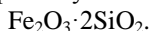
¹⁾ Под кластером в данном случае рассматривается система большого числа атомов или молекул, объединенных общими валентными электронами, т.е., огромная молекулярная система, состоящая из атомов или молекул.

Портландцемент в строительной индустрии является основным минеральным вяжущим веществом, основу которого составляет силикат кальция $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. В первом варианте вокруг одной молекулы двуокиси кремния располагаются три молекулы диоксида кремния, а во втором варианте вокруг одной молекулы диоксида кремния располагаются только две молекулы оксида кальция.

В портландцементе диоксид кремния может соединяться не только с молекулами оксида кальция, но и с молекулами глинозема, образуя структуру



Аналогичные образования реализуются и с молекулами гематита



Из краткого рассмотрения разных минеральных вяжущих веществ установлено, какие молекулы и в каком соотношении при образовании сложных структур они реализуются в каждом конкретном случае. Теперь важно установить их внутренние межатомные и межмолекулярные силы взаимодействия, а также, какие силы возникают, когда образуются их сложные комплексы.

Энергии связи разных типов взаимодействий. При рассмотрении протекания разных химических реакций определяют величину энергии активации. Энергия активации определяется разностью энергий связи исходных частиц до протекания реакции и после протекания реакции. Если химическая реакция протекает путем взаимодействия атомов с образованием молекул, то такая реакция является экзотермической. Для таких реакций энергия активации отрицательная. В случае распада молекул на отдельные составляющие энергия активации всегда положительная, а при взаимодействии разных молекул с образованием другого вида молекул энергия активации может быть как положительной, так и отрицательной. Поэтому надо знать все энергии связи исходных и полученных продуктов в результате протекания химической реакции. Энергии связи, а также энергии энтальпии разных химических реакций преимущественно определяются экспериментально в калориметрах и, как правило, без учета влияния окружающей среды. Практически приходится сталкиваться с протеканием химических реакций в разных средах, учет влияние которых является проблемой. Поэтому возникает необходимость создать достаточно адекватные методы теоретического расчета энергий связи в отдельных молекулах, между молекулами и между кластерами, в которых автоматически учитывалось бы влияние окружающей среды.

Радиусы многократных ионов определены с применением собственных волновых функций Слэтера [5,6]

$$\langle r \rangle = \frac{(2n^* + 1)n^* a_0}{2(Z^* - \gamma)}, \quad (1)$$

где n^* - эффективное главное квантовое число; Z^* - эффективный заряд; a_0 - радиус атома водорода, равный 0,529 Å и $(Z^* - \gamma)$ - эффективный заряд остова ядра атома. Эффективный заряд в ряде случаев определяется по значению радиуса нейтрального атома, так как значение эффективного главного квантового числа определено Слэтером [5] достаточно грубо.

При рассмотрении взаимодействия между атомами, молекулами и кластерами рассматривалось только бинарное взаимодействие, т.к. тройными и более высокими взаимодействиями можно вполне пренебречь.

При бинарном взаимодействии учитывались только электрические связи разных видов, которые представляются в виде следующего ряда [7]

$$E_{\text{рез.}} = \sum_k \frac{a_k}{r^k}. \quad (2)$$

Здесь при $k=0$ производится выбор начала отсчета энергии; при $k=1$ рассматриваются обменная, ионная и наведенная энергия связи; при $k=2$ это энергия взаимодействия точечный заряд – электрический диполь; $k=3$ - взаимодействие электрический диполь - электрический диполь и т.д. Последующими взаимодействиями можно пренебречь.

Отсюда следует, что для правильного расчета энергий связи необходимо знать, какими электрическими встроенными диполями обладают атомные и молекулярные системы. В молекулярных системах встроенный электрический диполь определяется системой расположения дипольных электрических моментов отдельных атомов, которое обеспечивает минимум энергии связи. Поэтому надо знать только какими встроенными дипольными электрическими моментами обладают исходные атомы.

Ч. Коулсон [8] впервые обратил серьезное внимание на взаимодействие s-электронов с p-, d- f-электронами внутри сложных атомных систем, которое приводит к деформации электронных оболочек s-электронов и к образованию встроенного дипольного электрического момента, отличного от нуля. Конкретно им был произведен расчет встроенного электрического момента для нейтрального атома углерода и получено значение $p_{\gamma} = 7,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Аналогичный расчет был выполнен для нейтрального атома кислорода [9] и составил $p_{\gamma} = 5,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Реально, при образовании молекул, исходные

атомы находятся в виде положительных ионов, для которых встроенные электрические моменты рассчитать по методике предложенной Ч. Коулсоном не представляется возможным. Нужны другие подходы. Для этого в работах [10,11] разработан другой метод расчета встроенных дипольных электрических моментов с учетом коллективного взаимодействия разных электронных оболочек в сложной атомной системе для любой кратности ионизации.

Кратко метод заключается в следующем. Средние удаления электронов s - p - и d -состояний разные, и их волновые функции взаимно перекрываются. Вследствие этого происходит гибридизация волновых функций s , p и d состояний [10,11]. Результирующая волновая функция бинарного взаимодействия является суперпозицией волновых функций этих состояний. Тогда для единичного силового центра получаем

$$\bar{x}^2 = 384\bar{r}_1\bar{r}_2C_1C_2\alpha^4\beta^4\left(\frac{1}{\alpha^5\beta^3} + \frac{1}{\alpha^3\beta^5}\right) \quad (3)$$

где коэффициенты $C_1C_2 = \frac{1}{8}P_1P_2S$; P_1 и P_2 – вероятности пребывания взаимодействующих электронов вблизи первого и второго состояния соответственно; \bar{r}_1 и \bar{r}_2 – средние радиусы удаления взаимодействующих электронов от ядра первого и второго энергетического состояния в атомных единицах; S – интеграл перекрытия взаимодействующих электронов.

На основании (3) с учетом принципа Паули результирующий встроенный электрический момент выразится в виде следующей суммы

$$\bar{d}_y = d\sum_i\Delta\bar{r}_i, \text{ а } \Delta\bar{r}_i = \sqrt{\bar{x}^2}. \quad (4)$$

Значения смещения электронных оболочек от центра атома и соответствующие им встроенные электрические диполи для атомов и ионов кислорода, кальция, водорода, углерода, кремния, железа, алюминия и серы приведены в табл. 1.

Расчет разных типов энергий связи производился в следующей последовательности:

1. Определялось обменное взаимодействие, которое соответствует ковалентной связи.
2. Вычислялась ионная связь.
3. Определялось взаимодействие типа точечный заряд – электрический диполь

4. Вычислялась величина энергии взаимодействия электрический диполь – электрический диполь.

В ковалентной и ионной связях необходимо учитывать влияние образующегося потенциального барьера между взаимодействующими частицами. На рис. 1 показана общая схема двухчастичного взаимодействия с учетом наличия встроенных дипольных электрических моментов и возникновения увеличенной плотности электронного облака между взаимодействующими частицами вследствие обмена валентными электронами. При рассмотрении процесса обмена валентными

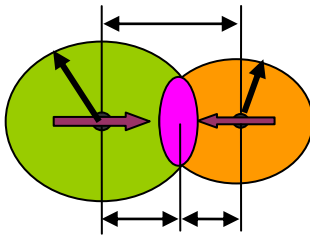


Рис. 1. Общая схема двухчастичного взаимодействия

электронами между взаимодействующими сложными частицами следует учитывать следующее. Электрон, переходя от одного атома к другому, частично отражается и задерживается на границе раздела взаимодействующих частиц. Вероятность такого события равна произведению вероятности пребывания валентного электрона вблизи первой частицы P_1 и вероятности, того, что электрон не перейдет ко второй частице $(1-S)^2$. Одновременно и второй электрон, отражается от границы раздела с вероятностью такого же произведения $P_2(1-S)$. Возникшее облако электронной плотности на границе раздела создает отрицательный барьер. Наличие такого барьера затрудняет обмен электронами между взаимодействующими частицами, что в конечном итоге ослабляет ковалентную и ионную связь. В определении вероятности обмена электронами необходимо учитывать вероятность прохождения валентными электронами потенциального барьера вследствие туннельного эффекта. Ширина потенциального барьер $\Delta r = |r_2 - r_1|$, а величина заряда, сосредоточенного между взаимодействующими частицами, равна $\Delta q = P_1 P_2 (1-S)^2 e$. Тогда коэффициент прозрачности потенциального барьера для частицы

А

$$\eta_i = \frac{D_i}{D_0} = \exp \left[- \frac{4\pi\sqrt{2m_e dqe / 4\pi\epsilon_0 r_i} \Delta r}{h} \right], \quad (5)$$

²⁾ Здесь S – значение интеграла перекрытия, который определяется в квантовой механике вариационным методом.

а для частицы

$$B \quad \eta_2 = \frac{D_2}{D_0} = \exp \left[-\frac{4\pi\sqrt{2m_e dqe/4\pi\epsilon_0 r_2} \Delta r}{h} \right]. \quad (6)$$

Образующийся избыточный отрицательный заряд между частицами взаимодействует с ионным остовом первой и второй частицами. В результате возникнет обменная энергия связи

$$E_{\text{взаим}} = -\frac{2P_1 P_2 (1-S)^2 e^2 \left[\frac{Z_1^*}{r_1} + \frac{Z_2^*}{r_2} \right]}{4\pi\epsilon_0}. \quad (7)$$

Непосредственный обмен валентными электронами между взаимодействующими частицами создает электрическую энергию связи в динамике. Метод решения такой задачи был предложен Шредингером и представляется достаточно сложно в следующем виде [10]

$$E_{\text{св.рез}} = \eta_1 \eta_2 \begin{cases} -\frac{2E_{\text{св},0} r_e^6}{r^6} + \frac{E_{\text{св},0}^* r_e^{12}}{r^{12}}, & \text{npu } r \leq r_e; \\ \sum_{i=1}^3 N_i \kappa_i^2 \left[\sum_{k=0}^3 \sum_{l=0}^3 Z_{a,k}^* Z_{b,l}^* \int_{(a)} \int_{(b)} \rho_{e,a}(\epsilon_k) \rho_{e,l}(\epsilon_l) \left(\frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1+S} \right) d\epsilon_k d\epsilon_l \right] \text{npu } r > r_e. \end{cases} \quad (8)$$

Здесь r_e – равновесное расстояние между взаимодействующими частицами; N_i – число частиц в i -й координационной сфере; κ_i – коэффициент видности; $Z_{a,k}^*, Z_{b,l}^*$ – эффективные заряды взаимодействующих частиц; $\rho_{e,a}(\epsilon_k), \rho_{e,b}(\epsilon_l)$ – распределение электронной плотности вокруг силовых центров взаимодействующих частиц k -ом и l -ом энергосостояниях; $H_{1,1}, H_{1,2}$ и S – соответственно интегралы кулоновский, обменный и перекрытия.

В определении **ионной связи** в бинарном взаимодействии сложных частиц следует учитывать следующее. Если валентный электрон первой частицы переходит ко второй частице, то такое событие произойдет с вероятностью $(1-P_1)S$, а валентный электрон второй частицы находится вблизи своей частицы и не переходит к первой частице обладает вероятностью $P_2(1-S)$. Результирующая вероятность такого события с учетом прозрачности потенциального барьера равна $\eta_1(1-P_1)S \cdot P_2(1-S)$. Аналогичная ситуация реализуется, когда валентный электрон второй частицы переходит к первой частице, а электрон первой частицы не переходит ко второй частице. Такое событие обладает вероятностью $\eta_2 P_1(1-S) \cdot (1-P_2)S$. Как в первом, так и во втором случаях возникает ионная связь. Следовательно, при бинарном взаимодействии двух одинаковых частиц или разноименных частиц энергия ионной связи в общем виде определяется по формуле

$$E_{ион} = [\eta_1(1 - P_1)P_2 + \eta_2P_1(1 - P_2)]S(1 - S) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e^2}. \quad (9)$$

Связь точечный заряд-диполь в бинарном взаимодействии сложных частиц возникает в случае, когда реализуется ионная связь. В этом случае получаем

$$E_{e-d} = \pm 2\eta_1 P_1(1 - P_2)(1 - S)S \frac{ep_{\alpha,2}}{4\pi\epsilon_0 r_e^2} \mp 2\eta_2(1 - P_1)P_2(1 - S)S \frac{ep_{\alpha,1}}{4\pi\epsilon_0 r_e^2}, \quad (10)$$

где $p_{\alpha,1}$ и $p_{\alpha,2}$ – встроенные дипольные электрические моменты ионов взаимодействующих частиц. Избыточный отрицательный заряд взаимодействует с дипольным электрическим моментом, как с первой, так и со второй частицами

$$E'_{e-d} = \pm 2 \frac{dqp_{\alpha,1}}{4\pi\epsilon_0 r_1^2} \mp 2 \frac{dqp_{\alpha,2}}{4\pi\epsilon_0 r_2^2}. \quad (11)$$

Наличие встроенных электрических моментов во взаимодействующих частицах приводит к возникновению диполь-дипольного взаимодействия, как положительного, так и отрицательного.

Диполь-дипольная связь в бинарном взаимодействии сложных частиц. в общем случае определяется по формуле [10]:

$$E_{дип-дип} = \frac{p_{\alpha,1}p_{\alpha,2}\varphi(\alpha_i, N_i)}{4\pi\epsilon_0 r_e^3}. \quad (12)$$

Здесь $\varphi(\alpha_i, N_i)$ – функциональная связь от взаимного расположения электрических диполей в структуре молекулы или конденсированной среды.

Таким образом, сложное по своей конфигурации электрическое поле, формируемое диполями, приводит к тому, что следует учитывать взаимное расположение диполей друг относительно друга, которое формируется строением молекулы или кристалла.

Бинарное взаимодействие между частицами конденсированной среды ослабляется крутильными колебаниями в плоскостях XZ и YZ . Это две степени свободы. Поэтому $E_{pez}(1) = E_0 + k_B T$. Учет колебания частиц вещества в плоскости, перпендикулярной радиусу, соединяющего взаимодействующие частицы дополнительно уменьшает энергию связи

$$E_{pez}(2,3) = E_0 + 2k_B T. \quad (13)$$

В конденсированном состоянии на основании закона Дюлонга и Пти тепловая энергия распределена по шести степеням свободы. Поэтому в этом случае

$$E_{св.,pez} = E_{св.,0} + 3k_B T. \quad (14)$$

Кластерная модель конденсированного состояния четко определена в работах [10,13-19]. Особенно в жидкостях ближний порядок формируется внутри кластеров, а в свободном пространстве находятся исходные частицы вещества, которые совершают трансляционное движение между кластерами. Плотность упаковки частиц в кластере соответствует плотности упаковки кристалла (0,68 – 0,74). Плотность упаковки свободных частиц вещества в межкластерном объеме составляет 0,44 – 0,47 [17]. Это экспериментальный факт, полученный с применением метода молекулярной динамики совместно с рентгеноструктурным анализом.

Взаимодействие с первой координационной сферой формирует кластер с наиболее плотной упаковкой частиц и с наибольшей энергией связи. Это основной кластер, который содержит 7 атомов в случае простой кубической структуры; 9 атомов в случае объемоцентрированной структуры и 13 атомов содержится в гранецентрированной структуре. Основной кластер, взаимодействуя со свободными атомами межкластерного объема, может увеличиваться в размерах с понижением температуры.

При низких температурах свободные атомы в межкластерном объеме отсутствуют. Межкластерное взаимодействие уплотняет структуру и тогда каждый атом обладает энергией связи, которая обусловлена ковалентной связью со всеми атомами всех трех координационных сфер. В этом случае все вещества, в том числе и металлы, представляют собой ковалентные кристаллы. Формируется некое замороженное состояние с плотной упаковкой кластеров, когда граница между кластерами исчезает и отсутствует между ними свободное пространство. При этом атомы (молекулы) третьей координационной сферы обобщаются.

Количество связанных частиц в кластере с ростом температуры практически падает по линейному закону, а количество свободных частиц, приходящихся на один кластер, возрастает по линейному закону [10].

В решеточной кластерной структуре в зависимости от расположения кластеров относительно друг друга возникают межкластерные пустоты. Для ГЦК структуры - это пустоты $4,05R_0$, $3R_0$, $1,5R_0$, $0,5R_0$ и $0,3092R_0$, а для ОЦК структуры – $3,63R_0$, $1,5R_0$ и $0,4142R_0$. Пустоты $4,05R_0$, $3R_0$, и $0,3092R_0$ ГЦК структуры; $3,63R_0$ и $0,4142R_0$ ОЦК структуры имеют сфероидальную форму, а остальные пустоты – щелевидную форму и расположены хаотически друг относительно друга [10,19]. (R_0 – равновесное расстояние между частицами в структуре.)

Ранее полагалось, что это трещины. Наличие щелевидных пустот в кристалле является причиной возникновения дислокаций.

Большие пустоты сферической формы в гранецентрированной структуре формируются пятью кластерами, а в объемцентрированной структуре – шестью кластерами. Радиус большой сферической пустоты составляет 1,5-2 *нм*. Минимальный размер частиц наполнителя сферической формы, которые достаточно быстро заполняют сфероидальные пустоты большого размера, для большинства веществ составляет 3-5 *нм*. В результате образуются монолитные частицы, которые обладают всеми свойствами композиционного кристалла и, взаимодействуя друг с другом, формируют отдельные кристаллические блоки размером 10-ть и более *нм*.

При понижении температуры пористая структура нивелируется, кластеры исчезают, и образуется монолитная плотноупакованная структура. Это принципиально отличает твердое тело с плотноупакованным состоянием от твердого тела в виде кристалла. Такое особое агрегатное состояние было предсказано в работе [10], а экспериментальное доказательство подобного состояния было осуществлено и описано в работе [20].

Плотнупакованное состояние возникает для многих твердых тел вблизи абсолютного нуля температуры. В этом случае изменяются электрические и магнитные свойства, возникает сверхпроводимость, возрастают механические свойства, изменяются тепловые и оптические свойства.

Искусственно плотноупакованные структуры создают путем нанесения поверхностно активного покрытия в виде пленки из атомов, молекул или кластеров, обладающих сравнительно большим встроенным дипольным электрическим моментом. В этом случае на кластерных структурах других материалов вначале происходит заполнение открытых межкластерных пустот, основного материала, а затем формируются монослои, которые связаны между собой диполь-дипольным взаимодействием вдоль поверхности и нормально к поверхности. Такое расположение молекул приводит к плотному монолитному образованию с энергией связи вдоль поверхности и нормально к поверхности. В результате реализуется упрочнение поверхности исходного материала во много раз. Поверхностно активное вещество наноразмерного уровня на твердой поверхности конструкционного материала представляет собой по существу новое агрегатное состояние с необычными физико-химическими, механическими, тепловыми, электрическими и магнитными свойствами. В этом направлении уже получены обнадеживающие результаты [12-14].

Применяя общий подход получения результирующей энергий связи с учетом всех возможных типов взаимодействий на основании [2], получены энергии связи двухатомных молекул CaO, SO, OH, CO, SiO и FeO, которые входят в качестве основных в каждом минеральном вяжущем веществе. Результаты сведены в табл. 1. В формировании минеральных вяжущих веществ участвуют трехатомные молекулы SiO₂, H₂O, CO₂, SO₂, а также четырехатомная молекула SO₃. Основные параметры этих молекул сведены в табл. 2.

Таблица 1. Основные параметры двухатомных молекул

Параметры	Молекулы						
	SiO	CaO	OH	SO	CO	FeO	AlO
$R_{эфф.}, \text{ \AA}$	1,73	2,29	1,75	2,57	2,05	3,01	3,29
$E_{св.}, \text{ \text{эВ}}$	8,2	4,3	4,4	3,357	11,09	4,2	5,14
$\Theta_i, \text{ \text{эВ}}$	10,51	6,5	13,18	12,1	14,01	9,73	9,56
$p_{\text{Э}} \cdot 10^{30},$ Кл·м	10,3	30,88	5,73	5,03	17,6	29,24	3,49

Таблица 2. Основные параметры трехатомных молекул и четырехатомной молекулы SO₃

Параметры	Молекулы				
	SiO ₂	H ₂ O	CO ₂	SO ₂	SO ₃
$R_{эфф.}, \text{ \AA}$	2,98	2,03	2,16	3,24	3,91
$E_{св.}, \text{ \text{эВ}}$	4,63	5,12	5,45	5,02	3,55
$\Theta_i, \text{ \text{эВ}}$	11,7	12,614	13,79	12,34	12,62
$p_{\text{Э}} \cdot 10^{30},$ Кл·м	10,3	6,13	17,60	5,03	7,78

В формировании поверхностно-активных веществ участвуют многоатомные молекулы и их комплексы вида CaO·SO₃, CaO·CO₂, H₂O·CaO·SO₃·H₂O, CaO·SiO₃·H₂O·CaO·SiO₃, SiO₂·Al₂O₃·SiO₂, SiO₂·Fe₂O₃·SiO₂.

Чтобы обеспечить максимальную энергию связи в каждой сложной молекулярной комбинации, необходимо выстраивать отдельные молекулы друг за другом. Такое их расположение будет создавать максимальную энергию связи в плотноупакованном состоянии, которое обеспечивает максимальное сцепление разных составных блоков в строительной конструкции.

Основные параметры таких высокомолекулярных соединений и их комплексов, формирующих плотноупакованное состояние, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры многоатомных молекул и комплексов

Параметры	Многоатомные молекулы и комплексы					
	CaSO ₄	CaCO ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	2CaSO ₄ ·H ₂ O	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	Fe ₂ O ₃ ·2SiO ₂
Размер, Å	8,3X4,2	7,1X4,2	4,48	4,48	4,84	4,59
$E_{св.}$, эВ	0,113	0,330	0,296	0,296	0,10	0,351
$p_{Э} \cdot 10^{30}$, Кл·м	38,7	48,5	50,96	67,89	30,34	49,84

После установления основных характерных параметров минеральных вяжущих веществ, рассмотрим, как формируется плотноупакованное состояние при схватывании бетона и какую роль выполняет водная среда в этом процессе. При замешивании бетона в водной среде добавляются частицы песка кремнезема (SiO₂), глинозема (Al₂O₃) и гематита (Fe₂O₃). Поэтому необходимо определить энергию связи молекул минеральных вяжущих веществ с такой основой.

Примерное расположение молекул минеральных вяжущих веществ сульфата кальция на основе кремнезема показано на рис. 2. Длины l_1 , l_2 , l_3 расчета были использованы соответственно следующие значения: 8,37; 4,46 и 2,95 Å. В данном случае энергия адгезии составляет 0,202 эВ.

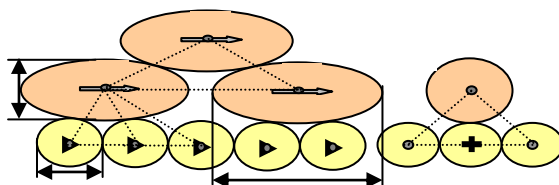


Рис. 2. Расположение молекул сульфата

Такая энергия адгезии будет полностью разрушаться при температуре 2340 К, которая превышает температуру плавления кремнезема ~ 2000 К.

Сами молекулы, взаимодействуя между собой, формируют плотноупакованное состояние. Бинарная связь между молекулами сульфата кальция в плотноупакованном состоянии перпендикулярно плоскости основы ~ 0,282 эВ, а вдоль поверхности основы кремнезема ~ 0,243 эВ. Получается, что плотноупакованный слой начинает разрушаться вначале вдоль поверхности частиц кремнезема при температуре ~ 2820 К. Затем при температуре 3270 К начнет разрушаться плотноупакованный слой.

Аналогично на частицах песка кремнезема располагаются молекулы карбоната кальция. С основной частиц кремнезема энергия связи составляет 0,253 эВ, а между молекулами карбоната кальция в плотноупакованном состоянии перпендикулярно поверхности частиц кремнезема – это 0,443 эВ, а вдоль поверхности – 0,382 эВ.

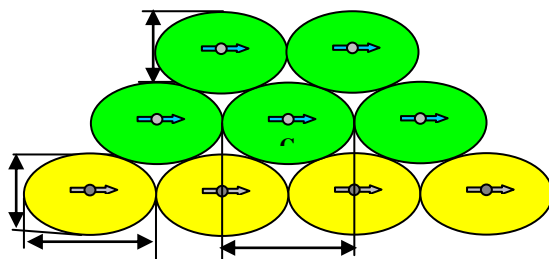


Рис. 3. Расположение молекул сульфата

На поверхностях частиц глинозема молекулы сульфата кальция и карбоната кальция располагаются иначе. Эта ситуация демонстрируется на рис. 3. Размеры соответственно равны: $l_1 = 7,33 \div 8,15 \text{ \AA}$; $l_2 = 3,63 \text{ \AA}$; $l_3 = 7,74 \text{ \AA}$; $l_4 = 4,46 \text{ \AA}$. Для указанных значений размеров взаимодействующих частиц энергия адгезии сульфата кальция на основе глинозема составляет 0,068 эВ, а для карбоната кальция – это 0,085 эВ. Энергия связи сульфата кальция в плотноупакованной структуре вдоль поверхности обладает значением 0,363 эВ, а нормально к поверхности – 0,387 эВ. Аналогично для карбоната кальция на основе глинозема энергия связи вдоль поверхности частиц глинозема – 0,570 эВ, а нормально к поверхности – 0,609 эВ. Следовательно, плотноупакованная структура сульфата кальция должна отслаиваться от частиц глинозема при температуре 790 К, а для карбоната кальция – это 990 К. В случае замешивания бетона с песком, в котором в достаточном количестве присутствуют частицы гематита, то применять в качестве поверхностно активного связующего вещества сульфат кальция не представляется возможным вследствие большого размера его вытянутых молекул. В качестве связующего следует применять только карбонат кальция. Тогда расположение молекул карбоната кальция на кристалле гематита будет таким, как это показано на рис. 3. В этом случае энергия адгезии составит 0,091 эВ. Энергия связи молекул карбоната кальция в плотноупакованной структуре вдоль поверхности частиц гематита составляет $\sim 0,607 \text{ эВ}$ и нормально к поверхности гематита $\sim 0,648 \text{ эВ}$. Отслаиваться от основы гематита плотноупакованный слой карбоната кальция будет при температуре 1050 К.

Заключение

Таким образом, если при замешивании бетона в используемом песке в достаточном количестве присутствуют частицы песка глинозема и гематита, то в качестве связующего следует применять преимущественно карбонат кальция.

Summary

A general model for calculating the energy of adhesion and binary interaction based on covalent, ionic, induced electron-dipole and dipole-dipole coupling. Specific calculations are made for mineral binders calcium sulfate and calcium carbonate in relation to the concrete. It is shown under what conditions apply surfactants.

Литература

1. Физические величины: Справочник/ А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.; Энергоатомиздат, 1991. -1232 с.
2. Справочник химика.- 3 изд./Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1971. Т. 1.
3. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике.. М.: Атомиздат, 1980. – 240 с.
4. В. Ф. Братцев. Таблицы атомных волновых функций./ Под ред. М.Г. Веселова. – М.-Л.: «Наука». 1966. – 192 с.
5. Ситон М. Атомные и молекулярные процессы. – М.: Изд. «Мир», 1962. – 348 с.
6. Гомбаш П. Проблема многих частиц в квантовой механике. – М.: Изд. «Иностранной литературы», 1962. – 279 с.
7. Гречихин Л.И. Физика. Электричество и магнетизм. Современная электродинамика. – Мн.: Изд. «Право и экономика», 2008. – 302 с.
8. Коулсон Ч. Валентность. – М.: Изд. «Мир», 1965. – 426 с.
9. Гречихин Л.И. Докторская диссертация «Неравновесное оптическое излучение воздушных и космических летательных аппаратов». – Мн.: БПИ. 1987. – 327 с.
10. Гречихин Л. И. Наночастицы и нанотехнологии. -Мн.: Право и экономика. 2008. – 406 с.

11. Гречихин Л. И., Ю. Шмермбекк Наноуровень обоснования ОКГ конденсированных сред. - Мн.: «Право и экономика». - 2010. – 75 с.
12. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1962. - 892 с.
13. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
14. Морозов Н. Ф. Развитие науки о прочности в Санкт-Петербургском государственном университете //XIV Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург, 12-14 марта 2003 г.: Сборник тезисов. СПб, 2003. С. 5 - 7.
15. Панин В. Е. Современные проблемы пластичности и прочности твердых тел //Известия ВУЗов. Физика. 1998, № 1. С. 7 – 34.
16. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1983. – 368 с.
17. Еланский Г. Н. Строение и свойства металлических расплавов. – М.: Металлургия, 1991. – 160 с.
18. Суздаев И. П., Суздаев П. И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства //Успехи химии, – 2001. – Т. 70. – Вып. 3. – С. 203 - 240.
19. Гречихин Л.И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. – Мн.: УП «Технопринт», 2004, - 399 с.
20. Макогонюк Г. Д., Айдаров В. М., Седов А. Д. Наноструктура поверхности кристаллов, полученных из растворов, подвергшихся различным физическим воздействиям / Ульяновский Центр трансфера технологий: Сборник аннотаций проектов Молодежного инновационного форума Приволжского федерального округа (УлГТУ, 12-14 мая 2009 г.). – Ульяновск: УлГТУ, 2009. С. 183.
21. Карпов М. И., Внуков В. И., Внуков К. Г. и др Возможности метода вакуумной прокатки как способа получения многослойных композитов с нанометрическими толщинами слоев /Материаловедение, 2004. - №1. - С. 48 - 53.
22. Карпов М. И., Внуков В. И., Медведь Н. В., и др. Многослойный композит Cu – Fe с нанометрической толщиной слоев/Материаловедение, 2005. - №1. - С. 36 – 39.