

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 544.75:666.9.015.7

DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-1-140-149

Ю.С. САРКИСОВ¹, Д.А. АФАНАСЬЕВ²,

¹Томский государственный архитектурно-строительный университет,
²ООО «НИОСТ»

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТА С ВОДОЙ

В работе представлено 2D-моделирование основных стадий процесса твердения трехкальциевого силиката, которое отражает возможный радикальный механизм протекания реакций с учетом спиновых состояний взаимодействующих частиц. Для построения 2D-структур использовались принципы универсальной статической модели. Отмечено, что в ходе протекания ионного механизма определяющим фактором является заряд частиц. При этом направление спинов электронов не оказывает влияния на ход реакции. Для радикальных же процессов направление спинов взаимодействующих частиц имеет определяющее значение.

Ключевые слова: структурное моделирование; парамагнитные центры; механизм твердения; трехкальциевый силикат; цемент; минералы; ЭПР.

Для цитирования: Саркисов Ю.С., Афанасьев Д.А. Кинетические особенности взаимодействия трехкальциевого силиката с водой // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2019. Т. 21. № 1. С. 140–149.

Yu.S. SARKISOV¹, D.A. AFANASYEV²,

¹ Tomsk State University of Architecture and Building,
² OOO 'NIOST'

KINETIC BEHAVIOR OF THE INTERACTION BETWEEN TRICALCIUM SILICATE AND LIQUID PHASE

This paper presents a 2D-simulation of the main stages of the tricalcium silicate hardening which reflects a possible mechanism of radical reactions with regard to the spin state of the interacting particles. The principles of the universal static model are used for 2D-simulation. It is shown that the particle charge determines the ionic mechanism. In this case, the electron spin direction does not affect the reaction process. It is demonstrated that the spin direction is important for the interacting particles.

Keywords: structural modeling; paramagnetic centers; mechanism of hardening; tricalcium silicate; cement; minerals.

For citation: Sarkisov Yu.S., Afanasyev D.A. Kinetichekie osobennosti vzaimodeistviya trekhkal'tsievogo silikata s vodoi [Kinetic behavior of the interaction between tricalcium silicate and liquid phase]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2019. V. 21. No. 1. Pp. 140–149.

Механизм твердения цемента рассматривается исследователями на основе преимущественно зарядовых позиций [1–5], при этом не учитываются радикальные процессы, которые, по данным [6–8], могут протекать в цементных композициях. В настоящей работе представлено 2D-моделирование основных стадий процесса твердения трехкальцевого силиката, которое отражает возможный радикальный механизм протекания реакций с учетом спиновых состояний взаимодействующих частиц [9]. На рис. 1–4 представлено моделирование процесса диссоциации молекул воды и взаимодействие ее компонентов с трехкальцевым силикатом, приводящее к разрушению и переходу структурных единиц минерала в водный раствор. Места разрывов связей показаны волнистой линией, звездочкой – неспаренные электроны, буквой R – остальная часть кристаллической структуры.

На рис. 1 показан ионный механизм, согласно которому в ходе разрыва связей Ca – O у атома кислорода остается один избыточный электрон, предоставленный ранее атомом кальция для образования связи. Соответственно атом кислорода заряжается отрицательно, а атом кальция положительно. Полученная в ходе разрыва частица взаимодействует с протоном с образованием иона $\text{Ca}(\text{OH})^+$, которая после присоединения иона $(\text{OH})^-$ образует молекулу $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

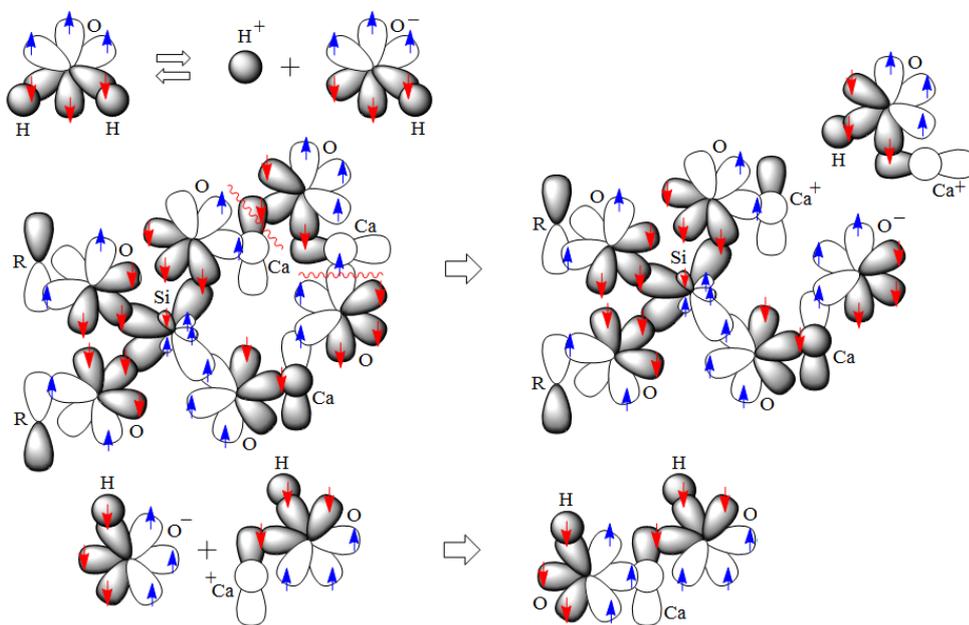


Рис. 1. Модели процесса диссоциации молекул воды и взаимодействия ее компонентов с трехкальцевым силикатом (ионный механизм)

На рис. 2 приведен радикальный механизм, согласно которому в ходе разрыва связей Ca – O у атомов кальция и кислорода остается по одному неспаренному электрону. Полученная в ходе разрыва частица взаимодействует с радикалом водорода с образованием радикала Ca(OH)·. Для дальнейшего протекания реакции и образования молекулы Ca(OH)₂ необходим радикал (OH)·, спин которого противоположно направлен по отношению к спину частицы Ca(OH)·. Как видно из рис. 2, оставшийся от диссоциации молекулы воды радикал (OH)· и образованный радикал Ca(OH)· имеют сонаправленные спины. Это указывает на невозможность осуществления данной реакции. Для ее протекания необходимо, чтобы одна из взаимодействующих частиц изменила направление своего спина, что возможно в ходе внешнего электромагнитного излучения или обменного взаимодействия с третьей частицей (спиновым катализатором). На рис. 3, а представлен обменный процесс взаимодействия радикала (OH)· с частицей, содержащей железо, имеющее неспаренные d-электроны, и дальнейшее взаимодействие радикала (OH)· с радикалом Ca(OH)· с образованием молекулы Ca(OH)₂. Согласно представленным моделям, обменные взаимодействия могут перевести запрещенные по спину реакции в разрешенные.

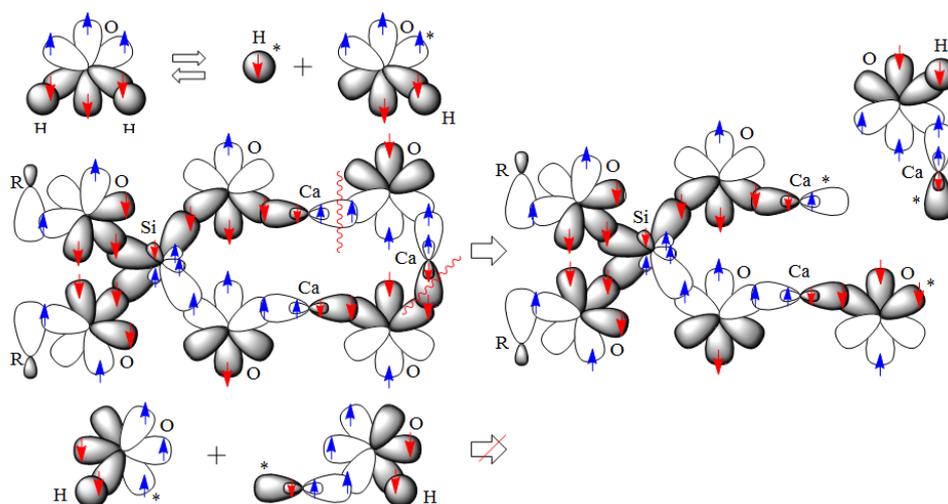


Рис. 2. Модели процесса диссоциации молекул воды и взаимодействия ее компонентов с трехкальциевым силикатом (радикальный механизм)

Также не исключено наличие во взаимодействующей системе и (OH)· радикалов с подходящим спином, образованных в ходе диссоциации молекул воды с иным набором спинов (рис. 3, б). В этом случае реакция протекает без ограничений.

Кроме того, возможны случаи, когда рассматриваемые радикалы относительно долго не вступают во взаимодействие, вследствие чего происходит их перестройка, сопровождающаяся разгибридизацией полузаполненной спин-орбитали [9]. На рис. 4, а представлены модели, отражающие процесс перестройки радикала Ca(OH)· и его дальнейшее взаимодействие.

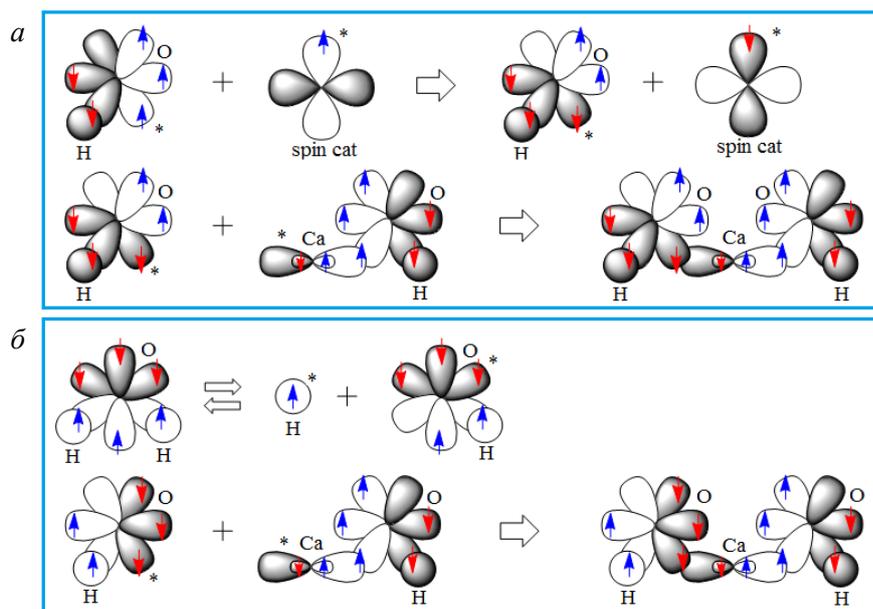


Рис. 3. Модели процесса образования молекулы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через взаимодействие со спиновым катализатором (а) и OH -радикалом с подходящим спином (б)

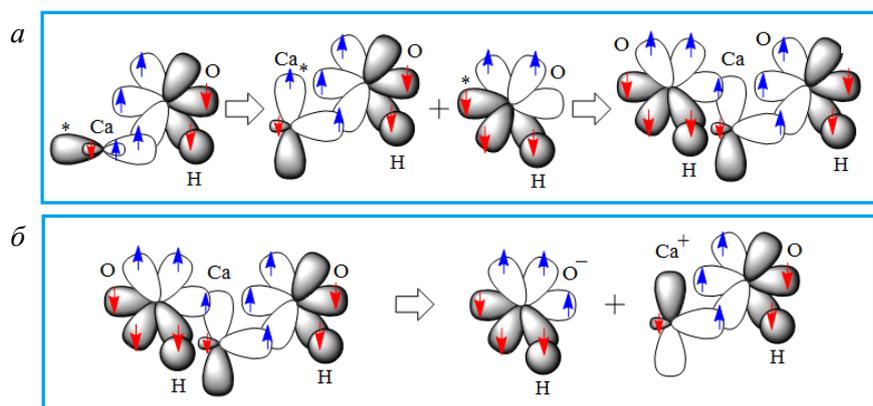


Рис. 4. Модели перестройки и взаимодействия радикала $\text{Ca}(\text{OH})\cdot$ с частицей $(\text{OH})\cdot$ (а) и диссоциации образованной молекулы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (б)

Полученная в результате протекания процесса разгибризации полузаполненная спин-орбиталь может быть ответственна за дальнейший гетеролитический ход химической реакции. При взаимодействии с частицей $(\text{OH})\cdot$ электрон атома кальция переходит на полузаполненную спин-орбиталь атома кислорода, при этом образуется ионная связь. Диссоциация образованной молекулы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ проходит уже по ионному типу. Аналогичные процессы могут протекать и для других частиц и минералов.

Что касается процесса разрушения структурных единиц трехкальцевого силиката, то нужно отметить, что в ходе взаимодействия с водой данный

процесс может протекать более глубоко, с образованием ионов $(\text{SiO}_4)^{4-}$ и частиц с неспаренными электронами SiO_4^{\cdot} , молекулярные модели которых представлены на рис. 5.

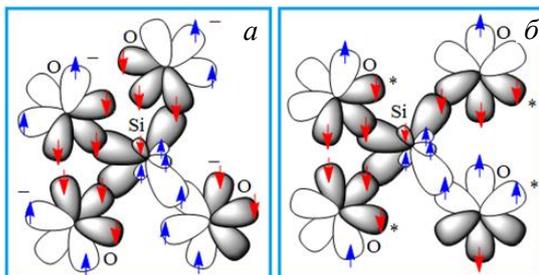


Рис. 5. Модели ионов $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (а) и парамагнитных частиц SiO_4^{\cdot} (б)

Моделирование процесса образования гидросиликата кальция – основного продукта твердения, который приводит к схватыванию цементного теста и его переходу в цементный камень, представлено на рис. 6–11.

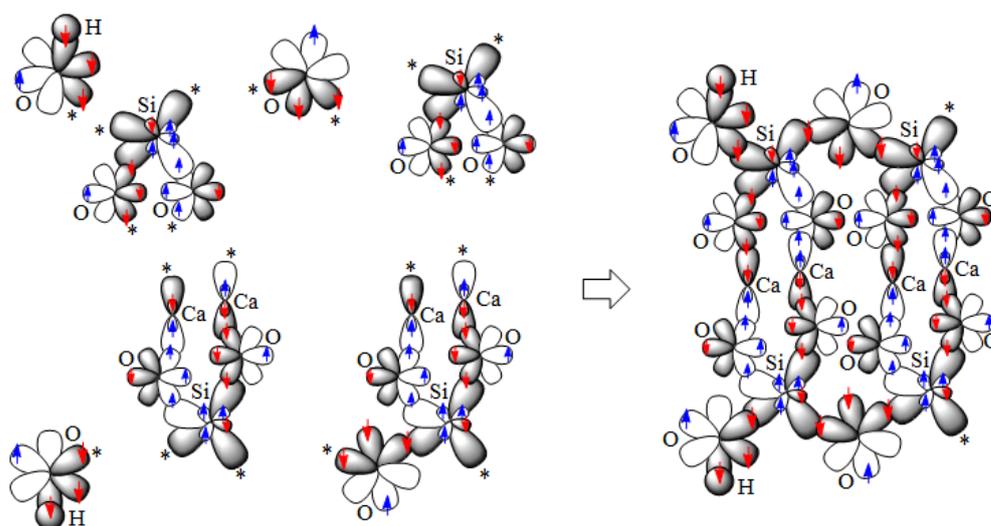


Рис. 6. Модель процесса образования гидросиликата кальция. Стадия 1 – начальная стадия процесса

Поскольку начальная стадия и интенсивный рост цепи сопровождаются рекомбинацией неспаренных электронов, то такой процесс должен сопровождаться снижением концентрации спиновых центров, что хорошо согласуется с результатами работ [6–8, 10].

На рис. 6, 7 представлена идеальная схема образования гидросиликата кальция, когда в системе имеются все подходящие по спину частицы. Однако в реальной системе это не так. Наиболее убедительный аргумент – низкая кристалличность получаемого продукта [11–13], обусловленная возникающи-

ми дефектами при образовании структуры гидросиликата кальция, т. к. общеизвестно, что при увеличении степени дефектности структуры снижается ее степень кристалличности. Из рис. 9, 10 видно, что две взаимодействующие частицы имеют одинаковое направление спина (места выделены красным цветом), что может являться причиной образования дефектов.

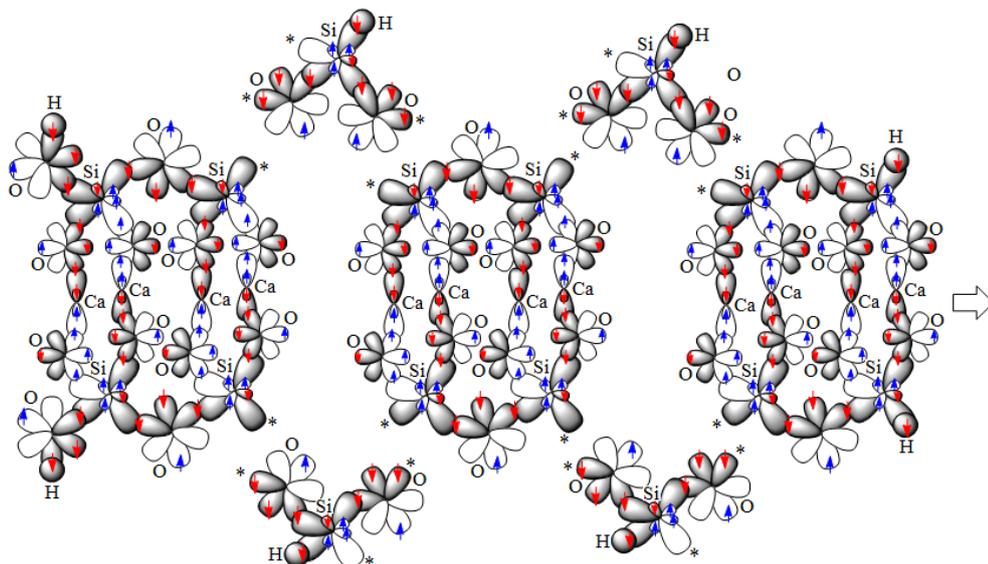


Рис. 7. Модель процесса образования гидросиликата кальция. Стадия 2 – интенсивный рост цепи

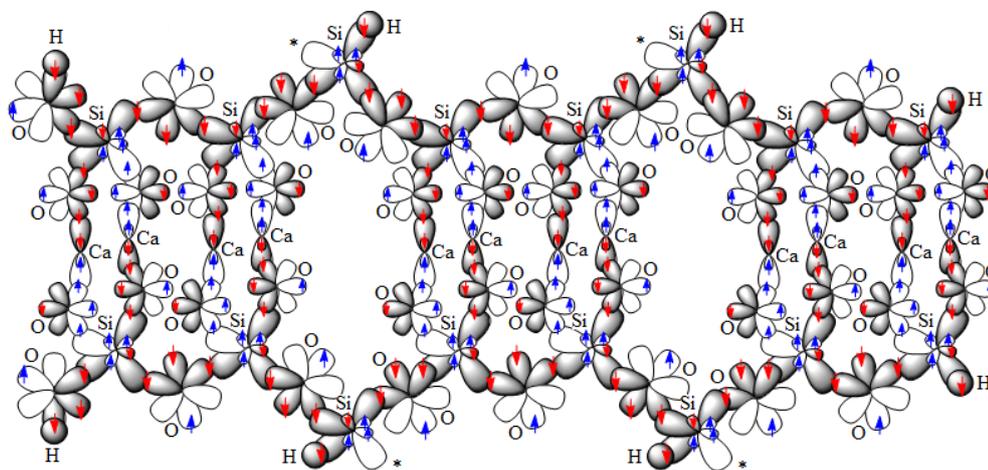


Рис. 8. Модель конечной структуры гидросиликата кальция

Дальнейшее развитие реакционного сценария может протекать по двум направлениям: 1) необходимая для идеальной структуры связь не образуется, полузаполненные спин-орбитали кремния присоединяют другие, подходящие

по спине атомы/молекулы, например атом водорода, и возникает локальный структурный дефект; 2) неподходящий для образования связи молекулярный фрагмент взаимодействует с третьей парамагнитной частицей, например железосодержащей, и изменяет направление своего спина (рис. 11). После чего данный молекулярный фрагмент образует необходимую связь, и при этом получается бездефектная молекулярная структура гидросиликата кальция, модель которого показана на рис. 8.

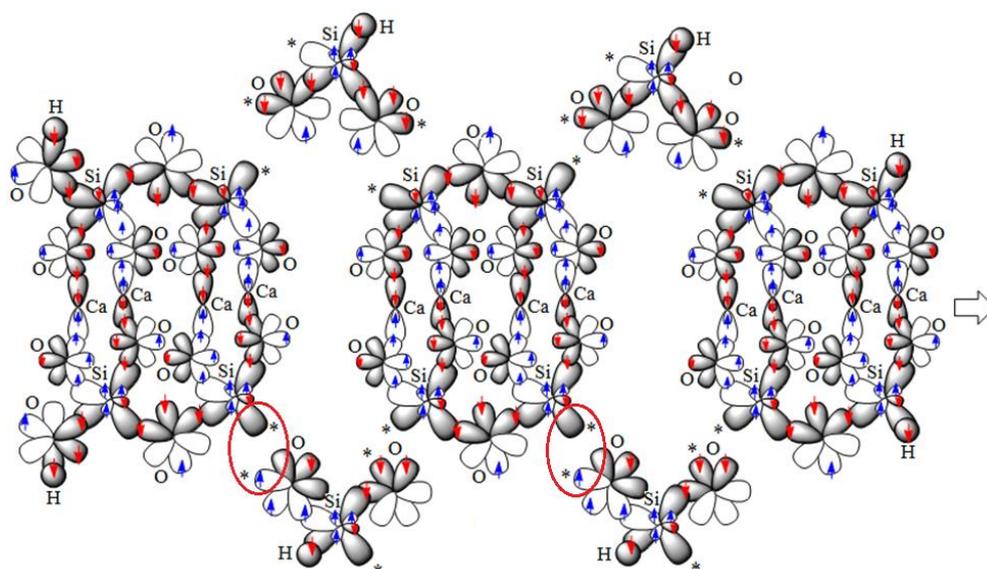


Рис. 9. Модель процесса образования гидросиликата кальция со структурным дефектом. Стадия 2 – интенсивный рост цепи мотива Si-O-Si

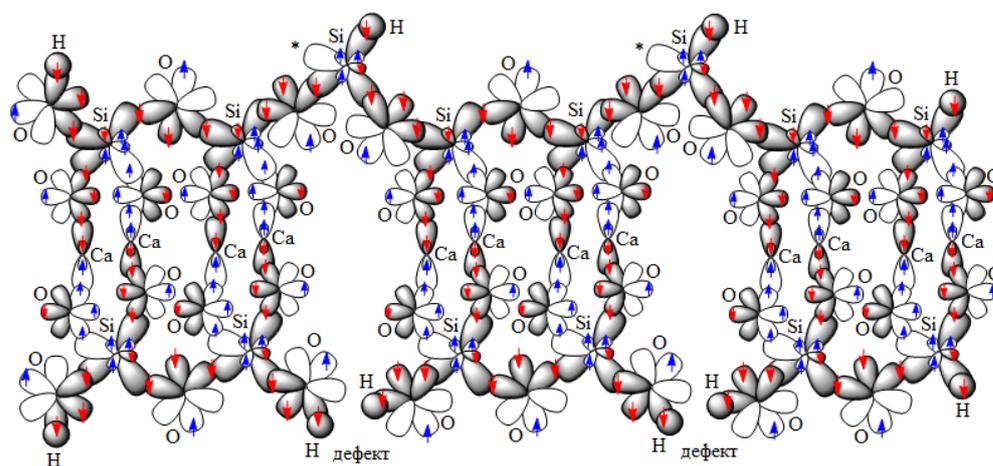


Рис. 10. Модель конечной структуры гидросиликата кальция со структурным дефектом

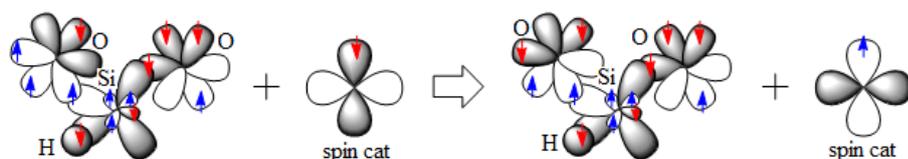


Рис. 11. Модели процесса образования молекулярного фрагмента с подходящим набором спинов через взаимодействие со спиновым катализатором

Кроме того, не исключено наличие смешанных ионно-ковалентных типов химических связей при образовании гидросиликата кальция. В этом случае в образовании связи участвуют негибридизованные спин-орбитали.

Таким образом, на примере трехкальцевого силиката показана возможность протекания как радикальных, так и ионных процессов. Впервые показано, что на атомно-молекулярном уровне, в ряде случаев, гомолитический механизм может предшествовать гетеролитическому и представлять собой одну из самостоятельных стадий гетеролитического механизма, т. е. протеканию реакций по зарядово-ионной схеме. Показано, что в ходе протекания радикального механизма определяющим фактором является направление спинов взаимодействующих частиц, в то время как для ионного механизма таким фактором является заряд частиц, а направление спинов электронов не оказывает влияния на ход реакции.

Итак, рассмотрено три вероятных механизма взаимодействия алита с водой: гомолитический, гетеролитический и смешанный (гомогетеролитический). Рассмотренные механизмы протекания реакций образования гидросиликата кальция могут служить основой для расширения методов управления процессами гидратации и структурообразования цементных систем [14].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A., Nonat A., Scherer G.W., Schweitzer J.S., Scrivener K.L., Thomas J.J. Mechanisms of cement hydration // *Cement and Concrete Research*. 2011. V. 41. P. 1208–1223.
2. Barret P., Ménétrier D., Bertrand D. Mechanism of C_3S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on // *Cement and Concrete Research*. 1983. V. 13. P. 728–738.
3. Шмитько Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В. Химия цемента и вяжущих веществ. СПб.: Проспект науки, 2006. 206 с.
4. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
5. Сычѳв М.М. Современные представления о механизме гидратации цементов. М.: ВНИИЭСМ, 1984. 50 с.
6. Лопанова Е.А. Радиоспектроскопические исследования процесса гидратации силикатов с помощью спиновых меток // *Вопросы материаловедения*. 2004. № 3. С. 34–41.
7. Афанасьев Д.А., Цыро Л.В., Унгер А.Ф., Андреева Л.Н., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. Спиновые аспекты в природе процессов твердения цемента // *Ползуновский вестник*. 2009. № 3. С. 82–85.
8. Афанасьев Д.А., Саркисов Ю.С., Абзаев Ю.А., Клопотов А.А., Унгер Ф.Г., Горленко Н.П., Цыро Л.В. Роль спиновых эффектов в процессах структурообразования цементных систем // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2014. № 2. С. 94–102.

9. Унгер Ф.Г. Квантовая механика и квантовая химия, или Введение в спиновую химию. Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. 308 с.
10. Афанасьев Д.А., Цыро Л.В., Саркисов Ю.С., Унгер Ф.Г., Киселев С.А., Унгер А.Ф. Спиновая химия цементных систем // Вестник науки Сибири. 2012. № 5. С. 247–260.
11. Suherman Ph.M., Riessen A., O'Connor B., Li D., Bolton D., Fairhurst H. Determination of amorphous phase levels in Portland cement clinker // Powder Diffraction. 2002. V. 17. P. 178–185.
12. De La Torre A.G., Bruque S., Aranda M.A.G. Rietveld quantitative amorphous content analysis // Journal of Applied Crystallography. 2001. V. 34. P. 196–202.
13. Whitfield P.S., Mitchell L.D. Quantitative Rietveld analysis of the amorphous content in cements and clinkers // Journal of Materials Science. 2003. V. 38. P. 4415–4421.
14. Саркисов Ю.С. Управление процессами структурообразования дисперсных систем // Известия высших учебных заведений. Строительство. 1993. № 2. С. 106.

REFERENCES

1. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A., Nonat A., Scherer G.W., Schweitzer J.S., Scrivener K.L., Thomas J.J. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011. V. 41. Pp. 1208–1223.
2. Barret P., Ménétrier D., Bertrandie D. Mechanism of C_3S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on. *Cement and Concrete Research*. 1983. V. 13. Pp. 728–738.
3. Shmitko E.I., Krilova A.V., Shatalova V.V. *Chimiya cementa i vyazhushchego* [Chemistry of cement and binders]. St.-Petersburg: Prospect Nauki. 2006. 206 p. (rus)
4. Kuznecova T.V., Kudryashv I.V., Timashev V.V. *Fizicheskaya chimiya vyazhushchih veshchestv* [Physical chemistry of cement and binders]. Moscow: Visshaya Shkola, 1989. 384 p. (rus)
5. Sychev M.M. *Sovremennye predstavleniya o mekhanizme gidratatsii tsementa* [Modern understanding of cement hydration mechanism]. Moscow: VNIIESM, 1984. 50 p. (rus)
6. Lopanova E.A. *Radiospektroskopicheskie issledovaniya protsessa gidratatsii silikatov s pomoshch'yu spinovykh metok* [Radiospectroscopic study of hydration process of silicates in spin state]. *Voprosy materialovedeniya*. 2004. No. 3. Pp. 34–41. (rus)
7. Afanasev D.A., Tsiro L.V., Unger A.F., Andreeva L.N., Aleksandrova S.Ya., Unger F.G. *Spinovye aspekty v prirode protsessov tverdeniya tsementa* [Spin aspects in hardening cement process]. *Polzunovskii vestnik*. 2009. No. 3. Pp. 82–85. (rus)
8. Afanasev D.A., Sarkisov Yu.S., Abzaev Yu.A., Klopotov A.A., Unger F.G., Gorlenko N.P., Tsiro L.V. *Rol spinovih effektov v processah strukturoobrazovaniya cementnih system* [The role of spin effects in structure formation of cement mixtures]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Buiding*. 2014. No 2. Pp. 94–102. (rus)
9. Unger F.G. *Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya, ili vvedenie v spinovuyu khimiyu* [Quantum mechanics and quantum chemistry or introduction to spin chemistry]. Tomsk: TML-Press, 2010. 305 p. (rus)
10. Afanasev D.A., Tsiro L.V., Sarkisov Yu. S., Unger F.G., Kiselev S.A., Unger A.F. *Spinovaya khimiya tsementnykh sistem* [Spin chemistry of cement systems]. *Vestnik nauki Sibiri*. 2012. No. 5. Pp. 247–260. (rus)
11. Suherman Ph.M., Riessen A., O'Connor B., Li D., Bolton D., Fairhurst H. Determination of amorphous phase levels in Portland cement clinker. *Powder Diffraction*. 2002. V. 17. P. 178–185.
12. De La Torre A.G., Bruque S., Aranda M.A.G. Rietveld quantitative amorphous content analysis. *Journal of Applied Crystallography*. 2001. V. 34. Pp. 196–202.
13. Whitfield P.S., Mitchell L.D. Quantitative Rietveld analysis of the amorphous content in cements and clinkers. *Journal of Materials Science*. 2003. V. 38. Pp. 4415–4421.
14. Sarkisov Yu.S. *Upravleniye processami strukturoobrazovaniya dispersnih system* [Control for the formation process of dispersed systems]. *Izvestiya visshih uchebnykh zavedeniy. Stroitelstvo*. 1993. No. 2. Pp. 106. (rus)

Сведения об авторах

Саркисов Юрий Сергеевич, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, yu-s-sarkisov@yandex.ru

Афанасьев Дмитрий Александрович, начальник центра, ООО «НИОСТ», 634067, г. Томск, Кузовлевский тр., 2, стр. 270, a.dmitri.86@gmail.com

Authors Details

Yurii S. Sarkisov, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2 Solyanaya Sq., Tomsk, 634003, Russia, yu-s-sarkisov@yandex.ru

Dmitrii A. Afanas'ev, Head of ООО 'NIOST', 2, Kuzovlevskii Trakt. Build. 270, Tomsk, 634067, Russia, a.dmitri.86@gmail.com