

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки 03.03.02 «Физика»  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

### БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Идентификация структуры состояния фазы на основе тоберморитовой решетки в твердеющем портландцементе

УДК 539.21:666.942:544.344

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0Б61	Востряков В.М.		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Лаптев Р.С.	К. Т. Н.		

### КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОГСН ШБИП	Киселева Е.С.	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООД	Мезенцева И.Л.			

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Склярова Е.А.	К.П.Н.		

## Запланированные результаты обучения по программе

Код результата	Результат обучения (выпускник способен)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересован ных сторон
<i>Общекультурные компетенции</i>		
<b>Р1</b>	Использовать основные этапы и закономерности исторического развития общества, основы философских, экономических, правовых знаний для формирования мировоззренческой, гражданской позиций и использования в различных сферах жизнедеятельности	Требования ФГОС3+ (ОК-1, ОК-2, ОК-3, ОК-4)
<b>Р2</b>	К самоорганизации и самообразованию, работать в коллективе, к коммуникации в устной и письменной формах, в том числе на иностранном языке, толерантно воспринимать социальные, этические и культурные различия, использовать методы и средства физической культуры, приёмы первой помощи и методы защиты в условиях ЧС.	Требования ФГОС3+ (ОК-5, ОК-6, ОК-7, ОК-8, ОК-9)
<i>Общепрофессиональные компетенции</i>		
<b>Р3</b>	Использовать в профессиональной деятельности базовые естественнонаучные знания, современные концепции и ограничения естественных наук, использовать фундаментальные знания разделов общей и теоретической физики, математики для создания моделей и решения типовых профессиональных задач, в том числе с использованием знаний профессионального иностранного языка.	Требования ФГОС3+ (ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3, ОПК-7)
<b>Р4</b>	Понимать сущность и значение информации, соблюдать основные требования информационной безопасности, использовать методы, способы, средства получения и хранения информации, решать стандартные задачи на основе информационной и библиографической культуры.	Требования ФГОС3+ (ОПК-4, ОПК-5, ОПК-6)
<b>Р5</b>	Получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах, критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при необходимости профиль своей профессиональной деятельности, нести ответственность за последствия своей инженерной деятельности.	Требования ФГОС3+ (ОПК-8, ОПК-9)
<i>Профессиональные компетенции</i>		
<b>Р6</b>	<u>Научно-исследовательская деятельность</u> Проводить научные теоретические и экспериментальные исследования в областях: материаловедения, атомной и ядерной физики, водородной энергетики, физики плазмы с помощью современной приборной базы с использованием специализированных знаний физики и освоенных профильных дисциплин.	Требования ФГОС3+ (ПК-1, ПК-2)

<b>P7</b>	<u>Научно-инновационная деятельность</u> Применять на практике профессиональные знания теории и методов физических исследований, а также профессиональные знания и умения в результате освоения профильных дисциплин для проведения физических исследований в инновационных областях науки, используя современные методы обработки, анализа и синтеза информации.	Требования ФГОСЗ+ (ПК-3, ПК-4, ПК-5)
<b>P8</b>	<u>Организационно-управленческая</u> Использовать на практике теоретические основы организации и планирования физических исследований, участвовать в подготовке и составлении научной документации по установленной форме, понимать и применять на практике методы управления в сфере природопользования	Требования ФГОСЗ+ (ПК-6, ПК-7, ПК-8)
<b>P9</b>	<u>Педагогически-просветительская</u> Проектировать, организовывать, анализировать педагогическую деятельность, владеть последовательностью изложения материала с использованием междисциплинарных связей физики с другими дисциплинами, участвовать в информационно-образовательных мероприятиях пропаганде и распространению научных знаний	Требования ФГОСЗ+ (ПК-9)

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки 03.03.02 «Физика»  
 Отделение школы (НОЦ) Экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:  
 Руководитель ООП  
 \_\_\_\_\_  
 (Подпись)     \_\_\_\_\_     Склярова Е.А.  
 (Дата)     (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Бакалаврской работы
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОБ61	Вострякову Валерию Максимовичу

Тема работы:

Идентификация структуры состояния фазы на основе тоберморитовой решетки в твердеющем портландцементе	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	04.02.2020г., №35-14/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	08.06.2020
--	------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<p><b>Исходные данные к работе</b></p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>– Объект исследования: 16 стандартных решеток тоберморита;</p>
---	---

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Обзор литературных источников;</li> <li>– Создание программного кода для определения и записи координат водорода;</li> <li>– Определение энергий решеток;</li> <li>– Определение стабильных решеток;</li> <li>– Социальная ответственность;</li> <li>– Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение;</li> <li>– Заключение</li> </ul>
--	---

**Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы**

*(с указанием разделов)*

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Киселева Елена Станиславовна, Доцент ОГСН ШБИП
Социальная ответственность	Мезенцева Ирина Леонидовна, Ассистент ООД

**Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:**

--

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Лаптев Роман Сергеевич	к.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБ61	Востряков Валерий Максимович		

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки (специальность) 03.03.02 «Физика»  
 Уровень образования Бакалавр  
 Отделение школы (НОЦ) Экспериментальной физики  
 Период выполнения \_\_\_\_\_ (осенний / весенний семестр 2019 /2020 учебного года)

Форма представления работы:

Бакалаврская работа
---------------------

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН**  
**выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	08.06.2020
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля)/ вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.03.2020	Аналитический обзор литературы	15
20.03.2020	Создание программного кода для определения и записи координат водорода;	15
15.04.2020	Определение энергий решеток;	20
30.04.2020	Определение стабильных решеток	15
14.05.2020	Социальная ответственность	15
20.05.2020	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
24.05.2020	Заключение	5

**СОСТАВИЛ: Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Лаптев Роман Сергеевич	К.Т.Н.		

**СОГЛАСОВАНО:**  
**Руководитель ООП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Склярова Елена Александровна	К.П.Н.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
ОБ61	Вострякову Валерию Максимовичу

<b>Школа</b>	<b>ИЯТШ</b>	<b>Отделени школы (НОЦ)</b>	<b>ОЭФ</b>
<b>Уровень образования</b>	Бакалавриат	<b>Направление/специальность</b>	03.03.02 «Физика»

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

<i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ</i>
<i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование</i>
<i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды – 30,2 %.</i>

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

<i>Анализ конкурентных технических решений (НИ)</i>	<i>Анализ и оценка конкурентоспособности НИ.</i>
<i>Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)</i>	<i>Определение структуры выполнения НИ. Определение трудоемкости работ. Разработка графика проведения исследования.</i>
<i>Составление бюджета инженерного проекта (НИ)</i>	<i>Расчет бюджетной стоимости НИ по разработке стенда</i>
<i>Оценка ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности (НИ)</i>	<i>Интегральный финансовый показатель; Интегральный показатель ресурсоэффективности; Интегральный показателя эффективности .</i>

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)**

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. Альтернативы проведения НИ
4. График проведения и бюджет НИ
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент ОГСН ШБИП	Киселева Елена Станиславовна	к.э.н.		10.03.2020

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
ОБ61	Востряков Валерий Максимович		10.03.2020

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
0Б61	Востряков Валерий Максимович

<b>Школа</b>	<b>ИЯТШ</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	<b>ЭОФ</b>
<b>Уровень образования</b>	Бакалавриат	<b>Направление/специальность</b>	03.03.02 / «Физика»

Тема ВКР:

Идентификация структуры состояния фазы на основе тоберморитовой решетки в твердеющем портландцементе.	
<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объектом исследования является решетка на тоберморитовой основе. Моделирование происходит на ПЭВМ на операционной системе Linux.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p><b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<p>Документы по воздействию ПЭВМ:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– инструкция ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.;</li> <li>– ГОСТ 22269-76. Система «человек-машина». Рабочее место оператора. Взаимное расположение элементов рабочего места. Общие эргономические требования.</li> <li>– ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.</li> <li>– СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы</li> </ul>
<p><b>2. Производственная безопасность:</b></p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<p>Опасные факторы производственной среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– электрический ток;</li> </ul> <p>Вредные факторы производственной среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Отклонение показателей микроклимата;</li> <li>– Превышение уровня шума;</li> <li>– Превышение уровня вибрации;</li> <li>– Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело</li> </ul>

	человека
<b>3. Экологическая безопасность:</b>	– токсичное сырье, используемое в сборке компьютеров.
<b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b>	– единственная ЧС, которую может создать компьютер - это пожар

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООД	Мезенцева И.Л.			

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0Б61	Востряков В.М.		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 90 с., брис., 19 табл., 30 источников, 0 прил.

Ключевые слова: Тоберморит, Молекулярное моделирование, Портландцемент, GULP, Модель Ричардсона.

Объектом исследования является решетка тоберморита.

Цель работы – компьютерное моделирование в рамках молекулярной динамики (МД) твердого раствора С-S-H на примере решетки тоберморита

В процессе исследования проводились процедура внедрения H<sub>2</sub>O молекул с разной ориентацией, получение энергий решёток и определены стабильные решетки.

В результате исследования установлено, что ориентация молекул воды оказывает значительное влияние на энергию решеток, которая варьируется в пределах до десяти и выше эВ. Обнаружено, что среди 16 решеток к числу стабильных относится 12 структур.

Область применения: результаты исследований могут быть использованы для количественного фазового анализа цементного камня, который является основным связующим в бетонах

Экономическая эффективность/значимость работы Полученные результаты используются для пополнения российских и международных баз данных.

## Оглавление

Введение.....	14
1 Обзор литературы .....	15
1.1 Метод парных потенциалов .....	15
1.2 Процедура оптимизации параметров потенциалов .....	17
1.3 Особенности компьютерной программы GULP .....	19
1.4 Структурный тип .....	20
1.5 Комбинаторная генерация базы эталонов для тоберморита.....	21
1.6 Механические свойства C-S-H.....	25
1.7 Сравнение комбинаторных моделей со структурами базы Ричардсона.....	26
1.8 Модель Ричардсона .....	30
2 Техника молекулярного моделирования .....	34
2.1 Алгоритм минимизации энергии .....	34
2.2 Упругие модули .....	36
2.3 Молекулярная динамика.....	37
2.4 Интегрирование уравнений движения .....	39
2.5 Свойства системы.....	40
3 Атомная симуляция и конструирование модели .....	44
3.1 Моделирование адсорбции воды методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле.....	46
3.2 Моделирование C-S-H на примере комбинаторной модели.....	47
3.3 Моделирование структуры гидратированного минерала C-S-H на основе решеток Ричардсона.....	51

3.4 Количественный фазовый анализ цементного камня Портландцемента .....	54
Заключение .....	58
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	60
4.1 Организация и планирование работ .....	60
4.1.1 Продолжительность этапов работ .....	61
4.1.2 Расчет накопления готовности проекта.....	65
4.1.3 Расчет сметы на выполнение проекта.....	66
4.1.4 Расчет затрат на материалы .....	66
4.1.5 Расчет заработной платы.....	67
4.1.6 Расчет затрат на социальный налог.....	68
4.1.7 Расчет затрат на электроэнергию .....	68
4.1.8 Расчет амортизационных расходов.....	70
4.1.9 Расчет прочих расходов.....	71
4.1.10 Расчет общей себестоимости разработки.....	71
4.1.11 Расчет прибыли .....	71
4.1.12 Расчет НДС .....	72
4.1.13 Цена разработки ВКР.....	72
4.1.14 Оценка экономической эффективности проекта .....	72
5 Социальная ответственность .....	73
Введение.....	73
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	74
5.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства .....	74

5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя .....	74
5.2 Профессиональная социальная безопасность .....	77
5.3 Условия безопасной работы .....	78
5.3.1 Отклонение показателей микроклимата.....	79
5.3.2 Превышение уровня шум .....	80
5.3.3 Превышение уровня вибрации .....	82
5.3.4 Опасность электрического тока.....	83
5.4 Экологическая безопасность .....	85
5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	85
Выводы по разделу .....	87

## Введение

В настоящее время вычислительный эксперимент относится к неотъемлемой части исследований структурных свойств материалов. Поскольку минералы имеют преимущественно смешанный состав, особо важной задачей является моделирование их твердых растворов. Использование атомистического моделирования, которое до недавнего времени было очень ограниченным в цементных исследованиях, открывает новые возможности моделирования в наноразмерном масштабе. Для полного описания структуры и свойств твердого раствора необходимо использовать в расчете более крупные фрагменты структуры (несколько сотен атомов), в пределах которых возможно реализовать статистическое распределение атомов. Такой расчет невозможно осуществить «из первых принципов», и на помощь приходят полуэмпирические методы моделирования. С экспериментальной точки зрения, многие исследования пытались расшифровать точную природу и эволюцию гидратации клинкера и последующего образования гидратов цемента. Однако точный наноразмерный механизм еще не выяснен из-за сложности связанных процессов.

Гидратированная цементная паста хорошо известна как смесь четырех основных типов продуктов гидратации: портландит ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), гель (C-S-H) и AFt и AFm фазы. Состав каждого основного продукта гидратации, особенно фаз C-S-H, AFt и AFm, очень неоднороден. Причем гель C-S-H является основным компонентом материалов (60-70%) на основе цемента. Это фаза, которая склеивает множество кристаллогидратов, обеспечивает сцепление материала и в основном отвечает за прочность цемента. Определено, что гель C-S-H представляет собой неупорядоченный материал, состоящий из коротких силикатных цепей, удерживаемых вместе областями оксида кальция, с водой, захваченной внутри структуры. Комплексные модели C-S-H, предложенные для представления фаз с различным

соотношением Ca: Si, обычно состоят из тоберморита и дженнита, смешанных с портландитом. Соответственно, тоберморит используется и в качестве основной кристаллической структуры с помощью, которой можно изучать более общие фазы C-S-H. В литературе известны водные модели тоберморита, сконструированные комбинаторными приемами, а также 14 моделей Ричардсона [11] с разной степенью дефектности. Для решеток 1-го типа проведены исследования энергии решеток, их стабильность, механические свойства и т.д. на основе разработанных межатомных потенциалов. Во втором случае такая работа не проводилась, поскольку было качественное внедрение молекул воды в решетках тоберморита.

Целью данной работы является компьютерное моделирование в рамках молекулярной динамики (МД) твердого раствора C-S-H на примере решетки тоберморита. Анализ стабильности водных решеток тоберморита в модели Ричардсона в зависимости от ориентации молекул воды в решетках тоберморита моделях Ричардсона. Определение упругих модулей в указанных моделях.

## **1 Обзор литературы**

### **1.1 Метод парных потенциалов**

Среди всех возможных вариантов размещения атомов в кристаллических структурах любого соединения реализуется тот, который при заданных давлении и температуре отвечает минимуму свободной энергии. Следовательно, ведущим принципом при нахождении этого устойчивого варианта кристаллической структуры является минимизация его энергии. Эта задача решается в принципе как квантовохимически, так и с помощью полуэмпирических методов структурного моделирования в рамках МД. Квантовохимические расчеты требуют исключительно точного задания базисного набора волновых функций и очень мощной и быстродействующей аппаратуры. И даже при этом удовлетворительная точность расчета

достигается только для достаточно простых кристаллических систем. Полуэмпирические методы оперируют межатомным взаимодействием. Взаимодействие между всеми частицами системы описывается в виде частичных потенциалов. Полуэмпирические методы подразделяются на два основных подхода: на метод молекулярной динамики и метод парных потенциалов. В методе парных потенциалов необходимо задать энергию взаимодействия только между ближайшими соседями каждой частицы, а движения атомов ограничиваются только их колебаниями около точки равновесия. Основной проблемой здесь является выяснение характера связи между разными частицами. При моделировании методом молекулярной динамики некоторое свойство системы, состоящей из большого числа молекул, вычисляется через средние значения положений и движений молекул. Как и в методе парных потенциалов, здесь также задаются потенциалы межатомных взаимодействий для всех частиц системы. Однако в данном подходе области действия этих потенциалов должны быть достаточно протяженными, и движение частиц не должно ограничиваться малыми смещениями от положений равновесия. Это накладывает существенно более высокие требования на способы расчета потенциалов.

### ***Теоретические основы метода***

В рамках МД методом парных потенциалов рассчитанное значение минимума структурной энергии сопоставляется с экспериментальными оценками энергии сцепления в кристалле. Для кристаллов с разным типом связи структурная энергия может быть выражена через следующие величины: энергию решетки  $U$  для чисто ионных соединений ( $-U$  – работа, требующаяся для удаления друг от друга взаимодействующих ионов на бесконечно далекое расстояние), энергию атомизации для ковалентных и металлических кристаллов. Эффективные заряды являются дополнительными полуэмпирическими параметрами, которые должны быть оптимизированы с учетом условия электронейтральности, по которому сумма зарядов в элементарной ячейке кристалла должна быть равна 0.

Однако недостаточно просто уменьшить заряды по отношению к формальным, чтобы учесть ковалентное связывание. Видно, что потенциал (1) по сравнению с (2-4) просто понижает величину электростатических взаимодействий. Необходимо также увеличить жесткость связи на коротких расстояниях добавлением некоторого другого эффекта. Чаще всего для этих целей используется потенциал Морзе:

$$U_M = D_{ij}[(1 - \exp(\sigma_{ij}(r - r_0)))^2 - D_{ij}. \quad (1.1.1)$$

Величина  $0 < r < R$  отвечает минимуму потенциала (2-6) и обычно выбирается как сумма ковалентных радиусов  $i$  и  $j$ ,  $D_{ij}$  – энергия диссоциации ковалентной связи  $i$ - $j$ ,  $\sigma_{ij}$  – параметр мягкости потенциала Морзе, который связан с параметром жесткости потенциала Борна-Майера. Значения  $D_{ij}$  и  $\sigma_{ij}$  находятся из данных по колебательным спектрам. Обратим внимание, что для чисто ионного типа связи полная потенциальная функция не будет соответствовать чисто ионному потенциалу из-за присутствия потенциала Морзе. В связи с этим, логично включить в потенциалы Морзе и Борна - Майера некоторую весовую функцию. Было неоднократно показано, что наиболее простыми и достаточно точными формами весовой функции для этих двух потенциалов является следующая система уравнений [14].

## 1.2 Процедура оптимизации параметров потенциалов

Следует подчеркнуть, что ни в одном эксперименте силы межатомного взаимодействия непосредственно не изменяются. Измеряются другие характеристики, функционально связанные с межатомным потенциалом. Основным источником сведений о межатомных взаимодействиях в кристаллах служат:

- 1) данные по свойствам кристаллов (упругие константы, энергия сублимации и др.);
- 2) эксперименты по образованию дефектов в твердых телах;
- 3) эксперименты по различным видам резонанса в твердых телах.

Для обработки экспериментальных данных обычно используют модельные потенциалы парного взаимодействия, параметры которых подгоняются к некоторым разумным значениям. В зависимости от рассматриваемой системы и решаемой задачи используются потенциалы различного вида, описанные выше. Основным принципом подгонки является метод достижения минимальных различий между рассчитанными и экспериментальными значениями некоторого свойства кристалла. Существует ряд математических методов, позволяющих стандартизировать процедуру подгонки. Наибольшее распространение получили метод максимального правдоподобия и метод наименьших квадратов (МНК). Предполагается, что измеряемое свойство связано с величинами параметров межатомного потенциала, т. е. представлена как функция этих параметров. После подстановки в потенциал набора параметров, определяется значение функции. Поскольку набор параметров определяется физическими соображениями, рассчитанные свойства кристалла не совпадают с измеренными. После этого параметры корректируются таким образом, чтобы различия между рассчитанными и измеренными значениями были минимальны. Далее вычисляется относительное расхождение между исходными и вычисленными параметрами, процедура повторяется снова на основе скорректированных параметров. Так повторяется до тех пор, пока это расхождение не будет много меньше единицы. Для нахождения наилучшего набора параметров потенциала обычно используют стандартную процедуру МНК. Однако следует иметь в виду, что часто к экспериментально наблюдаемой зависимости могут приводить различные потенциалы. В этом случае экспериментальное подтверждение теоретической модели еще не свидетельство ее истинности, так как является условием необходимым, но недостаточным [14].

### 1.3 Особенности компьютерной программы GULP

Существует ряд компьютерных программ по моделированию неорганических кристаллов. К ним относятся такие программы, как WMIN, EMIN, METAPOCS, PLUTO, CASCADE, GULP и т. д. Они сходны по следующим параметрам: маделунговская составляющая энергии суммируется в обратном пространстве методом Эвальда, а короткодействующие потенциалы суммируются в пределах той сферы, где они остаются существенными (обычно 15-20 Å). Энергия сцепления выражается как сумма парных и многочастичных потенциалов, поиск минимума осуществляется варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки. Обычно в качестве алгоритма минимизации используют метод Ньютона-Рафсона. Наиболее мощной программой для подобного рода вычислений является комплекс GULP []. Этот программный продукт позволяет проводить практически все возможные вычисления в данной области. Основные возможности программы следующие:

- 1) Возможность использования как стандартного алгоритма оптимизации Ньютона-Рафсона, так и методов сопряженных градиентов (conjugate gradients).

- 2) Использование различных потенциалов парного и многочастичного взаимодействия для моделирования различных типов связи, и учет поляризуемости ионов.

- 3) Подгонка параметров потенциала и зарядов атомов под различные экспериментальные характеристики кристаллов.

- 4) Проведение моделирования при различных P-T условиях.

- 5) Проведение расчетов методами молекулярной динамики и Монте-Карло.

- 6) Расчет различных свойств кристаллов: упругих констант, модулей сжатия и сдвига, скоростей акустических колебаний в материале, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристалла, показателя

преломления и градиентов электрических полей. Также программа проводит вычисления фононных спектров кристаллов, ИК - и Рамановских спектров.

7) Расчет свойств поверхности: энергии образования, морфологии и поверхностных фононов.

8) Расчет дефектных областей кристалла методом Мота-Литтлтона.

9) Расчет парциальных зарядов атомов в кристалле по методу ЕЕМ (electronegativity equilization model);

10) Расчет путей миграции атомов в кристалле.

Кроме того, в программе присутствует большое число опций, позволяющих контролировать сам процесс расчета, что делает ее достаточно гибкой, особенно для моделирования сложных объектов. Все это ставит GULP на первое место среди перечисленных программ.

#### **1.4 Структурный тип**

Комбинаторная база данных атомных конфигураций  $n\text{CaO}m\text{SiO}_2k\text{H}_2\text{O}$  (C-S-H) создается путем атомного моделирования в рамках заданного структурного типа, причем каждая конфигурация имеет четко определенный набор атомных соотношений и типов дефектов, и набор соответствующих механических свойств, таких как модуль упругости и твердость. Последующая оптимизация состоит в проверке базы данных на предмет требуемых свойств по дефектности, механических свойств, структурных параметров и т.д. Гель паста C-S-H состоит из мелких наночастиц со средним диаметром 5 нм, которые являются продуктами реакций между безводными силикатами кальция с водой, которые образуют гелеобразную сеть переменной стехиометрии. Известна модельная молекулярная структура C-S-H, которая была достигнута путем компьютерного моделирования, которое соответствовало экспериментально измеренным средним составам, плотности, рассеянию и спектроскопическим признакам [1]. В литературе известна работа Dolado [2], посвященная моделированию молекулярной структуры тоберморита. К сожалению, при

низких отношениях C/S, метод Dolado дает неупорядоченную стеклообразную структуру для C-S-H. Модифицированный метод комбинаторного конструирования, предложенный в работе [3] приводит к слоистым, или более структурированным моделям тоберморита. Эти модели используются для создания базы данных атомных конфигураций с соответствующими дефектами и механическими свойствами широкого спектра химических составов C-S-H. В этой базе данных для оптимального механического поведения в [3] сравниваются результаты моделирования с имеющимися экспериментами, состоящими из: измерений сушки, малоуглового рассеяния нейтронов, неупругого рассеяния нейтронов, ядерного магнитного резонанса, и наноиндентирования и просвечивающей электронной микроскопии. Нас особенно интересует влияние на механическое поведение двух типов дефектов.

### **1.5 Комбинаторная генерация базы эталонов для тоберморита**

Моделирование кристаллического состояния и генерация комбинаторной базы C-S-H производилась в рамках МД с помощью программного кода GULP. База данных для комбинаторного скрининга механического поведения получается путем создания ансамбля атомных структур C-S-H, каждый элемент которого характеризуется известным значением отношения кальция к кремнезему C/S в диапазоне от 1,1 до 2,1. Это достигается путем случайного разрезания кремнеземных цепей (удаление ряда заряженных нейтральных SiO<sub>2</sub> групп из 11А тоберморита) для увеличения отношения C/S; позволяя учитывать реактивность через эмпирические реактивные потенциалы в ходе этой процедуры. Применяя комбинаторную оптимизацию, чтобы лучше понять связь между атрибутами дефектов и механическим поведением гидратов C-S-H, в [3] определяет в сгенерированной базе данных атомные конфигурации, которые имеют оптимальные механические свойства, и в то же время определяются конфигурации типов и рассматривается C/S отношение, как мера

химического состава. Генерированная база данных допускает изменение атомных конфигураций при фиксированных значениях  $C/S$ . В работах [4-7] рассчитали упругие свойства различных минеральных фаз, таких как полиморфные модификации тоберморита и Jennite, с использованием методов атомистического моделирования. В [3] подход обеспечил всесторонний скрининг механических свойств для фазы CSH в зависимости от его химического состава и позволил непосредственно оценить механические свойства элементарной наночастицы CSH как функцию отношения  $C/S$ .

Чтобы быть точным в отношении различных рассмотренных атрибутов дефекта, мы показываем типичную атомную конфигурацию тоберморита 11A на рис.1-1.

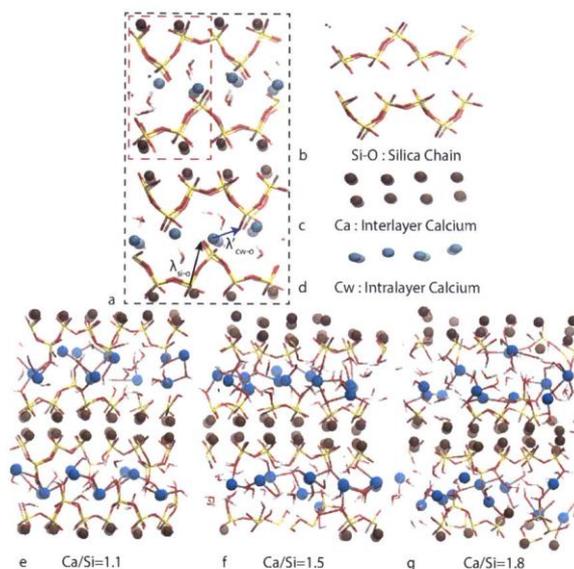


Рис. 1.5.1. Решетка тоберморита 11A с разным соотношением  $C/S$ .

Элементарная ячейка содержит кремнеземистые цепочки и атомы Ca в двух разных средах: внутрислойный Ca и межслойный Ca (в межслоевом интервале), т. Е. между соседними слоями силиката кальция. Далее внутрислойные и межслойные атомы кальция обозначаются как Ca и Cw соответственно. Введем две длины корреляции  $A$  и  $A'$ . Здесь  $A$  - длина корреляции среднего диапазона, измеренная по мотивам Si-O-Si-O и определенная для кварцевых стекол. Аналогично,  $A'$  - это длина корреляции

среднего диапазона, измеренная по мотивам  $C_w-O-C_w-0$ . И  $A$ , и  $A'$  присутствуют в области около 4,3Å и 4,6Å в экспериментальном общем радиальном распределении. Каждая из этих двух корреляционных длин играет различную роль в своем влиянии на механические свойства, поскольку они относятся к двум различным средам среднего порядка в атомной структуре C-S-H. Наша база данных для комбинаторного скрининга механического поведения получена путем создания ансамбля атомных структур C-S-H, каждый элемент которого характеризуется известным значением отношения кальция к кремнезему C/S, лежащим в диапазоне [1.1, 2.1]. Процедура, используемая для создания этого ансамбля, состоит из следующих этапов атомистической шкалы симуляции. Сначала строится (3x2x2) суперячейка атомной структуры тоберморита 11Å по Хамиду [8]. Силикатные цепи не имеют дефектов, на этой стадии в системе нет гидроксильных групп. Кроме того, цепи бесконечно длинные. Затем все молекулы воды удаляются из межслоевого пространства в суперячейке. На третьем этапе готовят 150 образцов путем случайного разрезания цепочек диоксида кремния (удаляя несколько заряженных нейтральных групп  $SiO_2$ ). Каждое удаление вызывает увеличение отношения C/S. Разрезая цепь в разных местах, получается несколько образцов с одинаковым отношением C/S. На этом этапе межслойным атомам кальция сначала дают возможность расслабиться путем минимизации энергии с использованием потенциала CSH-FF [9], за которым следуют все остальные атомы и размеры суперячейки. На четвертом этапе молекулы воды вводятся обратно с использованием метода Гранд-Канонического Монте-Карло с использованием этого же потенциала, имитирующего равновесие с объемной водой при комнатной температуре. На пятом этапе введенным молекулам воды дают возможность реагировать с межслоевым кальцием и группами диоксида кремния, выполняя полуклассическое моделирование молекулярной динамики с использованием потенциала ReaxFF [10]. Для ускорения реакции температуру системы повышают до 500K, что

значительно ниже температуры плавления C-S-H. На этой стадии результаты показывают, что некоторые из межслойных молекул воды диссоциируют на гидроксильные группы и протоны. Незначительная конденсация / диссоциация цепочек кремнезема также наблюдается в некоторых образцах. Из 150 сгенерированных образцов все подвергаются уравниванию в ReaxFF в течение конечной продолжительности движения атомов по траекториям. На шестом этапе проводится комплексный топологический анализ для определения локальной среды конфигураций в процессе различения между различными типами атомов кислорода, водорода и кальция. Это облегчает переход от использования ReaxFF к неактивному потенциалу, CSHFF, который хорошо подходит для изучения механических свойств фаз C-S-H [9]. На последнем этапе для каждого образца проводят моделируемый отжиг длиной 3 нс, чтобы довести температуру от 500 до 300 К при давлении окружающей среды, используя потенциал CSHFF. Процедура отжига состоит из имитации 1 нс при 500 К, за которой следует наклон в 1 нс для снижения температуры до 300 К и дополнительные 1 нс при 300 К для релаксации. Все химические и структурные характеристики, а также механические свойства (модуль вдавливания и твердость) рассчитываются из атомных конфигураций, подготовленных с помощью этой процедуры. На рис. 1-1 показана чувствительность атомных конфигураций к изменениям отношения C/S в диапазоне от 1,1 до 1,8. Принимая во внимание процедуру удаления групп кремнезема с целью увеличения отношения C/S, видна прогрессия от хорошо упорядоченной двумерной пластинчатой структуры при C/S = 1,1 до более неупорядоченной структуры при C/S = 1,8. В частности, структурное окружение межслоевых атомов кальция (Cw) при увеличении отношения C/S имеет первостепенное значение, поскольку это иллюстрирует тонкие эффекты введения вакансий в цепочки диоксида кремния.

## 1.6 Механические свойства C-S-H

Представляется важным анализ связи между механическими свойствами (жесткость и твердость) и различными конфигурациями дефектов с помощью комбинаторной базы данных, созданной с помощью атомистического моделирования. Интересуют средние упругие свойства твердых частиц CSH, выраженные в терминах модуля вдавливания ( $M$ ), который определяется как  $M = 4G(3K + G) / (3K + 4G)$ , где  $G$  и  $K$  - модули сдвига Фойгта-Рейсса-Хилла и объемные модули соответственно. Моделирование и экспериментальные исследования указывают на значительное снижение среднего показателя жесткости с увеличением отношения  $C/S$ . С увеличением  $C/S$  слои силиката кальция становятся более дефектными, и, как следствие, механическая жесткость и анизотропия уменьшаются. Аналогичная тенденция наблюдается для микротвердости, которая связана со средним давлением и пропорциональна пределу текучести в материале, который проявляет пластическую деформацию. По сравнению с типичными цементными гидратами, полученными обычным растворением цемента [23] при среднем соотношении  $C/S$  1,7, C-S-H, демонстрирует повышение в среднем на 31% и 48% жесткости и твердости соответственно. Это говорит о том, что C-S-H при низких и высоких соотношениях  $C/S$  по-разному реагирует на образование дефектов в цепях кремнезема. Учитывая случайную ориентацию частиц C-S-H в реальной цементной пасте, экспериментальная оценка этих констант  $M1$  и  $M3$  все еще недоступна современной технологии вдавливания. Моделирование указывает, что высокоанизотропный C-S-H при низких отношениях  $C/S$  ( $C/S < 1,5$ ) постепенно становится изотропным, поскольку длинные цепочки диоксида кремния укорачиваются при увеличении отношения  $C/S$ . Применительно к моделям CSH обнаруживается, что анизотропия почти постоянна для  $C/S < 1,5$ , что хорошо коррелирует с фактом, что CSH сохраняет тоберморитовую кристаллическую слоистую текстуру для низких отношений  $C/S$  (см. рис.1-1).

В свою очередь, при больших соотношениях C/S евклидова норма уменьшается. Для таких композиций CSH сохраняет некоторую дальнедействующую слоистую текстуру.

## 1.7 Сравнение комбинаторных моделей со структурами базы

### Ричардсона.

Представляет интерес сравнение существующих баз CSH на основе тоберморита, относящихся к комбинаторным моделям с моделями Ричардсона [11] твердый раствор - кальций-гидроксид (T/CH). Модель T/CH первоначально была предложена Ричардсоном и Грувом [11] и предназначена для получения «кристаллохимической» картины C-S-H при различных значениях C / S, начиная с тоберморита 14A. Следуя обозначениям Ричардсона [11], химический состав модели T/CH можно записать в виде:



где  $x$  - число ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , которые уравнивают цепи диоксида кремния,  $n$  - целое число, представляющее структуру силикатные цепи (1 для димера, 2 для пентамера и т. д.),  $z$  и  $m$  указывают на количество кальция - гидроксид и молекулы воды в межслоевом интервале CSH. В комбинаторных моделях (KM) атомистического моделирования мы начинаем с тоберморита 11A и строим наши образцы тщательно, следуя восьмиступенчатому процессу, включающему надлежащий учет химических реакций через потенциал ReaxFF [212]. Как мы показали на рис. 2 - в основном тексте, наше моделирование может воспроизвести эксперименты по ЯМР  $^{29}\text{Si}$  с сушкой, упругим и неупругим рассеянием нейтронов. Учитывая стехиометрию T/CH (уравнение 1), сцена правильно настроена для сравнения моделей T/CH и комбинаторных моделей (уравнение 2.1). Здесь мы обсудим семь различных аспектов этих моделей и подчеркнем точки согласия и несоответствия между ними в следующих параграфах. 1) В модели T/CH  $n$  является целым числом, которое дает среднюю длину цепи  $(3n-1)$ . Следовательно, модель T/CH не

может описать изменчивость длины цепи на наноуровне для данного отношения C/S. Фактически в реалистичной цементной пасте существует комбинация мономеров, димеров, пентамеров и так далее, что приводит к нецелой средней длине цепи (MCL). В отличие от T/CH, KM молекулярное моделирование утверждают, что MCL может иметь значение между верхней и нижней границей. Изменчивость в MCL выражается как:

$$\frac{2y-1.75}{y-1} < MCL < \frac{2.5y-2}{y-1} \quad (1.7.2)$$

где  $y$  – длина звена при заданном C/S. Согласно уравнению (2) MCL указывает на бесконечные цепи тоберморитового диоксида кремния. При  $C/S > 1$  MCL находится между двумя пределами, которые зависят от структурной конфигурации основной цепи силиката кальция. Точный прогноз MCL контролируется кинетикой процесса гидратации цемента, условий твердения, стехиометрии реагентов, соотношения воды и цемента.

2) При  $1 < C / S < 1,5$  модель T / CH предполагает, что путем постепенного удаления мостиковых групп SiO<sub>2</sub> отношение C / S может быть увеличено с 1 до 1,5. При  $C / S > 1,5$  модель T / CH предполагает, что молекулярная структура C-S-H представляет собой комбинацию тоберморита, лишённого мостиковой группы диоксида кремния, заключённого между слоями гидроксида кальция в форме наноразмерных слоев портландита (CH). На данный момент модель T / CH не отвечает на вопросы, касающиеся смешивания CH с дефектным тоберморитом. Где расположены эти слои? Как они связаны со слоями силиката кальция? Каково распределение этих нанослоев портландита по размеру? Какова молекулярная структура CS-H при  $C / S = 1,75$ ? Признавая эти проблемы, мы применяем другой подход, который решает эту проблему. При  $C / S > 1,5$  мы начинаем удалять сайты спаривания в дефектной структуре тоберморита так, чтобы количество мономеров оставалось минимальным, чтобы соответствовать экспериментам ЯМР. Кроме того, мы проводим моделирование реактивной молекулярной динамики, чтобы побудить реакции в силикатных областях полимеризовать существующие мономеры,

если это необходимо (см. Вставку на рис. 2-2.с). Сделав это, мы покажем, что MCL комбинаторной структуры находятся в пределах, наблюдаемых в эксперименте по ЯМР  $^{29}\text{Si}$  Chen et al. [5-6]. Следовательно, наша комбинаторная модель не нуждается в дополнительных слоях СН для описания высокого C / S.

3) Модель T/CH не обеспечивает никакой связи между C/S и  $m$  (структурное содержание воды). Фактически, модель T/CH не дает количественного или даже качественного описания корреляции между содержанием дефектов в C-S-H и водой, адсорбированной в межслоевом промежутке, и пустотами, созданными удалением групп диоксида кремния. KM обеспечивает четкое изображение и определяет линейную корреляцию между содержанием воды и отношением C/S. Это достигается путем проведения моделированием методом Grand Canonical Monte Carlo адсорбции воды в C-S-H при создании дефектов в структуре тоберморита. Общая вода (свободные молекулы воды, вода в гидроксильных группах) совпадает с экспериментами по сушке и упругому рассеянию нейтронов. Комбинаторный подход и предлагаемый химический состав полностью отображают взаимодействие между химическим составом кальциево-силикатного остова и содержанием воды, которое отсутствует в модели T/CH.

4) Модель T / CH (уравнение 2.2) не обеспечивает какую-либо связь между отношением C / S и  $z$  (числом связей гидроксид кальция). Фактически, Thomas et al. [2] показал, что существует линейная корреляция между содержанием Ca-OH и C / S. Наше моделирование реактивной молекулярной динамики без каких-либо параметров настройки показало такое же линейное поведение (см. Рис. 2-2. Б). Это означает, что среда Ca полностью улавливается в нашей модели без необходимости введения искусственного СН в состав. Учитывая, что наш состав улавливает как общее эквивалентное содержание  $\text{H}_2\text{O}$ , так и содержание Ca-OH, это влечет за собой то, что содержание Si-OH (силанол) также должно быть надлежащим образом

отражено в нашей модели просто из-за сохранения массы. Однако пока нет экспериментальных данных о корреляции содержания C / S и силанола.

5) В отличие от модели T/CH, которая контролируется 4 параметрами (x, n, z, m), комбинаторная модель в основном контролируется 1 параметром ( $C / S = y$ ). Фактически, предполагая  $a=b=c=0$ , можно достичь хорошего согласия (в среднем) с экспериментальными наблюдениями. Подчеркнем, что влияние (a, b, c) является незначительным по отношению к y, так как эти параметры описывают локальную текстурную изменчивость при данном C/S из-за полиморфизма.

6) Модель T/CH обеспечивает «кристаллохимическую» интерпретацию структуры C-S-H. Как подробно обсуждал Ричардсон [], дефектный тоберморит остается достаточно кристаллическим, а также предполагается, что дополнительный СН является кристаллическим при высоких соотношениях C/S. Поэтому молекулярная структура, предложенная Ричардсоном и его сотрудниками, имеет кристаллическую природу. Это противоречит наблюдениям Пелленка и его коллег [], что C-S-H при высоких значениях C/S дает отклики парной корреляции или структурного фактора, которые напоминают дефектные аморфные и трехмерные стеклообразные материалы.

7) К фундаментальному различию между моделью T/CH и RV относится предсказательная способность моделей. Хотя T/CH дает описание молекулярной структуры C-S-H, он в основном не способен дать качественную или количественную информацию о физических свойствах C-S-H. В отличие от T/CH, комбинаторные модели способны прогнозировать физические свойства C-S-H на наноуровне, такие как упругость, прочность на разрыв и вязкость разрушения. Это явное преимущество комбинаторных моделей тоберморита, которая делает ее основой для расчета материалов.

## 1.8 Модель Ричардсона

Ричардсон и Гровс [11] предложили обобщенную модель, включающую формулировки, которые можно интерпретировать как с точки зрения структуры Т/СН, так и с точки зрения Т/Ж. Они дали общую форму для гидрата силиката кальция, состоящего из изолированных силикатных цепей различной длины с переменным числом групп -ОН, присоединенных к атомам Si, в «твердом растворе» и с переменным количеством Ca(OH)<sub>2</sub>



В этой формуле N представляет собой среднюю длину силикатных цепей, X представляет собой число ионов Ca<sup>2+</sup>, необходимых для балансировки заряда силикатных цепей, 2(N+1-X) представляет собой число гидроксильных звеньев, присоединенных к цепям, z - количество единиц Ca(OH)<sub>2</sub> в «твердом растворе», а m - количество молекул воды, связанных, но не присутствующих в виде гидроксильных групп. Авторы отметили, что особый случай этой формулы для димера (преобладающая форма в молодых пастах C<sub>3</sub>S), N=2, был таким же, как приведенный Glasser et al. [5-6]. Затем модель была расширена для учета экспериментально наблюдаемых последовательностей цепи длины, то есть 3n-1:

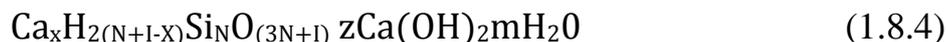


Формула (2) - точка зрения Т/СН - по существу является полисиликатной версией композиционной модели Глассера для димерного С-С-Н. Ричардсон и Гровс [11] дали альтернативную формулировку для своей модели. Рассмотрим подробнее эту модель. Частым подходом к термодинамическому моделированию с участием аморфных или слабокристаллических гидратов силиката кальция было рассмотрение этих фаз как по существу двухкомпонентных систем твердого раствора, состоящих из Ca(OH)<sub>2</sub> и гидрата силиката кальция с низким отношением Ca: Si (часто установленный кристаллический гидрат силиката кальция) с общей формулой;



Например, Гринберг и его коллеги (1,2) предположили, что  $x = 1$ ,  $y = 1$ , а Фуджи и Кондо (3) предположили, что  $x = 0,833$ ,  $y = 0,917$  (т. Н. Тоберморит 1,4 нм). Было предложено много моделей для структуры геля С-S-H, которые согласуются с этим композиционным подходом, например, Kantro et al. (4) предложили модель, в которой слои тоберморита зажаты между гидроксидом кальция, а Бирчалл и Томас (5) предположили, что конечные силикатные звенья прикреплены к коротким листам, подобным гидроксиду кальция. Характерной особенностью этого типа модели является то, что  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  считается неотъемлемым компонентом, не имеющим самостоятельного существования в структуре, и как таковой обозначается как «связанный»  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; в отличие от «свободного», который зарезервирован для любого кристаллического  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , который может присутствовать. Этот твердый подход типа решения подкреплен свидетельством метода химической экстракции; Stade и Wiekler (6), например, обнаружили, что  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  можно выщелачивать из гелей С-S-H с высоким отношением  $\text{Ca}:\text{Si}$  с получением остатка с  $\text{Ca}:\text{Si} = 1,25$ ; мало что может быть удалено из гелей с низким исходным соотношением, что указывает на предельную ценность экстрагируемого кальция.

Общая форма гидрата силиката кальция, состоящего из изолированных силикатных цепей различной длины и с переменным числом групп  $-\text{OH}$ , связанных с атомами  $\text{Si}$ , в «твердом растворе» с переменным количеством  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  определяется выражением,



Здесь целое число  $N$  представляет длину силикатной цепи,  $2(N + 1)$  число гидроксильных звеньев, присоединенных к цепочке,  $z$  количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  звеньев в «растворе» и  $m$  количество молекул воды связанные, но не присутствующие в качестве гидроксильных групп. На этой стадии ничего не подразумевается о структурном распределении  $\text{Ca}$ , хотя формула делит ионы  $\text{Ca}$  на те  $X$ , которые необходимы для балансировки заряда силикатной цепи,

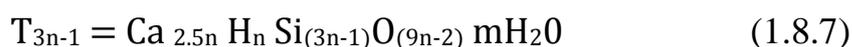
и те z, которые присутствуют в Ca(OH)<sub>2</sub> в «твердом растворе». Основанием для предположения о том, что цепи не связаны мостиками Si-O, как они есть во многих тоберморитах (7), является тот факт, что силикатные тетраэдры, связанные с тремя (единицы Q3) или четырьмя (единицы Q4) другими тетраэдрами, не наблюдаются в Спектры ЯМР <sup>29</sup>Si CSH-гелей, которые показывают только Si на конце цепи (единицы Q1) и Si средней цепи (единицы Q2) (8). Частный случай этой формулы для N = 2, а именно



был использован Glasser et al. (9) описать димерный гель C-S-H, который является преобладающей формой в молодых пастах OPC (10). Опять же, Glasser et al. старались подчеркнуть, что в формуле нет конкретного предположения о структурной форме члена zCa(OH)<sub>2</sub>. Экспериментальные доказательства ограничения формулы 2 получены в результате анализа гелей по триметилсилилированию (TMS), который показывает, что по мере полимеризации силикатных цепей пентамер становится наиболее распространенной формой полимера (11,12). Это подтверждает предположение, что цепи, как и в тоберморите (и некоторых других силикатных минералах), имеют форму «дрейеркетта», в которой силикатные тетраэдры координируют себя с ионами Ca<sup>2+</sup>, связываясь таким образом, чтобы повторять изогнутый рисунок после каждых трех тетраэдров. В тоберморите только два из трех тетраэдров имеют общие атомы кислорода с центральной Ca-O частью структуры слоя. Третий неразделенный тетраэдр называется «мостиком». Затем димеры соединяются мостиковым тетраэдром с образованием пентамеров во время полимеризации. Предположение, что высшие полимеры также образуются путем связывания существующих звеньев с мостиковыми тетраэдрами, приводит к тому, что N образует ряд 2,5,8, (3n-1), где n ~ s, любое целое число, или что общая формула может быть выражено как,



Особый случай этой формулы, основанный на очень специфических структурных соображениях, относится к модели, предложенной Тейлором (13). Эта модель предусматривает, что C-S-H будет состоять из структурных единиц, полученных из дженита ( $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{32}\text{H}_{22}$ ) и в меньшей степени 1,4-нм тоберморита ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{26}\text{H}_{18}$ ), благодаря отсутствию мостиковых тетраэдров. Предполагается, что каждый соединяющий тетраэдр несет один атом Н и что, когда один из этих тетраэдров отсутствует, один из концов разорванной цепи несет атом Н. Таким образом, пропуск тетраэдра не требует изменения количества уравнивающих заряд ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Тейлор заявил, что, хотя прямых доказательств этого предположения нет, оно является кристаллохимически разумным (13). В терминах формулы 4 это предположение равно условию  $X = 2,5n$ . Таким образом, в терминах формулы 4 тоберморитоподобные единицы ( $z = 0$ ) могут быть описаны как



И структурная единица Jennite как



или написав содержимое основного слоя тоберморитоподобной или дженнитоподобной структуры в квадратных скобках,



Смешивая единицы Т и J одинаковой длины, значение  $z$  в формуле 4 фактически непрерывно изменяется в пределах от 0 до  $2n$ , следовательно, доля  $J_{3n-1} = \frac{z}{2n}$ ; доля  $T_{3n-1} = 1 - J_{3n-1}$ .

Если  $n = 1$ , единица является димером; если 2, пентамер; если 3, октамер; и так далее. Взаимосвязь между структурой и составом четко определена в этих формулах и может быть обобщена несколькими простыми выражениями;

$$\text{Если } q = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \quad (1.8.11)$$

$$\text{Средняя длина звена} = (3n-1) = \frac{2}{q} \quad (1.8.12)$$

$$\text{Среднее соединение } Q = 2\{(3n-1)-1\}/(3n-1) = 2-q \quad (1.8.13)$$

$$\text{Среднее Ca:Si for } T_{3n-1} = 5n/2(3n-1) = (5/12)(q+2). \quad (1.8.14)$$

$$\text{Среднее Ca:Si for } J_{3n-1} = 9n/2(3n-1) = (9/12)(q+2). \quad (1.8.16)$$

Хотя формулы и приведенные выше соотношения получены из рассмотрения отдельных структурных единиц, где  $(3n-1)$  является целым числом, они в равной степени применимы к смеси единиц, где  $(3n-1)$  представляет среднюю длину цепи и поэтому имеет дробная часть.

В терминах модели Тейлора общая модель с  $n$  силанольными группами соответствует смеси мнимых единиц  $J_{3n-1}$  и  $T_{3n-1}$ , имеющих одинаковую среднюю длину цепи,  $3n-1$ . Это противоречит тому, как Тейлор предполагал, что его модель будет функционировать; в твердых пастах  $C_3S$  или ОРС смесь будет включать  $J_5$ ,  $J_8$  и т. д. и меньшее количество  $J_2$  и  $T_2$ , но не  $T_5$  или  $T_8$ . Присутствие тетраэдрической координации в фазах C-S-H с высоким соотношением Ca/Si свидетельствует о том, что он содержит только  $T_2$ . Тем не менее, полезно рассмотреть практические различия между двумя подходами на примерах. Это также служит для демонстрации применимости моделей при сопоставлении структурных и композиционных экспериментальных данных. Первоначально рассматриваются два примера, где, с точки зрения модели Тейлора, не требуется смешивание единиц  $T$  и  $J$ , или с точки зрения общей модели (формула 4),  $X = 2,5n$  и  $z = 0$  или  $2n$ . Третий пример требует смешивания единиц или  $0 < z < 2n$ .

## 2 Техника молекулярного моделирования

### 2.1 Алгоритм минимизации энергии

В GULP приводятся следующие алгоритмы минимизации энергии: Симплекс, метод наискорейшего спуска, метод сопряженных градиентов, метод Ньютона-Рафсона или метод Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шанно (BFGS). Эти алгоритмы основаны на производных, что означает, что эти

методы используют производные потенциальной энергии. Первой отрицательной производной потенциальной энергии по межатомному расстоянию ( $r$ ) является сила ( $F$ ), действующая на атом. Потенциальная энергия системы может быть выражена разложением в ряд Тейлора следующим образом:

$$U(r) = U(r_0) + \frac{\partial U}{\partial r} \delta r + \quad (2.1.1)$$

Выражение потенциальной энергии обычно рассматривается либо до первой производной, либо второй производной. В методах наискорейшего спуска уравнение 1 аппроксимируется первой производной потенциальной энергии. Для каждого итерационного шага этого алгоритма поиск линии или произвольный размер шага используется для определения направления наиболее крутого приличия. Чистая сила, действующая на отдельные атомы, вычисляется из выражения потенциальной энергии, а положения атомов вычисляются в соответствии с минимумом энергии. Процедура повторяется для каждого временного шага ( $j$ ), пока сила ( $F$ ) на отдельных атомах не достигнет нуля. В этом методе последовательные направления шагов в итерационном процессе перпендикулярны друг другу (как показано на рисунке 3.2). Метод наискорейшего спуска весьма эффективен, когда исходная конфигурация далека от конфигурации минимальной энергии, то есть когда градиент потенциальной энергии велик. Этот метод не будет эффективным, когда он приближается к минимальной конфигурации из-за меньшего градиента потенциальной энергии. Однако известно, что эти алгоритмы обладают большой числовой устойчивостью в связи с тем фактом, что потенциальная энергия системы никогда не может увеличиваться при разумном предположении  $\alpha$ . Следовательно, это может быть использовано вместе с методом сопряженных градиентов, относительно эффективным и быстрым методом. Метод сопряженных градиентов является эффективным методом, когда градиент потенциальной энергии небольшой. В этом способе последующие направления поиска делаются сопряженными, то есть пошаговые направления делаются ортогональными к его предшествующему

вектору поиска. Этот алгоритм вводит вектор, перпендикулярный направлению поиска, и перемещает его в другом направлении, ортогональном этому вектору. Остатки, рассчитанные методом сопряженных градиентов, являются ортогональными к предыдущим векторам направленного поиска. Это свойство гарантирует создание нового и независимого вектора направленного поиска в течение всего процесса итерации, пока остаток не станет равным нулю. Этот метод находит минимумы за меньшее количество шагов по сравнению с самыми крутыми градиентными методами. В методе Ньютона-Рафсона ряд Тейлора ограничивается второй производной. Первые производные приравниваются нулю, а вторая производная должна быть положительно определенной при расчете локальных минимумов. Смещения определяются по известным производным.

## 2.2 Упругие модули

Объемный модуль, упругие постоянные, диэлектрические свойства молекулярной системы зависят от кривизны энергетической поверхности относительно ее минимума. Расчет упругих постоянных полезен, учитывая тот факт, что экспериментальное определение этих значений практически затруднено. Упругие постоянные ( $C_{ij}$ ) определяются путем вычисления вторых производных плотности энергии (энергия, приходящаяся на единицу объема) по компонентам деформации решетки

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \quad (2.2.1)$$

$$K_{voigt} = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{11} + C_{13} + C_{23})) \quad (2.2.2)$$

$$K_{Reuss} = (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{11} + S_{13} + S_{23}))^{-1} \quad (2.2.3)$$

$$G_{voigt} = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - C_{12} - C_{13} + C_{23}) \quad (2.2.4)$$

$$K_{Reuss} = 15 / (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{11} + C_{13} + C_{23})) \quad (2.2.5)$$

$$E_a = \frac{\sigma_a}{\varepsilon_{aa}} \text{ -модуль Юнга.} \quad (2.2.5)$$

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (2.2.5)$$

$$\nu = \frac{3K - 2G}{6K - 2G} \text{ - отношение Пуассона.} \quad (2.2.5)$$

## 2.3 Молекулярная динамика

Молекулярная динамика (МД) – это инструмент, используемый для моделирования движения атомов и молекул в данной системе в течение периода времени взаимодействия. Молекулярно-динамические методы также основаны на законах классической механики Ньютона. Молекулярно-динамические методы в основном генерируют атомные траектории, то есть атомные позиции, скорости. Если положение атомов и скорости отдельных атомов известны, тогда в рамках МД могут быть определены свойства системы. Молекулярно-динамические методы опираются на второй закон механики Ньютона, который записывается как

$$F = m_i a_i . \quad (2.3.1)$$

где  $F$  - сила, действующая на атом,  $m_i$  - масса атома,  $a_i$  - ускорение атома. Полная потенциальная энергия системы определяется суммированием потенциальной энергии, связанной со всеми типами взаимодействий. Общая потенциальная энергия ( $U$ ) выражается следующим образом:

$$U = U^{bonded} + U^{nonbonded} \quad (2.3.2)$$

$$U^{bonded} = U^{bonded-stretch} + U^{bonded-angle} + U^{rotation} \quad (2.3.3)$$

$$U^{nonbonded} = U^{electrostatic} + U^{Vander-Waals} \quad (2.3.4)$$

Сила ( $F_i$ ), действующая между парой атомов, определяется путем вычислением градиента потенциальной энергии относительно расстояния ( $r_{ij}$ )

$$F_i = \frac{\partial U}{\partial r_{ij}}. \quad (2.3.5)$$

Сила, действующая на атом « $i$ », рассчитывается путем суммирования всех взаимодействий  $i$ -го атома с окружением. По известной силе определяется ускорение и координаты атомов, которые определяются после интегрирования уравнений движения. Микроскопическое состояние системы определяется атомными позициями и импульсами, которые являются координатами в многомерном фазовом пространстве. Для системы из  $N$  частиц это пространство имеет  $6N$  измерений, и, следовательно, одна точка в фазовом пространстве представляет состояние системы. Молекулярно-динамическое моделирование создает набор точек в фазовом пространстве как функцию времени. Ансамбль можно определить как совокупность точек в фазовом пространстве, удовлетворяющих условиям определенного термодинамического состояния. Существуют три часто используемых ансамбля в MD:

1) Микроканонический ( $N, V, E$ ) - число атомов, объем, и энергия системы поддерживаются постоянными.

2) Канонический ( $N, V, T$ ) - число атомов, объем и температура системы постоянны.

3) Ансамбль Гиббса ( $N, P, T$ ) - число атомов, давление и температура системы поддерживаются постоянными.

В зависимости от типа используемого ансамбля, должны быть выбраны для молекулярно-динамического моделирования условия термостата или баростата. Как правило, термостаты предназначены для контроля температуры системы. Существуют разные методы контроля температуры системы и, следовательно, термостаты разных типов: а) методы масштабирования скорости - простое масштабирование скорости и термостат Берендсена, б) при добавлении стохастических сил или скоростей - тогда Andersen.

## 2.4 Интегрирование уравнений движения

Алгоритм интегрирования по времени является наиболее важной частью MD-программы. Программа MD объединяет уравнение движения Ньютона каждого атома и генерирует атомные позиции и скорости. Наиболее популярными методами являются алгоритмы Verlet, Velocity Verlet, Leap Frog. Большинство этих схем основано на алгоритмах конечных разностей. В методах конечных разностей время дискретизируется по временным шагам  $\Delta t$  на конечной сетке. Если положения атомов и скорости в данный момент времени  $t$  известны, тогда в момент  $t + \Delta t$ , они могут быть предсказаны. Выражения для атомных положений и скоростей в схеме Верле приведены ниже. Основная идея состоит в том, чтобы написать два разложения Тейлора третьего порядка для позиций  $r(t)$ . Положение атомов в момент времени  $(t + \Delta t)$  и время  $(t - \Delta t)$  может быть выражено с помощью ряда Тейлора

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \left(\frac{1}{2}\right) \alpha(t)\Delta t^2 + \left(\frac{1}{3}\right) b(t) + O(t^4) \quad (2.4.1)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \left(\frac{1}{2}\right) \alpha(t)\Delta t^2 - \left(\frac{1}{3}\right) b(t) + O(t^4) \quad (2.4.2)$$

Суммируя, получим

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \alpha(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (2.4.3)$$

Где  $\alpha(t) = (1/m)\nabla U(r(t))$ . Скорость атома в момент времени  $t$  определяется по формуле

$$v(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t}. \quad (2.4.4)$$

Координаты и скорости атомов определяются с помощью формул

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v\left(t + \left(\frac{1}{2}\right) \Delta t\right) \quad (2.4.5)$$

$$v\left(t + \left(\frac{1}{2}\right) \Delta t\right) = v\left(t - \left(\frac{1}{2}\right) \Delta t\right) + \Delta t \alpha(t). \quad (2.4.6)$$

В этом методе первоначально рассчитываются скорости с шагом  $\Delta t$  половинное время, а атомные позиции рассчитываются на основе средних скоростей. Одним из основных недостатков этой схемы является то, что положения и скорости не известны одновременно, и, следовательно, потенциальная энергия и кинетическая энергия системы не могут быть определены в одно и то же время и, в конечном итоге, невозможно оценить полную энергию системы в момент времени  $t$ . Лучшей реализацией метода базового алгоритма является схема Верлета. Этот алгоритм наиболее предпочтителен в большинстве расчетов молекулярной динамики. Уравнения, связанные с алгоритмом Verlet, определяются как:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \left(\frac{1}{2}\right)\Delta t^2 \alpha(t) \quad (2.4.7)$$

$$v\left(t + \left(\frac{1}{2}\right)\Delta t\right) = v(t) + \left(\frac{1}{2}\right)\Delta t \alpha(t) \quad (2.4.8)$$

$$\alpha(t + \Delta t) = -\left(\frac{1}{m}\right)\nabla U(r(t + \Delta t)) + \left(\frac{1}{2}\right)\Delta t \alpha(t) \quad (2.4.9)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t + 0.5\Delta t) + 0.5\Delta t \alpha(t + \Delta t). \quad (2.4.10)$$

Для имитации поведения объемного материала применяются периодические граничные условия. Для этого элементарная ячейка транслируется во всех трех направлениях. Поэтому отдельные атомы в элементарной ячейке взаимодействуют не только с другими атомами решетки, но также и с их изображениями вне элементарной ячейки. Если атом в элементарной ячейке выходит из бокса, то атом появляется с противоположной стороны блока с той же скоростью, так что число атомов в элементарной ячейке сохраняется. Преимущество использования этого периодического граничного условия заключается в том, что для исследования макроскопических свойств объемных материалов можно использовать небольшой кластер системы.

## 2.5 Свойства системы

Измерение величин в MD обычно означает определение средних по времени физических свойств. Физические свойства зависят от координат и

скоростей частиц. Всякий раз, когда состояние системы изменяется, система на некоторое время выходит из термодинамического равновесия. Изменение состояния может быть вызвано изменением параметрами моделирования, температурой. Средняя потенциальная энергия  $U$  определяется усреднением мгновенного значения, которое оценивается в момент расчета силы. Знание средней потенциальной энергии  $U$  необходимо для контроля сохранения энергии. Текущая кинетическая энергия определяется по формуле

$$K(t) = 0.5 \sum m_i [v_i]^2. \quad (2.5.1)$$

Полная энергия равна  $E = K + U$  и является консервативной величиной в ньютоновской динамике. Она вычисляется на каждом временном шаге. Температура  $T$  непосредственно связана с кинетической энергией,  $kT/2$ , где  $k$  - постоянная Больцмана. Давление в системе атомов зависит от положения и силы взаимодействия каждого атома. Давление рассчитывается по формуле

$$P = \frac{NKT}{V} + \frac{\sum_i^N r_i f_i}{dV} \quad (2.5.1)$$

Где  $N$  – число атомов в системе,  $d$  – размерность системы,  $V$  – объем системы, 2-е слагаемое это вириальный вклад, учитывающий вклад парных, трехчастичных и т.д. взаимодействий.

Первым шагом в большинстве методов атомистического молекулярного моделирования (молекулярная механика) является определение энергии (в данном случае энергии решетки). Энергия решетки кристалла может быть рассчитана путем суммирования всех различных типов взаимодействий, которые могут происходить в системе, содержащей  $N$  атомов в нем.

$$U = \sum_i^N U_i + 0.5 \sum_{i,j}^N U_{ij} + \left(\frac{1}{6}\right) \sum_{i,j,k}^N U_{ij,k} + \quad (2.5.2)$$

Где  $i, j, k$  относятся к атомам 1, 2 и 3 соответственно. Первый член обозначает собственную энергию атомов, второй - взаимодействие двух тел, а третий - взаимодействие трех тел. Точность энергии решетки возрастает с учетом высоких порядков взаимодействия. Однако это потребует больших

ресурсов. Кроме того, учитывая тот факт, что вклады постепенно уменьшаются с увеличением порядка взаимодействий, разумно ограничиться вкладками двухчастичных и трехчастичных взаимодействий. Атомные взаимодействия становятся слабее с увеличением расстояния между атомами. Потенциалы играют важную роль в определении точности исследований компьютерного моделирования. В литературе существует ряд потенциалов для различных видов взаимодействующих атомов. Выбор потенциала производится пользователем, основывается на знании природы сил, действующих между двумя атомами. Потенциалы выбираются таким образом, чтобы лучше соответствовал природе взаимодействия атомов. Существуют разные виды химических связей: ионные связи, ковалентные связи, металлические связи, водородные связи, ван-дер-ваальсовы связи. Связи также могут быть классифицированы как внутримолекулярные связи и межмолекулярные связи. Внутримолекулярные связи - это те, которые удерживают атомы вместе в молекуле. Кроме того, внутримолекулярные связи - это те, которые существуют между молекулами, как в ван-дер-ваальсовых связях, ионных связях, ковалентных связях, диполь-дипольных взаимодействиях и водородных связях. При ионной связи ионы противоположных зарядов притягиваются друг к другу. Хлорид натрия (NaCl), например, является классическим примером ионной связи. При ковалентной связи валентные электроны распределяются между атомами в отличие от переноса электронов, наблюдаемого при ионной связи. Ковалентная связь наблюдается в случае воды и двухатомных молекул, таких как H<sub>2</sub> и т. Д. Эти атомные взаимодействия также могут быть классифицированы как взаимодействия на большие и короткие расстояния.

При работе с ионными кристаллами, такими как C-S-H, дальнедействующие кулоновские взаимодействия вносят наибольший вклад в общую энергию структуры. Если ионы просто указаны как точечные заряды, тогда простейшая форма закона Кулона выглядит как

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.5.3)$$

Расчет кулоновской энергии становится трудоемким для трехмерного объемного материала. Взаимодействие между ионами постепенно уменьшается с ростом межионных расстояний. Но, напротив, число ионов и, следовательно, количество взаимодействий между ионами увеличивается с увеличением радиуса обрезания. В конечном итоге это приводит к увеличению плотности энергии взаимодействий с увеличением расстояния. Эту проблему решается методом суммирования Эвальда, который требует двух важных критериев сходимости: а) Сумма всех зарядов в системе должна быть равна нулю. Б) Дипольный момент должен быть равен нулю. Метод суммирования Эвальда в основном выводится путем преобразования Лапласа в исходном уравнении.

Короткодействующие (не кулоновские) взаимодействия играют принципиальную роль в оценке минимальной энергии. В общем случае, два вклада формируют короткодействующие взаимодействия. Двухчастичное взаимодействие применяется, если атомы связаны ионной или валентной связью. Три наиболее популярных потенциала используются для парного взаимодействия - это потенциал Букингема, потенциал Леннарда-Джонса и потенциал Морса. Выражения этих потенциалов выглядят как

$$U_{ij}^{Buckingham} = A \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (2.5.4)$$

$$U_{ij}^{Lennard-Jones} = \frac{C_m}{r_{ij}^m} - \frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (2.5.5)$$

$$U_{ij}^{Morse} = D_e(1 - \exp(\alpha(r - r_0)))^2 - 1]. \quad (2.5.6)$$

где  $r_{ij}$  - межатомное расстояние, а все остальные члены - параметры потенциалов. Потенциал Букингема и Леннарда Джонса содержат аналогичные термины в вышеприведенных выражениях, то есть отталкивающая часть и притягивающая часть. Параметр  $C_6$ , присутствует в обоих потенциалах, и относится к притягивающей части потенциала, и нет необходимости моделировать ее в случае ионных связей. Разница между этими двумя потенциалами связана, прежде всего, с отталкивающим

вкладом. Отталкивающая часть в потенциале Букингема моделируется с использованием отрицательного экспоненциального члена, который убывает с межатомным расстоянием, тогда как в потенциале L-J используется положительный член, который изменяется обратно пропорционально расстоянию между атомами.

### **3 Атомная симуляция и конструирование модели**

Сложные гидратные материалы имеют разные типы атомов с различной химической средой. Эти симуляции, которые имеют классическую природу, выполняются с использованием потенциалов ReaxFF [12] и CSH-FF [13]. В работе [3] рассматривается восемь стадий построения правильной молекулярной структуры кальций-силикат-гидратов (C-SH). Вначале 11А тоберморит не имеет гидроксильных групп, а длина его кремнеземных цепей бесконечна. На втором этапе все молекулы воды удаляются из межслоевого промежутка. На третьем этапе 150 численных моделей строятся путем случайного разрезания цепочек кремнезема (удаление нейтральных по заряду групп SiO<sub>2</sub>). Эти операции увеличивают отношение Ca/Si (C/S) моделей и обеспечивает широкий диапазон варьирования C/S для исследования влияния стехиометрии на физические свойства C-S-H. На этой стадии сначала межслойные атомы кальция, а затем все атомные частицы и размеры ячеек рефлексируют, при 0К. На следующем этапе молекулы воды адсорбируются обратно в межслоевое пространство, и нанопустоты создаются путем удаления SiO<sub>2</sub> группировки методом Монте-Карло. Молекулы воды реагирует при 500К с кальциево-силикатным остовом C-S-H с использованием потенциала ReaxFF. На этой стадии часть межслоевая вода диссоциирует на гидроксильные группы и протон. На шестом этапе проводится комплексный топологический анализ в силовом поле CSH-FF [13]. На седьмой стадии для каждого отдельного образца проводят моделируемый отжиг в пределах 3нс, чтобы снизить температуру с 500К до 30 К. Наконец, релаксированные структуры в дальнейшем могут быть

использованы для измерения упругих постоянных, свободной энергии, среднего порядка и полной корреляционной функции рентгеновских лучей.

Короткодействующие взаимодействия в силовых полях CSH-FF описываются с помощью потенциала Леннарда-Джонса

$$E = 4\varepsilon \sum_{i,j} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

где  $\sigma$ - и  $\varepsilon$  имеют размеры расстояния и энергии соответственно. Эти параметры предназначены для учета ближних взаимодействий между парами элементов в модели. Потенциальные параметры приведены в таблице 2. Подобно потенциалу ClayFF, водородные соединения не имеют ближних взаимодействий. Частичные заряды элементов в силовом поле CSH-FF приведены в таблице 1. Радиальные и угловые отклонения в молекулах воды и гидроксильных группах описываются с помощью простых гармонических потенциалов:

$$E_{radial} = \sum_{i=1}^{NoH} 0.5k_r (r_{ij} - r_o)^2 \quad (3.2)$$

$$E_{angular} = \sum_{i=1}^{NoH} 0.5k_\theta (\theta_{ij} - \theta_o)^2 \quad (3.3)$$

Таблица 3.1. Заряды элементов в силовом поле CSH-FF

Элементы	Заряды
Si	1.722357
Ca	1.435466
Cw	1.705529
Ow	-0.820000
Hw	0.410000
H	0.425000
O	[-1.15,-1.26]
Oh	[-0.93,-0.971]
Ob	[-1.01,-1.13]

Таблица 3.2. Параметры силового поля CSH-FF

Элемент	Элемент	$\epsilon$ (Kcal/mol)	$\sigma$ - (A)	Элемент	Элемент	$\epsilon$ (Kcal/mol)	$\sigma$ - (A)
O	Ca	8,694E-4	4,365	O	Oh	0,0618	3,448
Ca	Ob	7,057E-4	5,452	Oh	Ob	0,04543	3,626
Ca	Oh	8,694E-4	4,365	O	Oh	0,04543	3,626
O	Cw	0,00146	4,365	O	Ob	0,0618	3,448
Cw	Ob	0,00104	4,446	Oh	Ow	8,763E-4	4,365
Cw	Oh	0,00104	4,446	Ca	Ow	6,042E-4	4,472
O	Si	5,604E-4	3,27	Cw	Ow	0,00526	4,241
Si	Ob	5,95E-4	3,261	O	Ob	0,8717	2,895
Si	Oh	5,95E-4	3,261	Ow	Oh	0,8717	2,895
O	O	1,243	2,735	Ow	Ow	0,154	3,163
Ob	Ob	0,0618	4,365	Ow	Oh	0,0618	3,448

Таблица 3.3. Жесткость и равновесная длина O-H связей

Элемент	Элемент	k, (Kcal/mol)	ro (A)
Hw	Ow	554,135	1
H	O	554,135	1

Таблица 3.4. Угловая жесткость и равновесный угол в молекуле воды

Элемент	Элемент	Элемент	ko (Kcal/mol/ $\theta^2$ )	$\theta_0$
Hw	Ow	Hw	45,77	109,47

### 3.1 Моделирование адсорбции воды методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле.

В работе [11] на первоначальном этапе создается безводная модель C-S-H. Впоследствии рассчитывается максимальное количество молекул воды, которое может быть помещено в C-S-H, с помощью методики моделирования Большого канонического Монте-Карло (БКМЛ). В БКМЛ рассматриваются свойства системы при постоянном объеме  $V$  в равновесии с резервуаром частиц, давлением  $P$  и температурой  $T$ . Изотерма адсорбции определяется как среднее по ансамблю числа адсорбированных атомов в системе в зависимости от давления в  $P$ . Процессы адсорбции и десорбции могут быть соответственно смоделированы путем увеличения или уменьшения

химического потенциала; окончательная конфигурация - это начальное состояние для следующей точки. Периодические граничные условия используются во всех направлениях. Изотерма была рассчитана для 300 К. Принимая во внимание очень ограниченное доступное пространство между слоями тоберморита, не следует ожидать возникновения капиллярной конденсации. Изотерма адсорбции/десорбции воды, рассчитана с химическим потенциалом воды, зафиксированным на значении, которое соответствует объемной жидкой фазе с плотностью 1 г/см<sup>3</sup> при комнатной температуре ( $\mu = 0$  эВ с моделью воды SPC). Потенциал CSH-FF использовался во всех расчетах GCMC с помощью Gulp .

### 3.2 Моделирование C-S-H на примере комбинаторной модели

Из указанных 150 комбинаторных моделей C-S-H в литературе была обнаружена только одна с известной полной структурной информацией:  $a=7.3900$ ;  $b=22.7790$ ;  $c=6.69$  Å и углами 90.00 123.49 90.00 соответственно. В проекте объектом исследования был модельный тоберморит с водоцементным отношением 0.85, который относится к промежуточным состояниям гидратированного портландцемента. Представляют интерес расчеты упругих модулей, Исследуемой решеткой тоберморита является суперячейка  $10(\text{CaO})12(\text{SiO}_2)6(\text{H}_2\text{O})$  с химической формулой  $\text{Ca}_{10}\text{Si}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{40}$ , пространственной группой  $P2/m$ , моноклинным семейством и параметрами решетки равными  $a=7.39$ ,  $b=22.779$ ,  $c=6.69$  Å с углами 90.0, 123.49 90.0 градусов. Суперячейка состояла из 57 атомов с известными координатами. Расчеты проводились в программах Gulp, Lammps. Атомные потенциалы межатомных взаимодействий для Si, Ca, O, H были взяты из работы [13]. Использовались 2-х (Букингем) и 3-х (Гармонический) частичные потенциалы. Использовались также следующие атомные заряды: Ca – 2.0; Si – 4.0; O – (-2); H – 0.4. Была проведена геометрическая оптимизация методом Ньютона-Равсона, оценка упругих модулей, моделирование кривой напряжение-деформация растяжением

решетки тоберморита насыщенного молекулами воды. После достижения финальной конфигурации с энергией (-1925.89) эВ упругие модули суперячейки оказались равными: объемный модуль упругости -(58.21); модуль сдвига (33.92); модуль Юнга (130.72), рассчитаны также отношения Пуассона в различных плоскостях. Параметры финальной суперячейки оказались равными: a=7.36, b=23.06, c=6.70 А с углами 90.0, 122.89 90.0 градусов. Результаты расчетов механических характеристик тоберморита согласуются с литературными данными. Полная структурная информация приведена в таблицах. Можно полагать, что исследуемая комбинаторная модель минерала C-S-H может быть использована в качестве эталонной решетки на тоберитовой основе.

Таблица. 3.2.1 Исходное состояние.

Атомы	Состояние оболочки	X	y	z
Ca1	core	0.25	0	0.75
Ca1	core	0.75	0	0.75
Ca1	core	0.75	0.413	0.75
Ca1	core	0.25	0.413	0.75
Ca2	core	0.88	0.198	0.506
Si	core	0.287	0.056	0.25
Si	core	0.707	0.056	0.25
Si	core	0.909	0.141	0.068
Si	core	0.207	0.373	0.25
Si	core	0.414	0.282	0.084
Si	core	0.787	0.373	0.25
O1	shel	0.17	0.12	0.25
O1	shel	0.137	0.0189	0.015
O1	shel	0.372	0.0189	0.484
O1	shel	0.83	0.12	0.25
O1	shel	0.5	0.077	0.25
O1	shel	0.622	0.0189	0.015
O1	shel	0.856	0.0189	0.484
O1	shel	0.909	0.211	0.068
O2	shel	0.785	0.113	-0.18
H1	core	0.866	0.078	-0.18
O1	shel	0	0.348	0.25
O1	shel	0.357	0.4108	0.484
O1	shel	0.122	0.4108	0.015

O1	shel	0.335	0.31	0.25
O1	shel	0.425	0.213	0.1
O1	shel	0.645	0.31	0.25
O1	shel	0.638	0.4108	0.015
O1	shel	0.872	0.4108	0.484
O2	shel	0.288	0.306	-0.175
H1	core	0.25	0.348	-0.175
O3	shel	0.75	0.303	0.75
O3	shel	0.25	0.11	0.75
H2	core	0.8396	0.303	0.92921
H2	core	0.8494	0.303	0.69257
H2	core	0.3396	0.11	0.92921
H2	core	0.3494	0.11	0.69257
O1	core	0.17	0.12	0.25
O1	core	0.137	0.0189	0.015
O1	core	0.372	0.0189	0.484
O1	core	0.83	0.12	0.25
O1	core	0.5	0.077	0.25
O1	core	0.622	0.0189	0.015
O1	core	0.856	0.0189	0.484
O1	core	0.909	0.211	0.068
O2	core	0.785	0.113	-0.18
O1	core	0	0.348	0.25
O1	core	0.357	0.4108	0.484
O1	core	0.122	0.4108	0.015
O1	core	0.335	0.31	0.25
O1	core	0.425	0.213	0.1
O1	core	0.645	0.31	0.25
O1	core	0.638	0.4108	0.015
O1	core	0.872	0.4108	0.484
O2	core	0.288	0.306	-0.175
O3	core	0.75	0.303	0.75
O3	core	0.25	0.11	0.75

Таблица.3.2.2. Конечное состояние.

Атомы	Состояние оболочки	X	y	z
Ca1	core	0.26488	0	0.77241
Ca1	Core	0.77682	0.98845	0.80979
Ca1	core	0.71301	0.39295	0.67878
Ca1	-	0.23148	0.39886	0.71475
Ca2	-	0.54101	0.18955	0.66951
Si	-	0.31353	0.04028	0.29041

Si	-	0.734	0.03912	0.29423
Si	-	0.95676	0.12644	0.14721
Si	-	0.18147	0.35049	0.19769
Si	-	0.46252	0.25178	0.17054
Si	-	0.7608	0.35412	0.19867
H1	-	0.93044	0.09102	0.81005
H1	-	0.24524	0.19876	0.8341
H2	-	0.00888	0.24489	0.04544
H2	-	0.88148	0.24729	0.21787
H2	-	0.43289	0.13556	0.1856
H2	-	0.72681	0.15922	0.34057
O1	-	0.20865	0.1056	0.29102
O1	-	0.15786	0.00528	0.05444
O1	-	0.38929	0.00217	0.51985
O1	-	0.84958	0.09969	0.28469
O1	-	0.52516	0.06541	0.29353
O1	-	0.65828	0.99735	0.07302
O1	-	0.88801	0.0054	0.53552
O1	-	0.90176	0.1914	0.09242
O2	-	0.83518	0.09533	0.87648
O1	-	0.9769	0.32796	0.21239
O1	-	0.33497	0.38953	0.42533
O1	-	0.10285	0.3886	0.96548
O1	-	0.28213	0.28759	0.18921
O1	-	0.53453	0.19628	0.32971
O1	-	0.66029	0.29252	0.22059
O1	-	0.60447	0.38893	0.9621
O1	-	0.84185	0.39413	0.42653
O2	-	0.34181	0.23414	0.88759
O3	-	0.69021	0.28508	0.71374
O3	-	0.36066	0.11918	0.7954
O1	shell	0.19287	0.10262	0.2772
O1	-	0.17224	0.00875	0.07573
O1	-	0.38261	0.00574	0.49998
O1	-	0.84924	0.09714	0.27214
O1	-	0.52464	0.06113	0.29288
O1	-	0.66512	0.00108	0.09221
O1	-	0.87443	0.00855	0.51413
O1	-	0.90742	0.18422	0.09769
O2	-	0.84897	0.09705	0.89228
O1	-	0.97661	0.33215	0.21011
O1	-	0.32175	0.38608	0.40574
O1	-	0.10974	0.3853	0.98525

O1	-	0.28998	0.28979	0.18765
O1	-	0.52702	0.20185	0.31507
O1	-	0.64905	0.29387	0.21285
O1	-	0.61813	0.38549	0.98292
O1	--	0.83501	0.39046	0.40752
O2	-	0.34723	0.23335	0.90789
O3	-	0.68942	0.28495	0.71334
O3	-	0.36124	0.11937	0.79499

### 3.3 Моделирование структуры гидратированного минерала С-S-H на основе решеток Ричардсона

В литературе известны 16 моделей Ричардсона, которые могут быть использованы в качестве эталонных решеток на тоберморитовой основе для С-S-H [11]. В частности 3 из 16 решеток приведены на рис.1. Энергия решеток в работе не определялась. Однако непосредственное применение моделей осложнено тем, что молекулы воды внедрены в решетку косвенно. В узлах решеток вставлены только атомы кислорода вместо H<sub>2</sub>O. Предполагается, что в этом случае энергия решеток мало меняется. В проекте были рассчитаны энергии решеток практически для всех решеток Ричардсона, но предварительно были внедрены молекулы воды. Процедура внедрения H<sub>2</sub>O молекул заключалась в следующем. Отдельные молекулы извлекались из решеток и размещались в декартовой системе координат, совпадающей с исходной системой решетки. Производился поворот новой системы координат содержащей молекулу на определенный (заданный) угол относительно старой. На следующем этапе все молекулы воды в решетке были развернуты на угол в решетке минерала С-S-H. Последовательность операций матричной алгебры приведены ниже

$$\text{Вращение вокруг оси X: } \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \cos a & -\sin a \\ 0 & \sin a & \cos a \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (3.3.1)$$

$$\text{Вращение вокруг оси Y: } \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos a & 0 & \sin a \\ -\sin a & 0 & \cos a \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (3.3.2)$$

$$\text{Вращение вокруг оси Z: } \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos a & -\sin a & 0 \\ \sin a & \cos a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (3.3.3)$$

$$A_x = \begin{pmatrix} 0 & \cos a & -\sin a \\ 0 & \sin a & \cos a \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.3.4)$$

$$A_y = \begin{pmatrix} \cos a & 0 & \sin a \\ -\sin a & 0 & \cos a \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.3.5)$$

$$A_z = \begin{pmatrix} \cos a & \sin a & 0 \\ \sin a & \cos a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.3.6)$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = A_x \cdot A_y \cdot A_z \cdot \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (3.3.7)$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = A_x^{-1} \cdot A_y^{-1} \cdot A_z^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.3.8)$$

Новые координаты атомов H<sub>1</sub> и H<sub>2</sub>. Координаты кислорода O(x<sub>0</sub>, y<sub>0</sub>, z<sub>0</sub>)

$$\text{H}_1: \begin{pmatrix} x_{H1}' + x_0 \\ y_{H1}' + y_0 \\ z_{H1}' + z_0 \end{pmatrix} = A_x^{-1} \cdot A_y^{-1} \cdot A_z^{-1} \begin{pmatrix} x_{H1} \\ y_{H1} \\ z_{H1} \end{pmatrix} \quad (3.3.9)$$

$$\text{H}_2: \begin{pmatrix} x_{H2}' + x_0 \\ y_{H2}' + y_0 \\ z_{H2}' + z_0 \end{pmatrix} = A_x^{-1} \cdot A_y^{-1} \cdot A_z^{-1} \begin{pmatrix} x_{H2} \\ y_{H2} \\ z_{H2} \end{pmatrix} \quad (3.3.10)$$

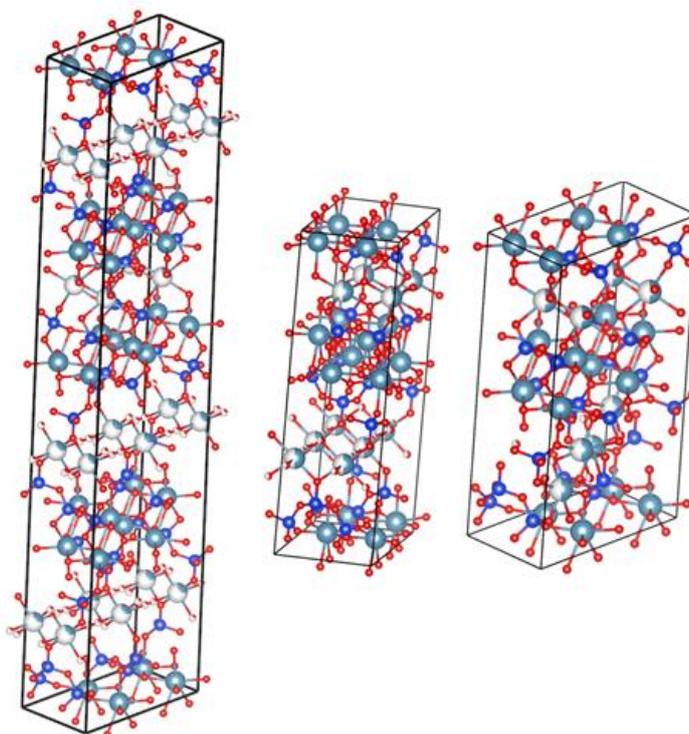


Рис.3.3.1. Три из 16 эталонные решетки Ричардсона на основе тоберморита.

На следующем этапе определялась энергия эталонных решеток с внедренными молекулами воды под определенным (заданным) углом. Целью расчетов было определение влияния угла поворота молекул на энергию решетки, и определения конфигурации молекул при которой решетка оказывается с минимумом энергии. Расчеты энергии производились в программах Gulp. Атомные потенциалы межатомных взаимодействий для Si, Ca, O, H были взяты из работы [13]. Использовались 2-х (Букингем) и 3-х (Гармонический) частичные потенциалы. Использовались также следующие атомные заряды: Ca – 2.0; Si – 4.0; O – (-2); H – 0.4. Была проведена геометрическая оптимизация методом Ньютона-Равсона, оценка упругих модулей, решетки тоберморита, насыщенного молекулами воды. Результаты расчетов приведены на рис. 2. Анализ результатов показывает, для приведенных решеток Ричардсона энергия решеток оказывается существенно отрицательной, что свидетельствует об их стабильности. Углы, под которыми внедряются молекулы воды в решетку Ричардсона оказывают значительное влияние на величину энергии решеток. Энергия решеток может

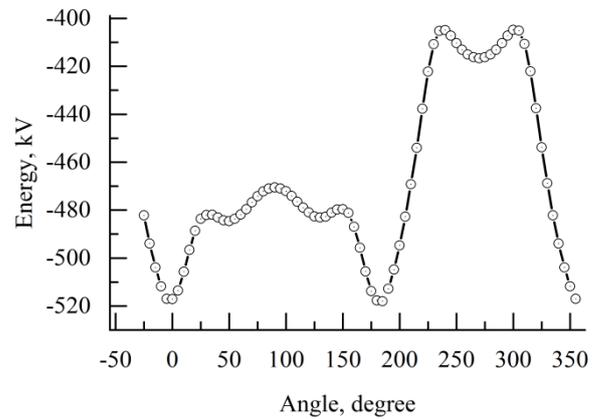
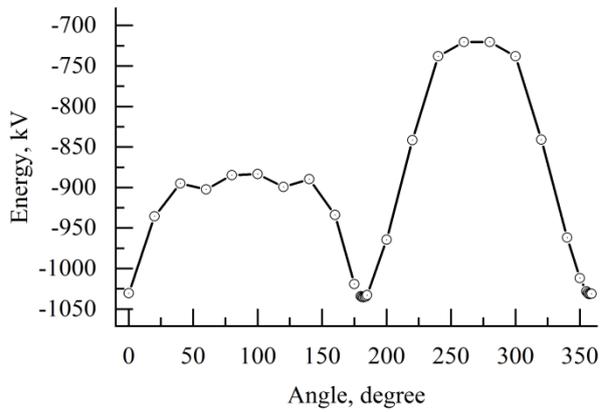
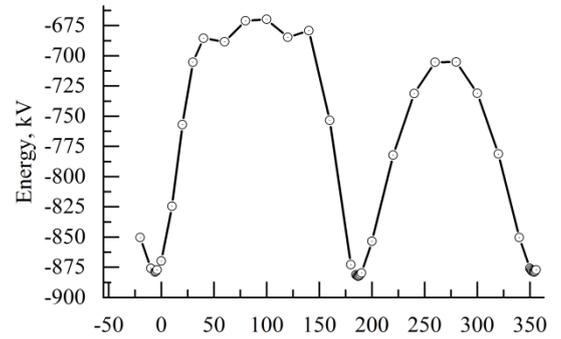
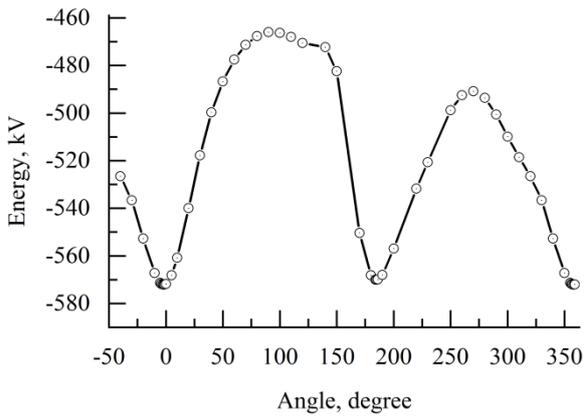
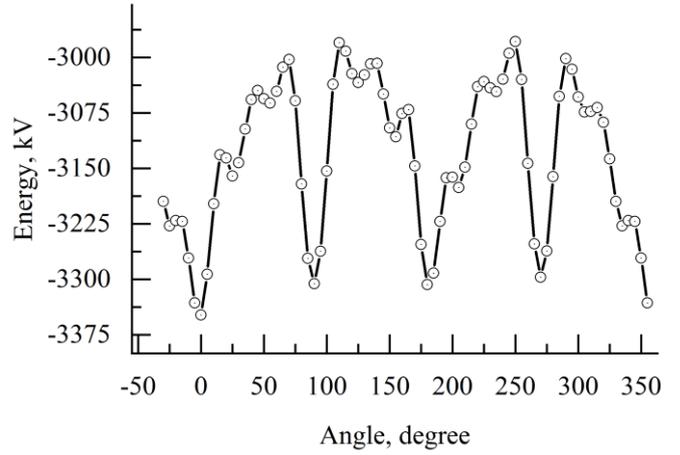
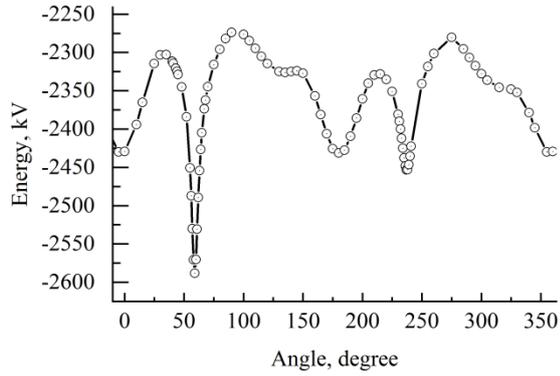
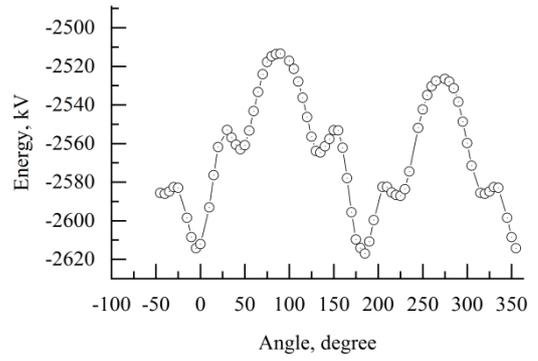
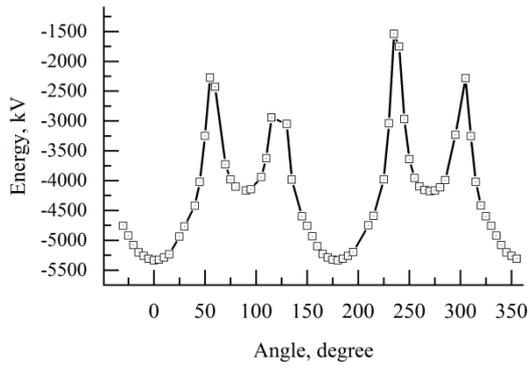
изменяться на 2-3 порядка в зависимости от угла внедрения. Выделяются также стабильные и квазистабильные состояния решеток, которые соответствуют квази и локальным минимумам решеток. Оставшиеся 5 решеток оказались нестабильными, поскольку для них не удалось показать стабильность решеток с помощью вышеуказанных потенциалов. Решетки Ричардсона, соответствующие квази и глобальному минимуму могут быть использованы в качестве эталонов на тоберморитовой основы для минерала С-S-H.

### **3.4 Количественный фазовый анализ цементного камня**

#### **Портландцемента**

В качестве иллюстрации применения одной из решеток Ричардсона в качестве эталона в проекте рассматривается количественный фазовый анализ портландцемента после 1-го твердения. Рентгеноструктурные исследования портландцемента проводили на Shimadzu7. Съёмки производили на медном излучении (К $\alpha$ ) по схеме Брегга–Бретано с шагом 0.0143, временем экспозиции в точке 0.5 сек и в угловом диапазоне 20° – 75°. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 кВ, ток пучка 25 мА. Идентификация структурного состояния и количественного содержания фаз осуществлялось методом Ритвельда с помощью reflex. В методе Ритвельда минимизируется нелинейным методом относительная разность интегральной (модельной) и экспериментальной дифрактограмм в зависимости от вариации параметров структуры, профилей рефлексов, анизотропии, фона и т.д. В методе варьировалось максимально возможное количество параметров интегральной интенсивности. Фоновое излучение на дифрактограммах аппроксимировалась многочленом 20-й степени. Полнопрофильная интегральная интенсивность рентгеновского отражения от эталонных решеток отдельных фаз оценивалась самосогласованным образом. На рис.3 приведены экспериментальная дифрактограммы портландцемента и график угловой зависимости интенсивности, полученной от модельной решетки

Ричардсона. Теоретическая дифрактограмма была получена для тоберморитового эталона, который соответствует на рис 2а точке с углом  $\sim 0.02$  градусов. Полная структурная информация, т.е. параметры решетки, координаты всех атомов, пространственная группа позволяют в случае метода Ритвельда построить теоретическую эталонную дифрактограмму. Было установлено с хорошей сходимостью  $R_{wp} = 17.3\%$ , что модельная решетка составляет 75.64% от общего содержания портландцемента. Таким образом установлено, что используемая модельная решетка является эталонной, и она составляет основное содержание портландцемента, т.е. 75,6% общего содержания портландцемента.



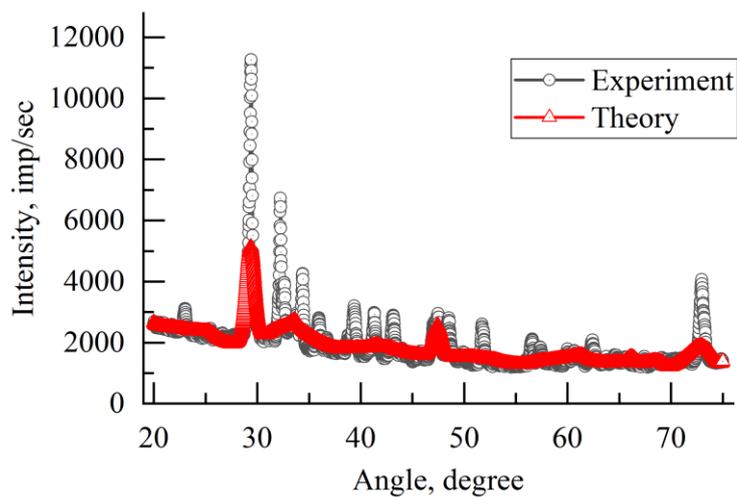
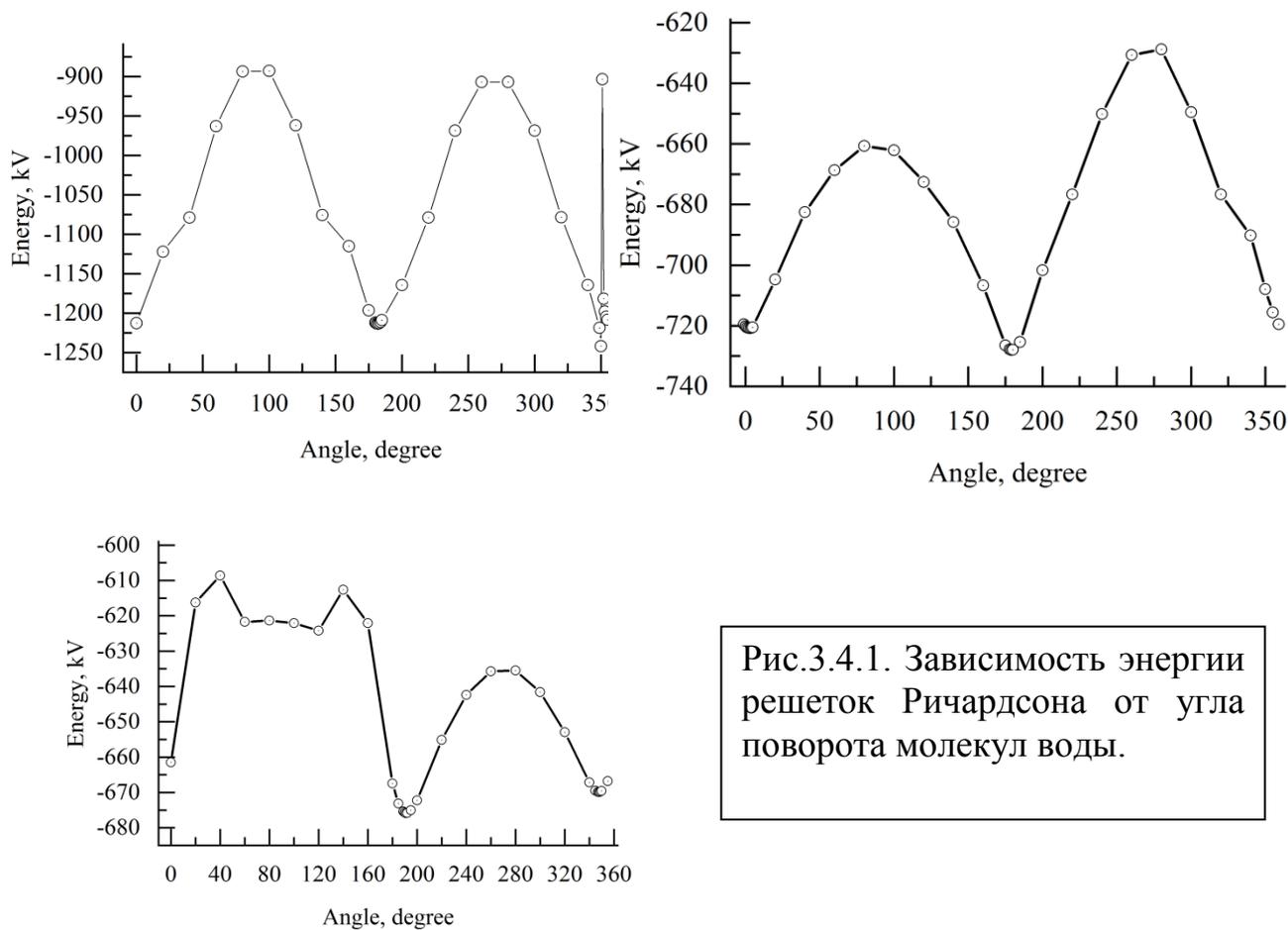


Рис.3.4.2. Дифрактограмма портландцемента после года твердения. Красная линия соответствует угловой зависимости интенсивности эталонной решетки тоберморита.

## Заключение

Для выявления кристаллографической базы эталонных кристаллических решеток твердеющего цементного камня C-S-H на основе класса тоберморитовых структур в работе методами молекулярной динамики исследовались комбинаторные модели, а также модели Ричардсона. В рамках комбинаторных моделей были проведены расчеты внутренних свойств одной из решеток тоберморита с известной структурной информацией. Была проведена геометрическая оптимизация методом Ньютона-Равсона, оценка упругих модулей решетки насыщенного молекулами воды. После достижения финальной конфигурации с энергией (-1925.89) эВ упругие модули суперячейки оказались равными: объемный модуль упругости – (58.21); модуль сдвига (33.92); модуль Юнга (130.72), были рассчитаны также постоянные Пуассона в различных плоскостях. Параметры финальной суперячейки оказались равными:  $a=7.36$ ,  $b=23.06$ ,  $c=6.70$  А с углами 90.0, 122.89 90.0 градусов. Результаты расчетов энергии, параметров решетки, механических характеристик тоберморита согласуются с литературными данными. На основе полученных данных представляется актуальным включение исследуемой структуры в число эталонов цементного камня C-S-H.

Для 16 моделей Ричардсона идентификация эталонов на начальном этапе была невозможной, т.к. насыщение решеток водой, фактически была сведена к внедрению атомов кислорода вместо H<sub>2</sub>O. В настоящей работе внедрение молекул воды в решетки тоберморита позволило оценить энергию решеток, и их стабильность. Было установлено, что ориентация молекул воды оказывает значительное влияние на энергию решеток, которая варьируется в пределах до десяти и выше эВ. Обнаружено, что среди 16 решеток к числу стабильных относится 12 структур. Причем в каждой из них выделяются группы из решеток вблизи минимумов энергии на зависимостях энергии от ориентации молекул. Число минимумов составляет, как правило,

3-4. и которые включают в себя группу стабильных решеток. Остальные решетки могут быть отнесены к квазистабильным состояниям. Для каждой решетки было выявлено число минимумов на зависимостях энергии от ориентации молекул. Обнаруженные стабильные и квазистабильные решетки могут быть включены в число эталонов на тоберморитовой основе цементного камня C-S-H. Для эталонных решеток установлена полная структурная информация, и, следовательно, они могут быть использованы для количественного фазового анализа цементного камня, который является основным связующим в бетонах. В работе показано методом Ритвельда, что один из обнаруженных эталонов составляет высокую долю (0.76) в цементном камне.

## **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

Цель раздела – комплексное описание и анализ финансово-экономических аспектов выполненной работы. Необходимо оценить полные денежные затраты на исследование (проект), а также дать приближенную экономическую оценку результатов ее внедрения. Это в свою очередь позволит помощью традиционных показателей эффективности инвестиций оценить экономическую целесообразность осуществления работы. Раздел должен быть завершен комплексной оценкой научно-технического уровня ВКР на основе экспертных данных.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- выполнить планирование и организацию научного исследования;
- создать диаграмму или график Гантта;
- определить бюджет научного проекта;
- определить ресурсоэффективность проекта.

### **4.1 Организация и планирование работ**

При организации процесса реализации конкретного проекта необходимо рационально планировать занятость каждого из его участников и сроки проведения отдельных работ [15].

В данном пункте составляется полный перечень проводимых работ, определяются их исполнители и рациональная продолжительность. Наглядным результатом планирования работ является сетевой, либо линейный график реализации проекта. Так как число исполнителей не превышает двух, предпочтительным является линейный график. Для его построения, хронологически упорядоченные вышеуказанные данные представлены в таблице 1.

Таблица 4.1.1 – Перечень работ и продолжительность их выполнения

Этап работы	Исполнители	Загрузка исполнителей
Постановка целей и задач, получение исходных данных	Науч. руководитель (НР)	НР – 100%
Составление и утверждение ТЗ	НР, инженер (И)	НР – 100% И – 10%
Подбор и изучение материалов по тематике	НР, И	НР – 30% И – 100%
Разработка календарного плана	НР, И	НР – 100% И – 10%
Обсуждение литературы	НР, И	НР – 30% И – 100%
Выбор моделируемой реакции	НР, И	НР – 100% И – 70%
Получение алгоритма моделирования	НР, И	НР – 100% И – 80%
Реализация алгоритма на языке С++	И	И – 100%
Оформление расчетно-пояснительной записки	И	И – 100%
Оформление графического материала	И	И – 100%
Подведение итогов	НР, И	НР – 60% И – 100%

#### 4.1.1 Продолжительность этапов работ

Расчет продолжительности этапов работ может осуществляться двумя методами:

- технико-экономическим;
- опытно-статистическим.

Первый применяется в случаях наличия достаточно развитой нормативной базы трудоемкости планируемых процессов, что в свою очередь обусловлено их высокой повторяемостью в устойчивой обстановке. Так как исполнитель работы зачастую не располагает соответствующими нормативами, то используется опытно-статистический метод, который реализуется двумя способами:

- аналоговый;
- экспертный.

Аналоговый способ привлекает внешней простотой и около нулевыми затратами, но возможен только при наличии в поле зрения исполнителя ВКР не устаревшего аналога, т.е. проекта в целом или хотя бы его фрагмента, который по всем значимым параметрам идентичен выполняемой ВКР. В большинстве случаев он может применяться только локально – для отдельных элементов.

Экспертный способ используется при отсутствии вышеуказанных информационных ресурсов и предполагает генерацию необходимых количественных оценок специалистами конкретной предметной области, опирающимися на их профессиональный опыт и эрудицию [16]. Для определения вероятных значений продолжительности работ  $t_{OЖ}$  применяется по усмотрению исполнителя одна из двух формул.

$$t_{OЖ} = \frac{3t_{\min} + 2t_{\max}}{5} \quad (4.1.1.1)$$

$$t_{OЖ} = \frac{t_{\min} + t_{prob} + t_{\max}}{5} \quad (4.1.1.2)$$

где  $t_{OЖ}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения работы чел.-дн.;

$t_{\min}$  – минимальная продолжительность работы, чел.-дн.;

$t_{\max}$  – максимальная продолжительность работы, чел.-дн.;

$t_{prob}$  – наиболее вероятная продолжительность работы, чел.-дн.

Вторая формула дает более надежные оценки, но предполагает большую «нагрузку» на экспертов.

Для выполнения перечисленных в таблице 1 работ требуются специалисты:

- студент-инженер – в его роли действует исполнитель ВКР;
- научный руководитель.

Для построения линейного графика необходимо рассчитать длительность этапов в рабочих днях, а затем перевести ее в календарные дни.

Расчет продолжительности выполнения каждого этапа в рабочих днях

$$T_{PD} = \frac{t_{OЖ}}{K_{BH}} \cdot K_D \quad (4.1.1.3)$$

где  $K_{BH}$  – коэффициент выполнения работ, учитывающий влияние внешних факторов на соблюдение предварительно определенных длительностей;

$K_D$  – коэффициент, учитывающий дополнительное время на компенсацию непредвиденных задержек и согласование работ.

Расчет продолжительности этапа в календарных днях ведется по формуле:

$$T_{PD} = \frac{T_{КАЛ}}{T_{КАЛ} - T_{ВД} - T_{ПД}} \quad (4.1.1.4)$$

где  $T_{КАЛ}$  – календарные дни;

$T_{ВД}$  – выходные дни;

$T_{ПД}$  – праздничные дни.

При  $T_{КАЛ} = 365$ ,  $T_{ВД} = 52$ ,  $T_{ПД} = 10$ .

В таблице 2 приведен пример определения продолжительности этапов работ и их трудоемкости по исполнителям, занятым на каждом этапе. В столбцах 3 – 5 реализован экспертный способ по формуле 70, при использовании формулы 71 необходимо вставить в таблицу дополнительный столбец для  $t_{роб}$ . Столбцы 6 и 7 содержат величины трудоемкости этапа для каждого из двух участников проекта, научного руководителя и студента-инженера, с учетом коэффициента  $K_D = 1,2$ .

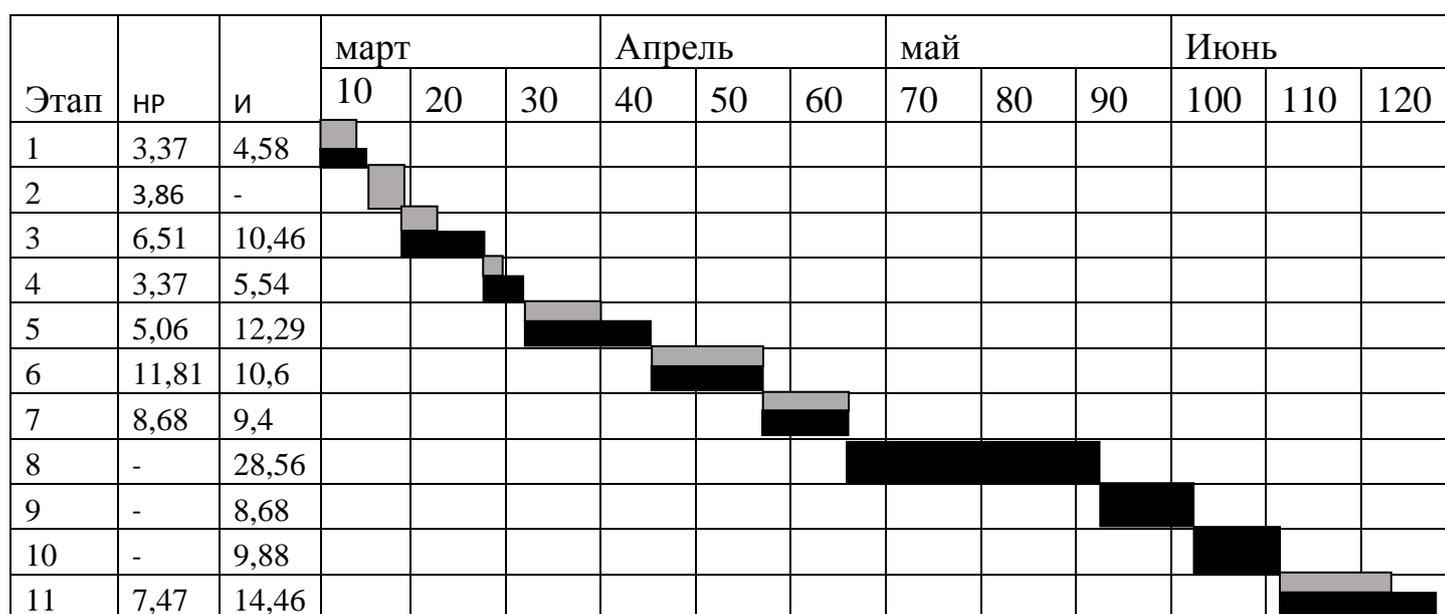
Каждое из них в отдельности не может превышать соответствующее значение  $t_{ож} \cdot K_D$ . Столбцы 8 и 9 – трудоемкости, выраженные в календарных днях путем дополнительного умножения на  $T_K = 1,212$ . Итог по столбцу 5 дает общую ожидаемую продолжительность работы над проектом в рабочих днях, итоги по столбцам 8 и 9 – общие трудоемкости для каждого из участников проекта. Величины трудоемкости этапов по исполнителям ТКД, данные

столбцов 8 и 9 кроме итогов, позволяют построить линейный график осуществления проекта, представленного в таблице 3

Таблица 4.1.1.1. – Трудозатраты на выполнение проекта

Этап	Продолжительность работ, дни						Длител. работ в рабочих днях		Длител. работ в календар. днях	
	$t_{min}$		$t_{max}$		$t_{prob}$		НР	И	НР	И
Исполнители	НР	И	НР	и	НР	И	НР	И	НР	И
Постановка целей и задач, получение исходных данных	2	3	4	5	2,8	3,8	2,8	3,8	3,37	4,58
Составление и утверждение технического задания (ТЗ)	2	-	5	-	3,2	-	3,2	-	3,86	-
Подбор и изучение материалов по тематике	5	10	6	15	5,4	12	5,4	12	6,51	10,46
Разработка календарного плана	2	3	4	7	2,8	4,6	2,8	4,6	3,37	5,54
Обсуждение литературы	3	9	6	12	4,2	10,2	4,2	10,2	5,06	12,29
Выбор моделируемой реакции	7	8	14	10	9,8	8,8	9,8	8,8	11,81	10,6
Получение алгоритма моделирования	6	7	9	9	7,2	7,8	7,2	7,8	8,68	9,4
Реализация алгоритма на языке С++	-	30	-	35	-	32	-	32	-	28,56
Оформление расчетно-пояснительной записки	-	6	-	9	-	7,2	-	7,2	-	8,68
Оформление графического материала	-	7	-	10	-	8,2	-	8,2	-	9,88
Подведение итогов	5	10	8	15	6,2	12	6,2	12	7,47	14,46
Итого:					41,6	106,6	41,6	106,6	50,13	108,5

Таблица 4.1.1.2 – Линейный график работы



НР- ■ ; И - ■

#### 4.1.2 Расчет накопления готовности проекта

Цель данного пункта – оценка текущих состояний (результатов) работы над проектом. Величина накопления готовности работы показывает, на сколько процентов по окончании текущего (*i*-го) этапа выполнен общий объем работ по проекту в целом.

Введем обозначения:

- $TP_{общ}$  – общая трудоемкость проекта;
- $TP_i$  ( $TP_k$ ) – трудоемкость *i*-го (*k*-го) этапа проекта;
- $TP_i^H$  накопленная трудоемкость *i*-го этапа по его завершении;
- $TP_{ij}$  ( $TP_{kj}$ ) – трудоемкость работ, выполняемых *j*-м участником на *i*-м этапе, здесь  $j = \overline{1, m}$  – индекс исполнителя, в нашем примере  $m = 2$

Степень готовности определяется формулой:

$$CG_i = \frac{TP_i^H}{TP_{общ}} = \frac{\sum_{k=1}^i TP_k}{TP_{общ}} = \frac{\sum_{k=1}^i \sum_{j=1}^m TP_{km}}{\sum_{k=1}^I \sum_{j=1}^m TP_{km}} \quad (4.1.2.1)$$

Применительно к таблице 2 величины  $TP_{ij}$  ( $TP_{kj}$ ) находятся в столбцах (6,  $j = 1$ ) и (7,  $j = 2$ ).  $TP_{общ}$  равна сумме чисел из итоговых клеток этих столбцов. Пример расчета  $TP_i$  (%) и  $CG_i$  (%) на основе этих данных содержится в таблице 4.

Таблица 4.1.2.1 – Нарастание технической готовности работы и удельный вес каждого этапа

Этап	$TP_i$ (%)	$CG_i$ (%)
Постановка целей и задач, получение исходных данных	4,86	4,86
Составление и утверждение технического задания (ТЗ)	4,86	9,72
Подбор и изучение материалов по тематике	4,86	14,58
Разработка календарного плана	4,86	19,44
Обсуждение литературы	4,86	24,31

#### Продолжение таблицы 4.1.2.1

Этап	ТР <sub>i</sub> (%)	СГ <sub>i</sub> (%)
Выбор моделируемой реакции	4,86	29,17
Получение алгоритма моделирования	22,22	51,39
Реализация алгоритма на языке С++	27,08	78,47
Оформление расчетно-пояснительной записки	11,81	90,28
Оформление графического материала	4,86	95,14
Подведение итогов	4,86	100

#### 4.1.3 Расчет сметы на выполнение проекта

В состав затрат на создание проекта включается величина всех расходов, необходимых для реализации комплекса работ, составляющих содержание данной разработки. Расчет сметной стоимости ее выполнения производится по следующим статьям затрат:

- материалы и покупные изделия;
- заработная плата;
- социальный налог;
- расходы на электроэнергию (без освещения);
- амортизационные отчисления.

#### 4.1.4 Расчет затрат на материалы

К данной статье расходов относится стоимость материалов, покупных изделий, полуфабрикатов и других материальных ценностей, расходуемых непосредственно в процессе выполнения работ над объектом проектирования. Сюда же относятся специально приобретенное оборудование, инструменты и прочие объекты, относимые к основным средствам, стоимостью до 40 000 руб. включительно. Цена материальных ресурсов определяется по соответствующим ценникам или договорам поставки. Кроме того, статья включает так называемые транспортно-заготовительные расходы, связанные с транспортировкой от поставщика к потребителю, хранением и прочими процессами, обеспечивающими движение (доставку) материальных ресурсов от поставщиков к потребителю.

Сюда же включаются расходы на совершение сделки купли-продажи (т.н. транзакции). Приблизительно они оцениваются в процентах к отпускной цене закупаемых материалов, как правило, это 5 – 20 %. Исполнитель работы самостоятельно выбирает их величину в границах, представленных в таблице 5.

Таблица 4.1.4.1 – Расчет затрат на материалы

Наименование материалов	Цена за ед., руб.	Кол-во	Сумма, руб.
Бумага для принтера формата А4	250	1 шт.	250
Картридж для принтера	1550	1 шт.	1550
Итого:			1800

Допустим, что ТЗР составляют 5 % от отпускной цены материалов, тогда расходы на материалы с учетом ТЗР равны:

$$C_{\text{МАТ}} = 1800 \cdot 1,05 = 1890. \quad (4.1.4.1)$$

#### 4.1.5 Расчет заработной платы

Данная статья расходов включает заработную плату научного руководителя и студента-инженера, в его роли выступает исполнитель проекта, также премии, входящие в фонд заработной платы. Расчет основной заработной платы выполняется на основе трудоемкости выполнения каждого этапа и величины месячного оклада исполнителя [16]. Среднедневная тарифная заработная плата ( $ЗП_{\text{дн-т}}$ ) рассчитывается по формуле:

$$ЗП_{\text{дн-т}} = \frac{МО}{20,58} \quad (4.1.5.1)$$

где 20,58 – среднее количество рабочих дней в месяце при пятидневной рабочей неделе.

Пример расчета затрат на полную заработную плату приведены в таблице 6. Затраты времени по каждому исполнителю в рабочих днях с округлением до целого взяты из таблицы 2. Для учета в ее составе премий, дополнительной зарплаты и районной надбавки используется следующий ряд

коэффициентов:  $K_{IP} = 1,1$ ;  $K_{ДОП.ЗП} = 1,133$ ;  $K_P = 1,3$ . Таким образом, для перехода от тарифной суммы заработка исполнителя, связанной с участием в проекте, к соответствующему полному заработку необходимо первую умножить на интегральный коэффициент:

$$K_{И} = K_{IP} \cdot K_{ДОП.ЗП} \cdot K_P$$

$$C_{СОЦ} = 1,1 \cdot 1,133 \cdot 1,3 = 1,62 \quad (4.1.5.2)$$

Таблица 4.1.5.1. – Затраты на заработную плату

Исполнитель	Оклад руб./мес	Среднедневная ставка руб./раб.день	Затраты времен, раб.дни	Коэффициент	Фон з/п, руб.
НР	21574	860,1	42	1,699	61367,88
И	15470	616,75	107	1,62	106907,5
Итого:					168275,3

#### 4.1.6 Расчет затрат на социальный налог

Затраты на единый социальный налог (ЕСН), включающий в себя отчисления в пенсионный фонд, на социальное и медицинское страхование, составляют 30 % от полной заработной платы по проекту:

$$C_{СОЦ} = C_{ЗП} \cdot 0,3$$

$$C_{СОЦ} = 122859,22 \cdot 0,3 = 36,857,77 \quad (4.1.6.1)$$

#### 4.1.7 Расчет затрат на электроэнергию

Данный вид расходов включает в себя затраты на электроэнергию, потраченную в ходе выполнения проекта на работу используемого оборудования, рассчитываемые по формуле:

$$C_{ЭЛ.ОБ} = P_{ОБ} \cdot t_{ОБ} \cdot C_{Э} \quad (4.1.7.1)$$

где  $P_{ОБ}$  – мощность, потребляемая оборудованием, кВт;

$C_{Э}$  – тариф на 1 кВт·час;

$t_{OB}$  – время работы оборудования, час.

Для ТПУ  $C_{Э} = 5,748$  руб./кВт·час (с НДС).

Время работы оборудования вычисляется на основе итоговых данных таблицы 2 для инженера ( $T_{РД}$ ) из расчета, что продолжительность рабочего дня равна 8 часов.

$$t_{OB} = T_{РД} \cdot K_t = 63 \cdot 8 \cdot 0,6 = 302,4 \quad (4.1.7.2)$$

где  $K_t \leq 1$  – коэффициент использования оборудования по времени, равный отношению времени его работы в процессе выполнения проекта к  $T_{РД}$ , определяется исполнителем самостоятельно.

В ряде случаев возможно определение  $t_{OB}$  путем прямого учета, особенно при ограниченном использовании соответствующего оборудования.

Мощность, потребляемая оборудованием, определяется по формуле:

$$P_{OB} = P_{НОМ} \cdot K_C \quad (4.1.7.3)$$

Где  $P_{НОМ}$  – номинальная мощность оборудования, кВт;

$K_C \leq 1$  – коэффициент загрузки, зависящий от средней степени использования номинальной мощности. Для технологического оборудования малой мощности  $K_C = 1$ .

Расчет затрат на электроэнергию для технологических целей приведен в таблице 7.

Таблица 4.1.7.1 – Затраты на электроэнергию технологическую

Наименование оборудования	Время работы оборудования $t_{OB}$ , час	Потребляемая мощность $P_{OB}$ , кВт	Затраты $C_{ЭЛ-OB}$ , руб.
Персональный компьютер	302,4	0,3	521,46
Струйный принтер	2	0,1	1,15
Итого:			522,61

#### 4.1.8 Расчет амортизационных расходов

В данной статье представлен расчёт амортизации используемого оборудования за время выполнения проекта по следующей формуле:

$$C_{AM} = \frac{H_A \cdot t_{OB} \cdot C_{OB} \cdot n}{F_D} \quad (4.1.8.1)$$

где  $H_A$  – годовая норма амортизации единицы оборудования;

$C_{OB}$  – балансовая стоимость единицы оборудования с учетом ТЗР;

$F_D$  – действительный годовой фонд времени работы соответствующего оборудования, берется из специальных справочников или фактического режима его использования в текущем календарном году;

$t_{OB}$  – фактическое время работы оборудования в ходе выполнения проекта, учитывается исполнителем проекта;

$n$  – число задействованных однотипных единиц оборудования.

Например, для ПК в 2020 г., при 298 рабочих днях и 8-ми часовом рабочем дне,  $F_D$  равен:

$$F_D = 298 \cdot 8 = 2389 \quad (4.1.8.2)$$

При использовании нескольких типов оборудования расчет по формуле делается соответствующее число раз, затем результаты суммируются.  $H_A$  определяется как величина обратная  $CA$ , в данном случае это:

$$H_A = \frac{1}{2,5} = 0,4 \quad (4.1.8.2)$$

Зная значения всех коэффициентов, можно рассчитать:

$$C_{AM} = \frac{0,4 \cdot 302,5 \cdot 60000 \cdot 1}{2384} = 3044,3 \quad (4.1.8.3)$$

#### 4.1.9 Расчет прочих расходов

В статье «Прочие расходы» отражены расходы на выполнение проекта, которые не учтены в предыдущих статьях, их следует принять равными 10% от суммы всех предыдущих расходов:

$$C_{\text{ПРОЧ}} = (C_{\text{МАТ}} + C_{\text{ЗП}} + C_{\text{СОЦ}} + C_{\text{ЭЛ.ОБ}} + C_{\text{АМ}}) \cdot 0,1 \quad (4.1.9.1)$$

Прочие расходы в нашем случае:

$$C_{\text{ПРОЧ}} = (1890 + 122859,22 + 36857,77 + 522,61 + 3044,3) \cdot 0,1 = 16517,39$$

#### 4.1.10 Расчет общей себестоимости разработки

Проведя расчет по всем статьям сметы затрат на разработку, можно определить общую себестоимость проекта «Идентификация структуры состояния фазы на основе тоберморитовой решетки в твердеющем портландцементе», представленную в таблице 8.

Таблица 4.1.10.1 – Смета затрат на разработку проекта

Статья затрат	Условное обозначение	Сумма, руб.
Материалы и покупные изделия	$C_{\text{МАТ}}$	1890
Основная заработная плата	$C_{\text{ЗП}}$	122859,2
Отчисления в социальные фонды	$C_{\text{СОЦ}}$	36857,77
Расходы на электроэнергию	$C_{\text{ЭЛ.ОБ}}$	522,61
Амортизационные отчисления	$C_{\text{АМ}}$	3044,3
Прочие расходы	$C_{\text{ПРОЧ}}$	16517,39
Итого:		181691,3

Таким образом, затраты на разработку составили  $C = 181691,29$  руб.

#### 4.1.11 Расчет прибыли

Ввиду отсутствия данных, прибыль  $G$  рассчитана как 20 % от полной себестоимости проекта:

$$G = C \cdot 0,2 = 36338,26 \quad (4.1.11.1)$$

#### 4.1.12 Расчет НДС

НДС составляет 20% от суммы затрат на разработку и прибыли:

$$\text{НДС} = (G + C) \cdot 0,2 \quad (4.1.12.1)$$

$$\text{НДС} = (181691,29 + 36338,26 + C) \cdot 0,2 = 43605,91$$

#### 4.1.13 Цена разработки ВКР

Цена равна сумме полной себестоимости, прибыли и НДС:

$$\text{Ц}_{\text{НИР}} = C + G + \text{НДС}, \quad (4.1.13.1)$$

$$\text{Ц}_{\text{НИР}} = 181691,29 + 36338,26 + 43605,91 = 261635,46.$$

#### 4.1.14 Оценка экономической эффективности проекта

Оценка экономической эффективности некорректна ввиду чисто научного характера работы.

Выводы по главе «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Помимо прочего, продемонстрировано, что в календарных днях длительность работ для руководителя составляет 50 дней, а для студента – 108 дней. Временные показатели в календарном плане-графике показывают, что наиболее продолжительной работой является «Реализация алгоритма»

После формирования бюджета затрат на проектирование суммарные капиталовложения составили 181691,3 рублей.

Таким образом, капиталовложения в размере 148045,39 рублей дают возможность провести исследование идентификации структуры состояния фазы на основе тоберморитовой решетки в твердеющем портландцементе. Впоследствии результаты данной научно-исследовательской работы дают возможность для проведения более глубоких исследований решетки.

## **5 Социальная ответственность**

### **Введение**

В современных условиях одним из основных направлений коренного улучшения всей профилактической работы по снижению производственного травматизма и профессиональной заболеваемости является повсеместное внедрение комплексной системы управления охраной труда, то есть путем объединения разрозненных мероприятий в единую систему целенаправленных действий на всех уровнях и стадиях производственного процесса. Организационные мероприятия по охране труда должны быть основаны на административных, и правоохранных мерах по предотвращению воздействия на человека вредных и опасных факторов производственной среды. При любых производственных условиях на рабочем месте всегда могут существовать разные опасные и вредные факторы. На человека, работа которого связана с моделированием на компьютере, воздействуют следующие вредные факторы: отклонение показателей микроклимата, превышение уровня шума, Превышение уровня вибрации, недостаточная освещенность рабочей зоны, повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека

Работа проводилась в школе ядерных технологий томского политехнического университета. Для выполнения квалификационной работы на тему «Идентификация структуры состояния фазы на основе тоберморитовой решетки в твердеющем портландцементе» проводилась подготовка рабочего стола, настройка компьютера и установка всех необходимых программ. Для разработки комплекса мероприятий технического, организационного, режимного и правового характера, минимизируя их негативные последствия проектируемой деятельности, особое внимание было уделено безопасности и гигиене труда при работе с компьютером.

## **5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

### **5.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства**

В соответствии с трудовым законодательством продолжительность рабочего времени не превышало 40 часов в неделю, что означает продолжительность работы за один день составляла чуть больше бти часов. На основании статьи 108 ТК РФ исполнителям проекта был представлен перерыв для отдыха и питания. Время на перерыв выбиралось исполнителями самостоятельно, однако его диапазон был регламентирован от 30 минут до 2 часов. Время перерыва в рабочее время не включается [17].

Большую часть времени работа выполнялась сидя. Конструкция рабочего места и взаимное расположение всех элементов соответствовала антропометрическим, физиологическим и психологическим требованиям, а также характеру работы. Таким образом, обеспечивалось оптимальное положение работника в соответствии с ТК РФ ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ [18].

Основная работа производилась с помощью персонального компьютера. Так как компьютер представляет собой совокупность приборов: процессор, экран (дисплей), клавиатура и компьютерная мышь. На протяжении всей работы выполнялись требования, регламентированные ГОСТ Р 50923-96 [19]. В соответствии с Федеральным законом "О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения" от 30 марта 1999 года N 52-ФЗ в процессе эксплуатации ПК соблюдались санитарные правила, оговорённые в [20].

### **5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя**

Рабочее место – это часть рабочей зоны, где постоянно или временно пребывает работник в процессе трудовой деятельности. Оно должно, прежде

всего, обеспечивать возможность удобного выполнения работ, учитывая её физическую тяжесть и технологические особенности, а также включать в себя пространство, необходимое для передвижения в ней работающего.

Невыполнение этих требований может привести к получению работником производственной травмы или развития у него профессионального заболевания. Рабочее место при выполнении работ в положении сидя должно соответствовать требованиям [18].

В этом разделе рассмотрены различные аспекты вопросов, тесно связанных с созданием рабочего места в полном соответствии с существующими нормами техники производственной безопасности, нормами санитарии и требованиями по охране окружающей среды [19, 20, 21].

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ чаще, должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства, как показано на рисунке 4.

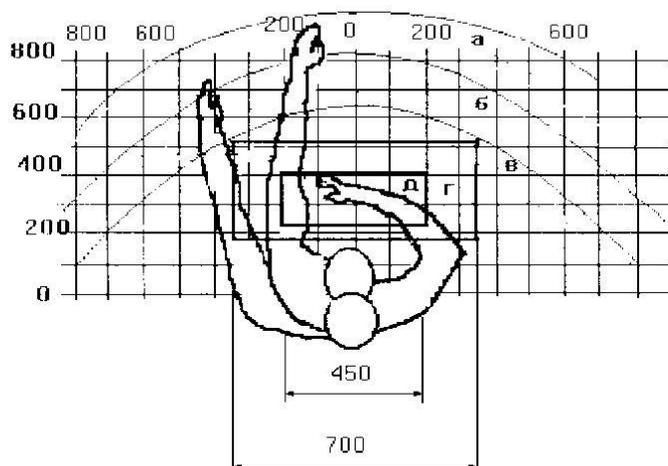


Рисунок 5.1.2.1 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: а – зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке; в – зона легкой досягаемости ладони; г – оптимальное пространство для грубой ручной работы; д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук:

- дисплей размещается в зоне а (в центре);
- клавиатура – в зоне г/д;
- системный блок размещается в зоне б (слева);
- принтер находится в зоне а (справа);

– документация: в зоне в (слева), легкой досягаемости ладони находится литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола – литература, не используемая постоянно.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования.

Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680 - 800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной не менее 500 мм, глубиной на уровне колен не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъёмно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420 –550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглаблённым передним краем.

Монитор должен быть расположен на уровне глаз студента на расстоянии 500 – 600 мм. Согласно нормам, угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45° к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30°. Кроме того должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

- по высоте +3 см;
- по наклону от 10 до 20 градусов относительно вертикали;
- в левом и правом направлениях.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100 – 300 мм от края. Нормальным положением клавиатуры является её размещение на уровне локтя оператора с углом наклона к горизонтальной плоскости 15°. Более удобно работать с клавишами, имеющими вогнутую поверхность, четырёхугольную форму с закруглёнными углами. Конструкция клавиши должна обеспечивать оператору ощущение щелчка. Цвет клавиш должен контрастировать с цветом панели.

При однообразной умственной работе, требующей значительного нервного напряжения и большого сосредоточения, рекомендуется выбирать неяркие, малоконтрастные цветочные оттенки, которые не рассеивают внимание (малонасыщенные оттенки холодного зеленого или голубого цветов). При работе, требующей интенсивной умственной или физической напряженности, рекомендуются оттенки тёплых тонов, которые возбуждают активность человека

## **5.2 Профессиональная социальная безопасность**

Для идентификации потенциальных факторов был использован ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» [22]. Перечень опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды представлены в таблице 9.

Таблица 5.2.1 - Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
1.Отклонение показателей микроклимата	-	-	+	Требования к микроклимату устанавливаются согласно СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений [23].
2.Превышение уровня шума		-	+	Требования к уровню шума на рабочих местах и производственной вибрации устанавливаются согласно СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки [24]
3.Превышение уровня вибрации	-	-	+	СН 2.2.4/2.1.8.566-96. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий
4.Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	-	-	+	Система стандартов по электромагнитной безопасности складывается из ГОСТ 12.1.006-84 ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Общие требования безопасности. [25] и СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы» [26].

### 5.3 Условия безопасной работы

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические. Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы представлены в таблице 10.

Весь персонал обязан знать и строго соблюдать правила техники безопасности. Обучение персонала технике безопасности и производственной санитарии состоит из вводного инструктажа и инструктажа непосредственно на рабочем месте ответственным лицом.

Проверка знаний правил техники безопасности проводится квалификационной комиссией или лицом ответственным за рабочее место после обучения на рабочем месте. После чего сотруднику присваивается соответствующая его знаниям и опыту работы квалификационная группа по технике безопасности и выдается удостоверение специального образца.

Лица, обслуживающие электроустановки не должны иметь увечий и болезней, мешающих производственной работе. Состояние здоровья устанавливается медицинским освидетельствованием перед устройством на работу.

Основные параметры, характеризующие условия труда – это микроклимат, шум, вибрация, – эти факторы в работе не описаны. Либо убираете их, либо описываете как остальные факторы. освещённость.

### **5.3.1 Отклонение показателей микроклимата**

Микроклиматом производственных помещений называют метеорологические условия внутри помещений. Эти условия определяются действующим на организм человека рядом факторов. В этот ряд входят температура воздуха, влажность, скорость движения воздуха и тепловое излучение. Так же на микроклимат влияет набор физических факторов, оказывающих влияние на состояние человека. Это теплообмен человека с окружающей средой и факторы, определяющие самочувствие. Такие факторы как работоспособность, здоровье и производительность.

Перегрев организма наступает при высокой температуре воздуха и высокой относительной влажности, которые сопровождаются низкой подвижностью воздушной массы. При наступлении переохлаждения снижается температура тела, происходит сужение кровеносных сосудов,

возникают сбои в работе сердечно-сосудистой системы [27].

Санитарными нормами, установленными для производственных помещений [23] утверждены оптимальные и допустимые интервалы температуры воздуха, относительной влажности и скорости движения воздушных масс. Нормативы установлены с учетом тяжести выполняемой работы и времени года.

В таблице 4.2 отражены наиболее оптимальные климатические параметры в производственных помещениях для категории легких работ. К таковым относятся работы, которые выполняются сидя и не требуют высокого физического напряжения.

Таблица 5.3.1.1 – Оптимальные и допустимые климатические параметры, согласно [23]

Период года	Температура, °С		Относительная влажность воздуха, %		Скорость движения воздуха, м/с	
	Оптим.	Допуст.	Оптим.	Допуст.	Оптим.	Допуст.
Холодный	22-24	18-26	40-60	75	0.1	не более 0.1
Тёплый	23-25	20-30	40-60	55 – при 28°С	0.1	0.1-0.2

К коллективной защите сотрудников лаборатории относится нормализация метеорологических условий производственной среды. К способам нормализации метеорологических условий производственной среды относятся вентиляция, отопление и кондиционирование.

### **5.3.2 Превышение уровня шум**

Главным источником шума в лаборатории является форвакуумный насос.

Шум является биологическим раздражителем, способным влиять на все органы и системы организма, вызывая разнообразные физиологические изменения. К биологически агрессивному шуму относятся импульсный и

тональный шум. Шум с уровнем звукового давления до 35дБ привычен для человека и не беспокоит его. Повышение этого уровня до 40–80дБ создает значительную нагрузку на нервную систему, вызывая ухудшение самочувствия, а при длительном действии может быть причиной неврозов. Воздействие шума уровнем свыше 80дБ может привести к потере слуха – профессиональной глухоте. При действии уровней свыше 140дБ возможен разрыв барабанных перепонок, контузия, а при уровне более 160дБ наступает летальный исход.

Уровни шума на рабочих местах пользователей персональных компьютеров не должны превышать значений, утвержденных [28].

Для определения допустимого уровня шума на рабочих местах используется ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. «Шуи. Общие требования безопасности.» [24]. Нормирование шума производится по комплексу показателей с учетом их гигиенической значимости на основании ГОСТ 12.1.012-90 ССБТ [25]. и санитарных норм. Принято два метода нормирования: по предельному спектру шума и по интегральному показателю (эквивалентному уровню шума, дБА). Выбор метода зависит от временных характеристик шума. В таблице 4.3 представлены допустимые уровни звукового давления на рабочем месте, согласно [26].

Таблица 5.3.2.1 – Допустимые уровни звукового давления на рабочем месте, согласно [28]

Вид деятельности	Частота, Гц							
	Уровень звукового давления, дБ							
Научная деятельность, проектирование	62	125	250	500	1000	2000	4000	8000
	71	61	54	49	45	42	40	30

Выбор средств по защите от воздействия производственного шума на работающих и окружающую среду производится исходя из конкретных условий: величины превышения ПДУ и характера спектра источника

излучений.

К средствам коллективной защиты можно отнести средства, снижающие шум в самом источнике, а именно применение рациональных конструкций и новых материалов, разработка нового типа насоса с меньшим звуковым воздействием, удаление источника шума за радиус воздействия на человека либо временное разграничение работы прибора и человека в одном помещении.

### **5.3.3 Превышение уровня вибрации**

К источникам вибрации можно отнести всё тот же форвакуумный насос, причина вибрации которого заключается в возвратно-поступательном движении ротора.

Результатом действия вибрации могут быть головокружения, расстройство координации движений, симптомы укачивания, вегетативная неустойчивость, нарушения зрительной функции, снижение болевой, тактильной и вибрационной чувствительности и другие отклонения в состоянии здоровья.

Частота и особенности клинических проявлений заболеваний, вызванных воздействием вибрации, зависят главным образом от спектрального состава вибрации, продолжительности воздействия, индивидуальных особенностей человека, направления вибрационного воздействия, места приложения, явлений резонанса, условий воздействия вибрации (факторов производственной среды, усугубляющих вредное воздействие вибрации на организм человека).

Колебания высоких частот вызывают спазм сосудов. В некоторых случаях сосудистые нарушения при вибрационной болезни могут привести к постепенному развитию хронической недостаточности мозгового кровообращения.

Нормы по производственной вибрации приводятся в СН 2.2.4/2.1.8.566. «Санитарные нормы. Производственная вибрация, вибрация в

помещениях жилых и общественных зданий», [24]. В таблице 4.4 приведены предельно допустимые значения производственной локальной вибрации.

Таблица 5.3.3.1 – Предельно допустимые значения производственной локальной вибрации, согласно [24]

Среднегеометрические частоты октавных полос, Гц	виброускорение		виброскорости	
	м/с <sup>2</sup>	дБ	м/с·10 <sup>-2</sup>	дБ
8	1.4	123	2.8	115
16	1.4	123	1.4	109
31.5	2.8	129	1.4	109
63	5.6	135	1.4	109
125	11.0	141	1.4	109

К средствам защиты от вибрации можно отнести вибродемпфирование (процесс уменьшения уровня вибрации путём превращения энергии механических колебаний системы в другие виды энергии), виброгашение (уменьшение уровня вибрации защищаемого объекта путём введения в систему дополнительных сопротивлений упругого или инерционного типа) и виброизоляцию (осуществляется посредством упругой связи, препятствующей передаче вибраций от источника колебаний к элементам конструкции или человеку).

### 5.3.4 Опасность электрического тока

Опасность поражения током в данной работе создавали генераторы высокого напряжения. Воздействие электрического тока на человека носит разносторонний и своеобразный характер. Прохождение электрического тока через организм может вызвать у человека раздражение кожных покровов и повреждения различных внутренних органов. Проходя через живые ткани организма человека, электрический ток производит электролитическое, термическое, механическое, световое, биологическое, световое воздействие на организм. С целью обеспечения максимальной защиты от поражения

электрическим током необходимо доскональное соблюдение правил технической эксплуатации электроустановок и проведение мероприятий по защите от электротравм [33].

Допустимые для человека токи оцениваются по трём критериям электробезопасности: осязаемый ток, который не вызывает нарушения деятельности организма, отпускающий и фибрилляционный токи.

В таблице 4.3 приведены предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов, протекающих через тело человека, которые не должны превышать ГОСТ 12.1.038-82 с изм. от 01.07.88.

Таблица 5.3.4.1 - Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов, протекающих через тело человека

Продолжительность воздействия тока, с	Предельно допустимые значения, не более		Продолжительность воздействия тока, с	Предельно допустимые значения, не более	
	U, В	I, мА		U, В	I, мА
0.01-0.08	550	650	0.6	95	105
0.1	340	400	0.7	85	90
0.2	160	190	0.8	75	75
0.3	135	160	0.9	70	65
0.4	120	140	1.0	60	50
0.5	105	125	Свыше 1.0	20	6

Лаборатория относится к помещению без повышенной опасности поражения электрическим током. В помещении применяются следующие меры защиты от поражения электрическим током: недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части изолированы и ограждены. Недоступность токоведущих частей достигается путем их надежной изоляции, применения защитных ограждений, расположения токоведущих частей на недоступной высоте. К СКЗ относятся заземление и разделение электрической сети с помощью трансформаторов - в

результате изолированные участки сети обладают большим сопротивлением изоляции и малой емкостью проводов относительно земли, за счет чего значительно улучшаются условия безопасности [29].

#### **5.4 Экологическая безопасность**

Охрана окружающей среды - комплексная проблема и наиболее активной формой ее решения является сокращение вредных выбросов промышленных предприятий через полный переход к безотходным или малоотходным технологиям производства. Для перехода к безотходным производствам в лаборатории необходимо осуществлять сбор аргона в специальные емкости, в настоящее время он выпускается в воздух через специальный фильтр при продувке вакуумной системы.

Также необходимо улучшить систему улавливания/фильтрации масляных паров при работе пластинчато-роторных насосов, так как масло и масляные пары непосредственно влияют на окружающую среду в целом. В данный момент стоят фильтры, улавливающие масло и масляные пары, но все же, используемые фильтры не улавливают все вредные вещества.

Так же необходимо позаботиться о отдельных контейнерах для отходов бытового характера: отдельные мусорные баки для бумаги, стекла, металлических частей, пластика, резины и т. д. Необходимо заключить договор с компанией, вывозящей мусор, чтобы она обеспечивала доставку разделенных отходов фирмам, занимающимся переработкой отходов.

#### **5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

В процессе работы на персональном компьютере единственной чрезвычайной ситуацией, которую создаёт компьютер, может стать пожар.

Пожар в течение работы персонального компьютера может возникнуть в результате замыкания электропроводки, приводящее к возгоранию аппаратуры. Далее огонь может распространиться на другие

объекты рабочего помещения, создавая техногенную чрезвычайную ситуацию.

Федеральный закон [30] устанавливает основные принципы обеспечения пожарной безопасности. Для предупреждения возникновения пожаров необходимо, прежде всего, следовать технике безопасности пользования персональным компьютером. Приведенный технический регламент предусматривает предотвращение пожаров путем исключения условий образования горючей среды (статья 49) и исключений условий образования в горючей среде источников зажигания (статья 50).

Исключение условий образования горючей среды в сложившихся рабочих условиях включает в себя: применение минимального количества горючих веществ и материалов и наиболее безопасного их размещения, изоляция источников зажигания от горючих веществ, понижение концентрации окислителя в горючей среде в защищаемом объеме, удаление из помещений пожароопасных отходов производства, отложений пыли и пуха. Исключение источников зажигания достигается путем применения оборудования, исключающих образование статического электричества, устройство молниезащиты зданий, сооружений и оборудования, применение устройств, исключающих возможность распространения пламени из одного объема в смежный.

При возникновении пожара необходимо обеспечить технические и организационные мероприятия по оповещению, эвакуации людей, тушению 75 пожара. При обнаружении пожара необходимо оповестить пожарную службу посредством пожарной сигнализации и провести эвакуацию через эвакуационные пути и выходы. Ликвидация последствий пожара обеспечивается автоматическими установками пожаротушения и пожарными службами.

На рисунке 5 представлен план эвакуации из рабочей зоны, находящейся в 329 кабинете 11 корпуса ТПУ.



Рисунок 5.5.1 – План эвакуации

### Выводы по разделу

В данном разделе были рассмотрены необходимые правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности, в которых регламентируются условия труда, необходимые инструкции по работе со специальным оборудованием, а также гигиенические требования к организации работы.

Были проанализированы и выявлены опасные и вредные факторы производственной среды. К вредным факторам можно отнести: микроклимат, воздействие шума. К опасным факторам можно отнести: электрический ток.

Рассмотрены различные аспекты вопросов, тесно связанных с созданием рабочего места. Описаны правила обустройства рабочей зоны для удовлетворительной работы в ней.

Также были рассмотрены различные чрезвычайные ситуации при выполнении работы на компьютере и поведение в них.

## Литература

1. Pellenq R. J. M. et al. A realistic molecular model of cement hydrates //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2009. – Т. 106. – №. 38. – С. 16102-16107.
2. Dolado J. S., Griebel M., Hamaekers J. A molecular dynamic study of cementitious calcium silicate hydrate (C–S–H) gels //Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Т. 90. – №. 12. – С. 3938-3942.
3. Abdolhosseini Qomi M. J. From atoms to cities: a bottom-up analysis of infrastructure materials and systems : дис. – Massachusetts Institute of Technology, 2015.
4. Manzano H., Dolado J. S., Ayuela A. Elastic properties of the main species present in Portland cement pastes //Acta Materialia. – 2009. – Т. 57. – №. 5. – С. 1666-1674.
5. Manzano H. et al. Confined water dissociation in microporous defective silicates: mechanism, dipole distribution, and impact on substrate properties //Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Т. 134. – №. 4. – С. 2208-2215.
6. Pellenq R. J. M., Lequeux N., Van Damme H. Engineering the bonding scheme in C–S–H: The iono-covalent framework //Cement and Concrete Research. – 2008. – Т. 38. – №. 2. – С. 159-174.
7. Shahsavari R. et al. First-principles study of elastic constants and interlayer interactions of complex hydrated oxides: Case study of tobermorite and jennite //Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – Т. 92. – №. 10. – С. 2323-2330.
8. Hamid S. A. The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite  $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot 5(\text{OH}) \cdot 1.5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1981. – Т. 154. – №. 1-4. – С. 189-198.
9. Shahsavari R., Pellenq R. J. M., Ulm F. J. Empirical force fields for complex hydrated calcio-silicate layered materials //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Т. 13. – №. 3. – С. 1002-1011.

10. Manzano H. et al. Hydration of calcium oxide surface predicted by reactive force field molecular dynamics //Langmuir. – 2012. – Т. 28. – №. 9. – С. 4187-4197.
11. Richardson I. G. Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume //Cement and Concrete Research. – 2004. – Т. 34. – №. 9. – С. 1733-1777.
12. Manzano H. et al. Hydration of calcium oxide surface predicted by reactive force field molecular dynamics //Langmuir. – 2012. – Т. 28. – №. 9. – С. 4187-4197.
13. Shahsavari R., Pellenq R. J. M., Ulm F. J. Empirical force fields for complex hydrated calcio-silicate layered materials //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Т. 13. – №. 3. – С. 1002-1011.
14. Ерёмин Н. Н., Деянов Р. З., Урусов В. С. Выбор сверхъядьсыки с оптимальной атомной конфигурацией при моделировании неупорядоченных твердых растворов //Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – №. 1. – С. 11-23.
15. Шульмин В. А. Экономическое обоснование в дипломных проектах: учебное пособие для вузов / В. А. Шульмин, Т. С. Усынина. – Старый Оскол: ТНТ, 2012. – 192 с.
16. Кнышова Е. Н., Панфилова Е. Е. Экономика организации. – Форум, 2005.
17. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019)
18. ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.
19. ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.

20. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
21. ГОСТ 22269-76. Система «человек-машина». Рабочее место оператора. Взаимное расположение элементов рабочего места. Общие эргономические требования.
22. ГОСТ 12.0.003-2015 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
23. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
24. СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки.
25. СН 2.2.4/2.1.8.566–96. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий.
26. ГОСТ 12.1.006-84 ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Общие требования безопасности.
27. Беляков Г. И. Охрана труда и техника безопасности [Электронный ресурс]: учебник для прикладного бакалавриата/ГИ Беляков.—3-е изд., перераб. и доп.—Мультимедиа ресурсы (10 директорий; 100 файлов; 740МВ).—Москва: Юрайт, 2016.—1 Мультимедиа CD-ROM.—Бакалавр. Прикладной курс.— Электронные учебники издательства» Юрайт».—Электронная копия печатного издания.—Системные требования: Pentium 100 МHz, 16 Мb RAM //М.: Юрайт.– 2017. – Т. 404.
28. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
29. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95.
30. ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования