

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ С КАРКАСНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ СТРУКТУРАМИ.

В. В. Решетняк*, к. т. н., **В. Е. Ваганов***, к. т. н.,
С. Ю. Петруни*, асп., **А. Г. Чумак****, асп., **М. Ю. Попов***, асп.

**Владимирский государственный университет
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир, Россия*

***ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», г. Днепропетровск, Украина*

Введение.

Соединения кальция являются основой большинства строительных материалов, таких как гипс и бетон. От структуры и процесса их кристаллизации зависят физико-механические и эксплуатационные характеристики получаемых композитов. В настоящее время, ведутся активные исследования по изучению гидратации полуводного гипса и цементного клинкера, с целью получения на их основе композитов с заранее заданными свойствами [1, 2]. Таким образом, изучение процесса гидратации является одной из ключевых проблем строительного материаловедения.

При взаимодействии реагентов (цементного клинкера или полуводного гипса) с водой, происходит диссоциация молекул исходной фазы на ионы и осаждение с образованием первичной структуры. Поскольку соединения кальция являются основной фазой в реагентах, скорость диссоциации лимитируется концентрацией Ca^{2+} в растворе, которая перестает расти, достигнув насыщения. Этот факт объясняет снижение сроков схватывания, что характерно при гидратации цемента. Так же стоит сказать, что ионы кальция зачастую выступают в роли связующего элемента, объединяя цепочки оксида кремния в структуре материала [3].

Существуют различные способы управления скоростью гидратации. Как правило, они основаны на изменении концентрации Ca^{2+} в растворе. Увеличение скорости структурообразования можно добиться как путем понижения содержания кальция (не доводя раствор до насыщения), так и повышением концентрации указанных ионов (перенасытив раствор кальцием) [1]. Таким образом, варьирование содержания кальция в растворе на сегодняшний день является одним из основных способов управления темпами гидратации кальцийсодержащих строительных материалов.

Анализ литературы демонстрирует значительное влияние углеродных нанотрубок (УНТ) на процесс гидратации, как цементного клинкера, так и полуводного гипса [4-6]. Авторы [7,8], опираясь на результаты измерений дзета потенциала и поверхностного заряда УНТ в коллоидном растворе воды затворения, а так же на данные электронной микроскопии, делают выводы о том, что УНТ в композитах выступают в роли центров кристаллизации. В результате взаимодействия с УНТ соединения кальция могут приобретать структуру, характеризующуюся более плотной упаковкой, чем структура аналогичной фазы в исходном материале, и выступать в роли упрочняющего компонента системы. Благодаря большой удель-

ной поверхности УНТ, объемная доля упрочняющей фазы оказывается значительной, и потому влияние УНТ на микроструктуру и механические свойства нанокompозита существенно. В то же время, используемые методики не дают исчерпывающего ответа на вопрос о характере и энергии взаимодействия УНТ с Ca^{2+} , и о влиянии УНТ на структуру результирующего материала. Выводы о сорбции Ca^{2+} на поверхности УНТ не являются прямым следствием экспериментов, и потому так же требуют дополнительного обоснования.

Таким образом, несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных использованию УНТ в кальцийсодержащих строительных материалах, до настоящего времени механизмы влияния углеродных наномодификаторов на процессы структурообразования результирующего композита не установлены.

В настоящей работе методами квантовой химии изучено взаимодействие каркасных углеродных структур с ионами и солями кальция на примере двухводного гипса. Описаны механизмы и потенциалы взаимодействия Ca^{2+} с гексагональной углеродной ячейкой поверхности, а так же влияние углеродной поверхности на структуру молекулы двухводного гипса. По результатам исследования сделаны выводы о механизмах влияния УНТ на структуру и механические свойства гипсовых композитов.

Описание модели.

Все результаты, представленные в настоящей работе, были получены методом DFT с использованием базисного набора 6-31G (d) [9], функционала плотности O3LYP [10], основанного на приближении GGA и хорошо зарекомендовавшего себя при расчете перциклических реакций [11], а так же программного пакета PC GAMESS (firefly) [12].

В основу модели гидратации гипса была положена теория Ле Шателье, по которой полуводный гипс, взаимодействуя с водой, растворяется с образованием раствора насыщенного ионами Ca^{2+} и SO_4^{2-} . Растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в четыре раза выше, чем $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поэтому в жидкой фазе возникают условия для образования зародышей кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и выпадение их из раствора. Это способствует уменьшению концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} и создает условия для растворения новых порций исходного вещества.

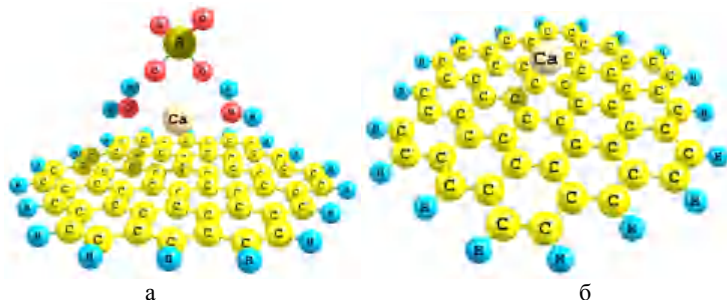


Рис.1. Модельные фрагменты поверхности УНТ, взаимодействующие с: а – молекулой гипса; б – ионом Ca^{2+} .

При моделировании углеродной поверхности использовался графеноподобный фрагмент, размеры которого выбирались таким образом, чтобы расстояние от молекулы гипса, расположенной посредине, до граничных атомов было не менее двух гексагональных ячеек. Свободные валентности на границах расчетного фрагмента были замкнуты атомами водорода (рис.1). Таким образом, влияние границ расчетного фрагмента на параметры взаимодействия было сведено к минимуму.

Результаты и обсуждение.

Взаимодействие с углеродной поверхностью иона Ca^{2+} сопровождается переносом заряда. Анализ заселенности атомных орбиталей по Лёвдину [13] электронная плотность стягивается от углеродной поверхности к иону. Заряд иона кальция при этом становится равным +1,243. Энергия взаимодействия составляет около 52 ккал/моль. Ион кальция располагается на расстоянии 2,25 Å над поверхностью по центру ячейки, а взаимодействие характеризуется симметрией 6 порядка.

Взаимодействие иона кальция с поверхностями каркасных углеродных структур, содержащих гексагональные комплексы, обусловлено перекрытием заряда 2p-орбиталей, образующих π -связи между атомами углерода гексагональной ячейки с 3p-орбиталями Ca^{2+} . При этом осуществляется перенос электронной плотности от атомов углерода на вакантные 3d орбитали Ca^{2+} . Заряды атомов и орбитальная картина химической связи представлены на рисунке 2 а, б. Расположение атомов аналогично представленному на рисунке 1б.

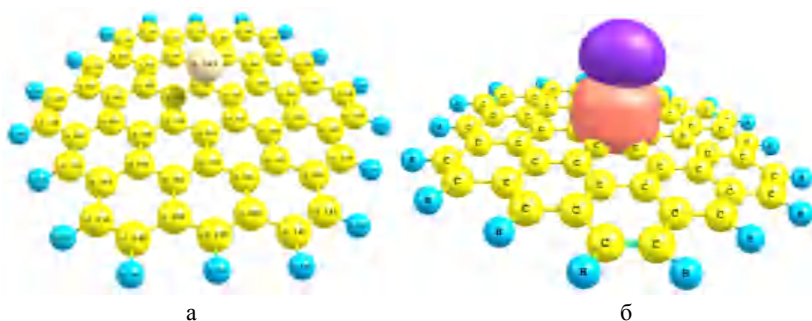


Рис.2. Химическое взаимодействие иона кальция с графеноподобной поверхностью: а – заряды атомов; б – орбитальная картина взаимодействия

Для развития в дальнейших исследованиях с применением методов статистической физики была определена зависимость потенциала взаимодействия орбитали Ca^{2+} с графеноподобной поверхностью от расстояния. Для этого была рассчитана поверхность потенциальной энергии системы с изменением расстояния от Ca^{2+} до поверхности, результаты расчета аппроксимировались потенциалом вида:

$$U(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^n - \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right]$$

Здесь U – энергия взаимодействия иона с поверхностью, r – расстояние от иона до поверхности, U_0 , r_0 – эмпирические параметры, которые определялись из условия совпадения приближенного и расчетного минимумов и нулей потенциальной энергии. За нуль было выбрано значение потенциальной энергии, рассчитанное для расстояния $r = 1$ нм.

Подбор параметров m и n показал, что хорошее совпадение результатов расчетов с аналитическим потенциалом достигается при $m = 5$ и $n = 6$. Результаты расчетов и аппроксимирующий потенциал представлены на рисунке 3.

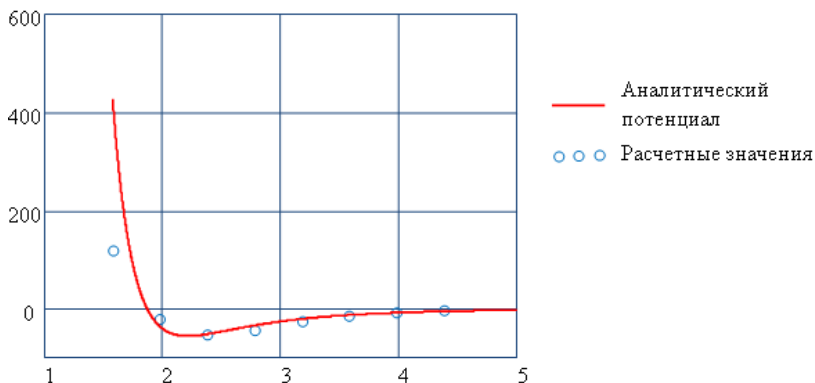


Рис.3. Потенциал взаимодействия Ca^{2+} с графитоподобной поверхностью

Результаты свидетельствуют о том, что энергия взаимодействия убывает с расстоянием как $1/r^5$. Таким образом, взаимодействие с ионом кальция является более дальнедействующим, чем типичное ковалентное или Ван-дер-Ваальсово, абсолютные значения потенциалов которых убывают как $1/r^8$ и $1/r^6$ соответственно.

Расчет взаимодействия молекулы двуводного гипса с поверхностью УНТ показал, что молекула склонна к химическому взаимодействию с поверхностью через ион кальция. При этом энергия сорбции молекулы ниже, чем иона кальция, и составляет около 26 ккал/моль. Снижение энергии взаимодействия можно объяснить тем фактом, что взаимодействуя с ионом SO_4 и молекулами H_2O , кальций стягивает на себя электронную плотность, в результате чего вакантные d-орбитали частично заполняются и перенос заряда от поверхности

уменьшается. Порядки связей в молекуле $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ между ионами кальция и кислорода в присутствии УНТ меняются не более чем на 5%. Незначительное изменение порядков связей Ca-O в молекуле двухводного гипса в присутствии УНТ свидетельствует о незначительном изменении энергии взаимодействия ионов в молекуле.

При химическом взаимодействии молекулы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с графеноподобной поверхностью наиболее существенно меняется заряд иона Ca^{2+} , изменение заряда которого составляет около 16% по сравнению с исходным. Изменение же зарядов остальных атомов молекулы не значительно, и не превышает 2%. Это позволяет сделать вывод о незначительном изменении химической активности периферийных атомов молекулы, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях в кристалле двухводного гипса.

Выводы:

1. Ионы кальция склонны к хемисорбции на графеноподобные поверхности. Взаимодействие обусловлено перекрыванием валентных $2p$ орбиталей атомов углерода с $3p$ орбиталями иона кальция и сопровождается переносом заряда на вакантные $3d$ орбитали Ca^{2+} . Значение потенциала, аппроксимирующего взаимодействие, убывает с расстоянием как $1/r^5$. Таким образом радиус взаимодействия больше, чем типичный для ковалентного и Ван-дер-Ваальсового.

2. Сорбция Ca^{2+} на графеноподобную поверхность УНТ способствует пересыщению раствора вблизи поверхности, и, следовательно, ускоряет процесс кристаллизации двухводного гипса вблизи поверхности. Таким образом, УНТ являются центрами кристаллизации в гипсовом композите.

3. Взаимодействие молекулы двухводного гипса с графеноподобной поверхностью сопровождается переносом заряда и является химическим взаимодействием. В результате взаимодействия энергия межатомных связей в молекуле двухводного гипса меняется незначительно. В результате переноса электронной плотности от графеновой поверхности к молекуле CaSO_4 заселяются, преимущественно, вакантные d -орбитали Ca^{2+} , а заселенность атомных орбиталей периферийных ионов кислорода меняется мало. Таким образом, влияние углеродной поверхности на межмолекулярные и межатомные взаимодействия, по-видимому, не существенно. В этом случае повышение прочности композита, содержащего УНТ, обусловлено, прежде всего, более полной гидратацией гипса, а так же армирующим действием УНТ.

4. Структурообразование C-S-H геля, который является основной фазой в цементных композитах, идет в растворе, пересыщенном кальцием. Атомы ближайшего окружения иона Ca^{2+} в C-S-H геле те же, что и в молекуле двухводного гипса – это атомы кислорода. Поэтому, выводы о роли УНТ в процессе структурообразования двухводного гипса во многом могут быть обобщены на цементные композиты.

Список использованных источников

1. Брыков А.С. Гидратация портландцемента / А.С. Брыков. – СПб.: СПбГИ (ТУ), 2008. – 30 с.
2. Nanotechnology in Concrete / Sanchez F. and Sobolev K. // Construction and building materials, Vol. 24, No. 11, 2010. P. 2060-2071.
3. Тэйлор Х., Химия цемента. М: Мир, 1996. 560 с., ил. Перевод с англ.
4. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes – fly ash cement composites / A. Chaipanich, T. Nochaiya, W. Wongkeo, P. Torkittikul. // Materials Science and Engineering. A 527 2010. 1063–1067.
5. Modification of cement concrete multi-layer carbon nanotubes / Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., Buryanov A.F., Pudov I.A., Lushnikova A.A. //Construction materials M. 2011. № 2. P. 47-51.
6. Маева И.С. Структурирование ангидритовой матрицы нанодисперсными модифицирующими добавками // И.С. Маева, Г.И. Яковлев, Г.Н. Первущин, А.Ф. Бурьянов, А.П. Пустовггар // Строительные материалы. – 2009, июнь. – С. 4-5.
7. Llina Kondofesky-Mintova. Fundamental Interactions between Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT), Ca²⁺ and Polycarboxilate Superplasticizers in Cementitious System. Llina Kondofesky-Mintova, Johann Plank. // Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Proceedings Tenth International Conference Prague, Czech Republic, October 2012, P.423-434.
8. Структура и свойства ячеистого газобетона, модифицированного углеродными наноструктурами / Ваганов В.Е., Захаров В.Д., Баранова Ю.В., Закревская Л.В., Абрамов Д.В., Ногтев Д.С., Козий В.Н. // Строительные материалы, 2010. № 9 С. 59-61.
9. John A. Pople. Nobel lecture. Quantum chemical models // Reviews of modern physics. 71, No. 5, October 1999. - P. 1267 - 1274.
10. N.C. Handy and A.J. Cohen. Left-right correlation energy. // J. Mol. Phys. 99, 2001. – P. 403-412.
11. V.A. Guner, K.S. Khuong, K.N. Houk. The Performance of the Handy/Cohen Functionals, OLYP and O3LYP, for the Computation of Hydrocarbon Pericyclic Reaction Activation Barriers // J. Phys. Chem. A. 108, 2004, P. 2959-2965.
12. Alex Granovsky. <http://classic.chem.msu.su/>
13. Löwdin P.-O. Molecular structure calculations in / P.-O. Löwdin // Advances in Quantum Chemistry. 12. 1980. – P. 263-316.