



# Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Краткое сообщение

Краткое сообщение

УДК 691.33

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12493>

## Моделирование межфазной адгезии между геополимерным вяжущим и минеральными заполнителями методом Монте-Карло

Я. М. Ермолов<sup>1</sup>, А. А. Васильченко<sup>2✉</sup>, В. Б. Мишиненко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ЮРГПУ (НПИ) им. М. И. Платова,  
ул. Просвещения 132, Новочеркасск 346428, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения»,  
пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, 2, Ростов-на-Дону 344038, Российская Федерация

### Аннотация

В последнее время растет интерес к использованию силикоалюмофосфатных и щелочных алюмосиликатных геополимеров в качестве экологической альтернативы традиционными портландцементными вяжущими в строительном индустрии. Передача напряжения от матрицы к заполнителю в бетонах на основе геополимерных вяжущих осуществляется через межфазную границу. Адгезия геополимерной матрицей и минерального заполнителя определяется преимущественно химической природой компонентов границы раздела «заполнитель-геополимер». Однако до настоящего времени этот аспект остается малоизученным. Для заполнения данного пробела, в работе моделированием методом Монте-Карло изучено адсорбционное поведение и механизм межфазного взаимодействия алюмосиликатного олигомера кольцевого типа, формирующего структуру геополимерного геля, с минеральными заполнителями.

Установлены равновесные низкоэнергетические конфигурации структуры адсорбированного олигомера на поверхностях кварца, кальцита, альбита и микроклина, а также рассчитаны энергии адсорбции.

**Ключевые слова:** геополимер, межфазная адгезия, минеральный заполнитель, кварц, кальцит, альбит, микроклин, метод Монте-Карло

**Источник финансирования:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10266, <https://rscf.ru/project/19-79-10266>.

**Для цитирования:** Ермолов Я. М., Васильченко А. А., Мишиненко В. Б. Моделирование межфазной адгезии между геополимерным вяжущим и минеральными заполнителями методом Монте-Карло. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 154–159. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12493>

**For citation:** Ermolov Y. M., Vasilchenko A. A., Mischinenco V. B. Monte Carlo simulation of interfacial adhesion between geopolymers binders and mineral aggregates. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 154–159. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12493>

✉ Васильченко Андрей Александрович, e-mail: zmandr@mail.ru

© Ермолов Я. М., Васильченко А. А., Мишиненко В. Б., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Силикоалюмофосфатные и щелочные алюмосиликатные геополимеры [1] в последние годы рассматриваются в качестве экологичной альтернативы традиционным портландцементным вяжущим для строительной индустрии [2–4], а также перспективных специальных видов вяжущих [5, 6]. Регулируемая микропористая структура геополимеров определяет их возможные применения для тепло-, звуко- и виброизоляции [7–9]. Высокие барьерные свойства позволяют рассматривать геополимерные материалы в качестве матрицы для захоронения и утилизации радиоактивных отходов [10–12]. Благодаря сравнительно высоким связующим свойствам, геополимеры демонстрируют перспективы применения в качестве ремонтных смесей для восстановления бетонных и железобетонных конструкций [13, 14].

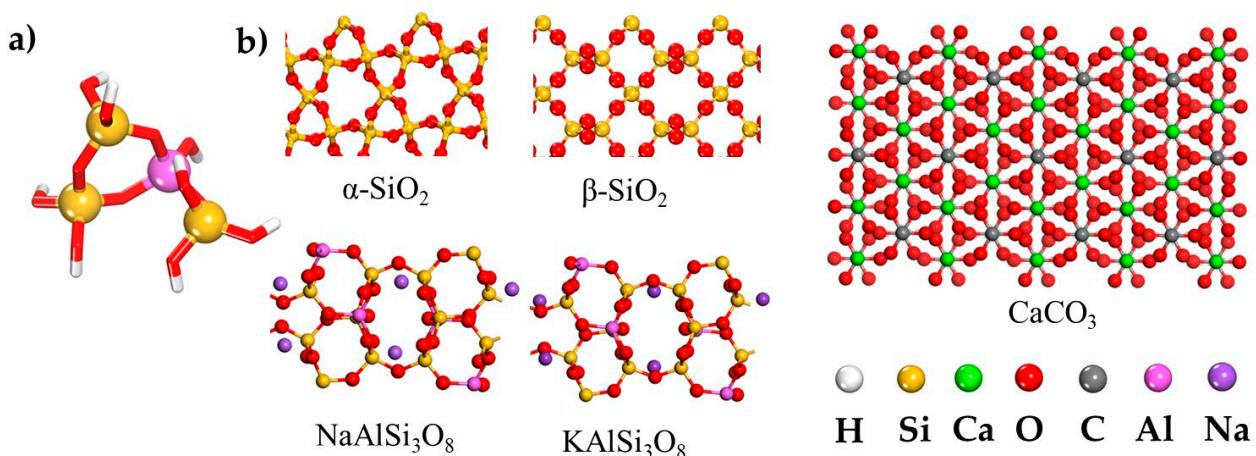
В бетонах и строительных растворах на основе геополимерных вяжущих передача напряжения от матрицы к заполнителю, а соответственно и реализация механических характеристик последнего, осуществляется через межфазную границу раздела. Ее свойства в значительной степени влияют на параметры деформирования геополимерных материалов, разрушение которых, как правило, начинается в межфазном слое. Низкая межфазная адгезия между геополимерным вяжущим и минеральным заполнителем зачастую препятствует достижению требуемых механических свойств [15]. Степень адгезии между минеральным заполнителем и геополимерной матрицей определяется силами трения на границе раздела «заполнитель–гео-

полимер», а также химической природой этих компонентов. При этом второй фактор оказывает преобладающее влияние на итоговую величину адгезии. Однако до настоящего времени этот аспект остается малоизученным.

В настоящей работе посредством моделирования методом Монте–Карло изучено адсорбционное поведение и механизм межфазного взаимодействия алюмосиликатного олигомера кольцевого типа, формирующего структуру геополимерного геля, с характерными минералами в структуре неорганического заполнителя ( $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ ,  $\beta$ - $\text{SiO}_2$ , кальцит, альбит и микроклин). Определены равновесные низкоэнергетические конфигурации алюмосиликатного олигомера на поверхностях рассмотренных минералов и проведена сравнительная оценка энергий адсорбции.

## 2. Экспериментальная часть

Для исследования процесса межфазового взаимодействия геополимера, получаемого в результате низкотемпературной щелочной активации алюмосиликатов [16], с агрегатами минеральных заполнителей использован алюмосиликатный олигомер кольцевого типа (АОКТ) с соотношением  $\text{Si}/\text{Al} = 3$ , представленным на рис. 1а. Оптимизация структуры АОКТ проводилась с помощью программы DMol3 [17]. Расчет выполнен в приближении обменно–корреляционного гибридного функционала с использованием потенциала Пердью–Берка–Эрнзерхофа (PBE) [18]. Электронная плотность была получена с использованием набора числовых базисных функций двойной поляризации (DNP+) [19]. Для учета дисперсионных сил Ван–дер–Ваальса



**Рис. 1.** (а) модель алюмосиликатного олигомера кольцевого типа, формирующая структуру геополимерного N-A-S-H геля; (б) модели поверхностей: (100)  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ ; (100)  $\beta$ - $\text{SiO}_2$ ; (010)  $\text{CaCO}_3$ ; (100)  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; (100)  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$

был использован корректирующий функционал DFT-D по методу Гримма [20, 21].

Для моделирования адсорбционного поведения АОКТ выбраны следующие минеральные поверхности: (100) кварц ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) [22]; (100) кварц ( $\beta\text{-SiO}_2$ ) [23], (010) кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) [24], (100) альбит ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) [25], (100) микроклин ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) [26], представленные на рис. 1б. При построении модели минеральной поверхности для исключения влияния атомных слоев, связанных с периодическими граничными условиями, наложеными на модель, в модели использован вакуумный слой размером 40 Å. Моделирование выполнено методом Монте-Карло в газовой фазе с использованием программного модуля Adsorption Locator [17]. Вычислительная схема основана на алгоритме Метрополиса с использованием процедуры имитации отжига с 20 циклами изменения температуры и  $2 \times 10^5$  шагов для каждого цикла [27]. Для расчета энергий использовалось силовое поле COMPASS [28]. Энергии взаимодействия Ван-дер-Ваальса была рассчитана с использованием атомного метода. Расстояние отсечки для взаимодействия Леннарда–Джонса было определено равным 14 Å. Для описания электростатического взаимодействия использован метод Эвальда [29].

### 3. Результаты и обсуждение

Оценка межфазной адгезии между геполимерным вяжущим и заполнителем выполнена на основе результатов моделирования адсорбции АОКТ на выбранных минеральных поверхностях методом Монте-Карло (МК). Выполнена оценка наиболее стабильных адсорбционных конфигураций АОКТ и его энергии адсорбции.

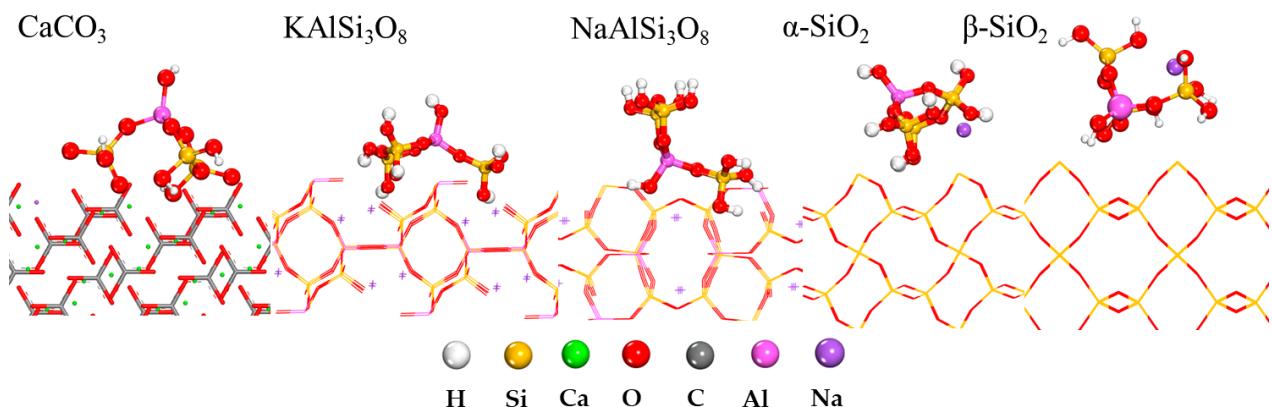
Энергия адсорбции ( $E_{\text{ads}}$ ) определялась по следующей формуле:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Total}} - (E_{\text{Adsorbate}} + E_{\text{Surface}}),$$

где  $E_{\text{ads}}$  – это энергия конфигурации «минеральная поверхность–адсорбат»,  $E_{\text{Adsorbate}}$  и  $E_{\text{Surface}}$  – энергия АОКТ и минеральной поверхности соответственно.

Полученные в результате МК моделирования равновесные низкоэнергетические конфигурации структуры адсорбированного АОКТ на минеральных поверхностях ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ,  $\beta\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) показаны на рис. 2. Видно, что АОКТ в результате адсорбции ориентируются параллельно минеральной поверхности. Данная пространственная конформация АОКТ позволяет максимизировать количество взаимодействий с минеральной поверхностью. Для определения основных типов взаимодействия «адсорбат–минеральная поверхность» выполнен анализ длин связей. Кратчайшие расстояния между поверхностными атомами минералов и ближайшими атомами алюминия и кремния адсорбированного олигомера в равновесном состоянии, представлены в табл. 1. Расстояния были рассчитаны на основе разницы декартовых координат. Для подсчета числа связей между поверхностными атомами кислорода и гидроксильными группами олигомера использовался геометрический критерий, согласно которому расстояние между атомами, образующими водородную связь, не может превышать 2.45 Å [30]. Практически все кратчайшие длины связей в данном исследовании были менее 2.5 Å, что указывает на образование прочной связи между хемосорбированными олигомерами и минеральной поверхностью.

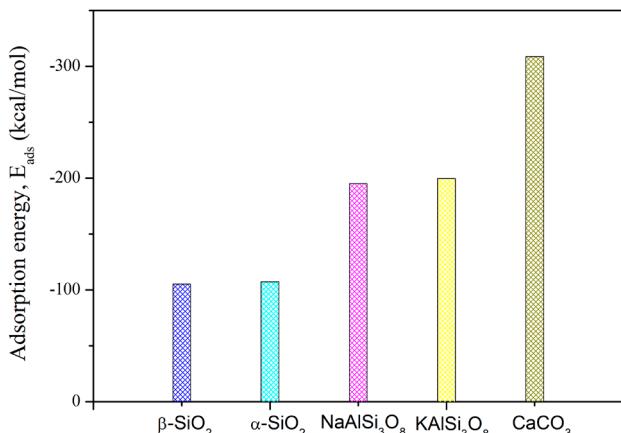
На рис. 3 приведены рассчитанные значения  $E_{\text{ads}}$  для всех исследуемых систем. Большие отрицательные значения  $E_{\text{ads}}$  характеризуют сис-



**Рис. 2.** Наиболее стабильные низкоэнергетические конфигурации олигомера, рассчитанные с помощью МК моделирования, на минеральных поверхностях заполнителя

**Таблица 1.** Расстояние ( $\text{\AA}$ ) между слоем приповерхностных атомов и атомами олигомера, а также число возникающих связей, рассчитанное методом Монте-Карло

Минеральный заполнитель	Al	Si	Si	Si	Число связей
$\text{CaCO}_3$	3.22	5.72	3.36	3.09	5
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	2.78	1.99	2.52	4.83	4
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	5.07	2.04	5.32	5.67	3
$\alpha\text{-SiO}_2$	3.89	1.49	6.61	2.97	2
$\beta\text{-SiO}_2$	2.52	4.31	2.05	4.31	2



**Рис. 3.** Энергии адсорбции, полученные в результате моделирования методом Монте-Карло для адсорбции олигомера на минеральных поверхностях заполнителя в газовой фазе

темы с наиболее устойчивой и сильной адсорбцией. Из рис. 3 видно, что абсолютные величины энергии адсорбции АОКТ на рассматриваемых минеральных поверхностях уменьшаются в следующем порядке:  $\text{CaCO}_3 > \text{KAISi}_3\text{O}_8 > \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 > \alpha\text{-SiO}_2 > \beta\text{-SiO}_2$ . Данная закономерность коррелирует с наблюдаемым количеством возникающих OH-связей (табл. 1). Рассчитанные значения  $E_{\text{ads}}$  показывают, что наилучшая адгезия возникает при взаимодействии АОКТ с кальцитом, что подтверждается экспериментальными исследованиями [31,32].

#### 4. Заключение

В настоящей работе методом Монте-Карло изучено адсорбционное поведение и механизм взаимодействия алюмосиликатного олигомера кольцевого типа и минеральных заполнителей в области межфазного связывания. Установлены равновесные низкоэнергетические конфигурации структуры адсорбированных олигомеров на поверхностях (100)  $\alpha\text{-SiO}_2$ , (100)  $\beta\text{-SiO}_2$ , (010)  $\text{CaCO}_3$ , (100)  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , (100)  $\text{KAISi}_3\text{O}_8$ , а также рассчитаны энергии адсорбции. Моделирование показало, что алюмосиликатный олигомер коль-

цевого типа может адсорбироваться посредством хемосорбции. Абсолютные значения энергии адсорбции алюмосиликатного олигомера на исследованных поверхностях характеризуется следующей последовательностью:  $\text{CaCO}_3 > \text{KAISi}_3\text{O}_8 > \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 > \alpha\text{-SiO}_2 > \beta\text{-SiO}_2$ . Это согласуется с количеством возникающих у алюмосиликатного олигомера с минеральной поверхностью OH-связей. Наилучший адгезионный эффект наблюдается для кальцита.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

- Davidovits J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2017;8(3): 335–350. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00038>
- Jwaida Z., Dulaimi A., Mashaan N., Othuman Mydin M. A. Geopolymers. The green alternative to traditional materials for engineering applications. *Infrastructures*. 2023;8(6): 98. <https://doi.org/10.3390/infrastructures8060098>
- Ansari M. A., Shariq M., Mahdi F. Geopolymer concrete for clean and sustainable construction – a state-of-the-art review on the mix design approaches. *Structures*. 2023;55: 1045–1070. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2023.06.089>
- Martínez A., Miller S. A. A review of drivers for implementing geopolymers in construction: codes and constructability. *Resources, Conservation and Recycling*. 2023;199: 107238. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107238>
- Manzoor T., Bhat J. A., Shah A. H. Performance of geopolymer concrete at elevated temperature – a critical review. *Construction and Building Materials*. 2024;420: 135578. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135578>
- Goryunova K., Gahramanli Y., Muradkhanli V., Nadirov P. Phosphate-activated geopolymers: advantages

- and application. *RSC Advances*. 2023;13(43): 30329–30345. <https://doi.org/10.1039/d3ra05131e>
7. Matalkah F., Ababneh A., Aqel R. Synthesis of calcined kaolin-based geopolymers foam: assessment of mechanical properties, thermal insulation, and elevated temperature stability. *Ceramics International*. 2023;49(6): 9967–9977. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.174>
  8. Liu X., Hu C., Chu L. Microstructure, compressive strength and sound insulation property of fly ash-based geopolymers foams with silica fume as foaming agent. *Materials*. 2020;13(14): 3215. <https://doi.org/10.3390/ma13143215>
  9. Ettahiri Y., Bouargane B., Fritah K., ... Novais R. M. A state-of-the-art review of recent advances in porous geopolymers: applications in adsorption of inorganic and organic contaminants in water. *Construction and Building Materials*. 2023;395: 132269. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132269>
  10. Liu J., Xu Y., Zhang W., Ye J., Wang R. Solidification performance and mechanism of typical radioactive nuclear waste by geopolymers and geopolymer ceramics: a review. *Progress in Nuclear Energy*. 2024;169: 105106. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2024.105106>
  11. Kasprzhitskii A., Ermolov Y., Mischninenko V., Vasilchenko A., Yatsenko E. A., Smoliy V. A. Mechanism of Cs immobilization within a sodalite framework: the role of alkaline cations and the Si/Al Ratio. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023;24(23): 17023. <https://doi.org/10.3390/ijms242317023>
  12. Zhu Y., Zheng Z., Deng Y., Shi C., Zhang Z. Advances in immobilization of radionuclide wastes by alkali activated cement and related materials. *Cement and Concrete Composites*. 2022;126: 104377. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104377>
  13. Wang Y. S., Peng K. D., Alrefaei Y., Dai J. G. The bond between geopolymers repair mortars and OPC concrete substrate: Strength and microscopic interactions. *Cement and Concrete Composites*. 2021;119: 103991. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103991>
  14. Tan J., Dan H., Ma Z. Metakaolin based geopolymers mortar as concrete repairs: Bond strength and degradation when subjected to aggressive environments. *Ceramics International*. 2022;48(16): 23559–23570. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.004>
  15. Xu F., Chen G., Li K., ... Zhang X. Interfacial bond behavior between normal OPC concrete and self-compacting geopolymers concrete enhanced by nano-SiO<sub>2</sub>. *Construction and Building Materials*. 2024;411: 134617. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134617>
  16. Guan X., Jiang L., Fan D., Garcia Hernandez, A., Li B., Do H. Molecular simulations of the structure-property relationships of N-A-S-H gels. *Construction and Building Materials*. 2022;329: 127166. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127166>
  17. BIOVIA, Dassault Systemes, Materials Studio, 2020, San Diego: Dassault Systemes, 2020.
  18. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996;77: 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
  19. Inada Y., Orita H. Efficiency of numerical basis sets for predicting the binding energies of hydrogen bonded complexes: evidence of small basis set superposition error compared to Gaussian basis sets. *Journal of Computational Chemistry*. 2008;29(2): 225–232. <https://doi.org/10.1002/jcc.20782>
  20. Wu X., Vargas M. C., Nayak S. Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems. *Chemical Physics*. 2001;115(19): 8748–8757. <https://doi.org/10.1063/1.1412004>
  21. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*. 2006;27(15): 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
  22. Lombard C. J., van Sittert C. G. C. E., Mugo J. N., Perry C., Willock D. J. Computational investigation of α-SiO<sub>2</sub> surfaces as a support for Pd. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023;25 (8): 6121–6130. <https://doi.org/10.1039/d2cp04722e>
  23. Wang C., Guo X., Wang H. Elastic, electronic and thermodynamic properties of β-SiO<sub>2</sub> doped by Ar: a first-principles investigation. *Materials Today Communications*. 2023;36: 106610. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106610
  24. Graf D. L. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates Locality: synthetic. *American Mineralogist*. 1961;46: 1283–1316.
  25. Harlow G. E., Brown G. E. Low albite: an X-Ray and neutron diffraction study. *American Mineralogist*. 1980;65: 986–995.
  26. Bailey S. W. Refinement of an intermediate microcline structure. *American Mineralogist*. 1969;54: 1540–1545.
  27. Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines. *Chemical Physics*. 1953;21(6): 1087–1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>
  28. Sun H. Compass: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications - Overview with details on alkane and benzene compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102(38): 7338–7364. <https://doi.org/10.1021/jp980939v>
  29. Yeh I. C., Berkowitz M. L. Ewald summation for systems with slab geometry. *Chemical Physics*. 1999;111(7): 3155–3162. <https://doi.org/10.1063/1.479595>
  30. Luzar A., Chandler D., Structure and hydrogen bond dynamics of water-dimethyl sulfoxide mixtures by computer simulations. *The Journal of Chemical Physics*. 1993;98: 8160–8173. <https://doi.org/10.1063/1.464521>
  31. Chindaprasirt, P., Rattanasak, U. Calcium wastes as an additive for a low calcium fly ash geopolymers. *Scientific Reports*. 2023;13(1): 16351. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-45586-w>
  32. Yip C. K., Provis J. L., Lukey G. C., van Deventer J. S. J. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. *Cement and Concrete Composites*. 2008;30(10): 979–985. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.07.004>

## Информация об авторах

*Ермолов Яков Михайлович*, к. т. н., инженер лаборатории рециклинга отходов топливной энергетики, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова (Новочеркасск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2065-6168>

mr.yak.erm@gmail.com

*Васильченко Андрей Александрович*, заведующий научно-исследовательской испытательной лабораторией «Испытания и мониторинг в гражданском и транспортном строительстве», Ростовский государственный университет путей сообщения (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6336-4379>

zmandr@mail.ru

*Мищиненко Василий Борисович*, ассистент кафедры «Транспортные машины и триботехника», Ростовский государственный университет путей сообщения (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9799-0519>

m.vasbor@bk.ru

*Поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 03.05.2024; принята к публикации 15.05.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.*