

УДК 691

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТАУМАСИТА

А.А. КУЧЕРЕНКО, доктор техн. наук, профессор, Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина

Ключевые слова: таумасит, атом, молекула, минерал, твердое тело, кристалл, газообразная фаза

Keywords: taumasit, atom, molecule, mineral, solid body, crystal, gas phase

В статье анализируется условная структурная формула кристалла таумасита. Изучены его термодинамические характеристики в сравнении с известным этtringитом. Приведены варианты прогнозирования в области взаимодействия таумасита с окружающей средой. Отмечена необходимость практических исследований поведения таумасита в бетоне с применением физико-химического анализа.



Кучеренко Александр Антонович,
количество научных работ:
240 статей, 13 авторских
свидетельств, 1 патент

Таумасит обладает определенными негативными свойствами. Однако их можно свести к минимуму, если изучить структурные и термодинамические характеристики таумасита и разработать механизм его взаимодействия с окружающей средой.

Создание строительного материала связано с системой «объект – окружающая среда», которая приумножает количество и энергию связей между атомами, молекулами или минералами, группируя их в твердое тело. Окружающая среда может быть природной и искусственной (заданной человеком). Отсюда и структура бетона различна, так как «конструируют» будущую структуру в природе параметры окружающей среды, а при искусственном изготовлении – заданные технологические режимы. В первом случае она может быть самоорганизованной, во втором – с заданными свойствами. При этом производимое изделие находится как бы внутри окружающей среды, и при отвердевании структура в нем формируется от поверхности вглубь, т.е. от контакта со средой до ее распространения к центру изделия. Изменение параметров наружной среды вызывает и изменение структуры создаваемого строительного материала. Поэтому внутренняя структура бетона (строительного материала) может иметь горизонтально-слоистое строение – например, у междуэтажных перекрытий в монолитном домостроении. И наоборот, вертикально-слоистое (столбчатое) строение структуры – в вертикально направленных конструкциях (колонны, диафрагмы или стены).

Подтверждениями этому в природе являются различная структура и физико-механические характеристики горных массивов,

расположенных в разных частях света (Тибетские, Уральские, Карпатские и др. горы – от прочных до рыхлых и блочной структуры). Поэтому при создании строительного материала определяющей, главенствующей является наружная окружающая среда с ее характеристиками (заданными человеком параметрами).

При эксплуатации строительного материала изменение структуры также подчиняется системе «объект – среда», но формирование объекта сопровождается перегруппировкой атомов, молекул, кристаллов и др. с уменьшением энергии и увеличением количества разорванных связей между ними. Здесь в качестве объекта уже выступает твердая фаза изделия, а в качестве окружающей среды – внутренняя, газообразная и жидкая фазы этого же изделия. Кристалл, возникший на поверхности эксплуатируемого изделия, по закону минимально затратной энергии растет в сторону (жидкой или газообразной фаз), удаленную от поверхности изделия. Такой рост кристаллов или новообразований практически не производит работы разрушения зрелого бетона. И только внутри изделия возникшие новообразования (разрушительные или созидательные), не имея для себя места в зрелом бетоне, выполняют работу разрушения (коррозии). Главенствующей в эксплуатируемой конструкции является внутренняя (жидкая и газообразная фазы) среда с ее собственными термодинамическими параметрами.

Подтверждением этому служат природные явления типа землетрясений, извержений вулканов (снятие внутреннего напряжения), а также добыча под давлением нефти и газа, т.е. возрождение и подвижки. Температура и давление внутри жидкой и газообразной фаз планеты Земля и есть окружающая среда для твердой фазы. Все виды коррозии бетона в агрессивных средах подчиняются этим закономерностям: соли внутри конструкции выносятся наружу или возникают внутри кристаллы, которые требуют для себя место,

создают давление и разрушают бетон. Настоящая статья посвящена коррозии третьего вида — роли кристаллов внутри бетона.

Структура строительного материала соответствует минимуму потенциальной энергии для конкретных термодинамических условий среды и определяется энергией межатомных связей (э.м.а.с.). Поэтому теоретически предсказать возможность получения продукта заданных свойств — значит уметь подобрать исходное сырье, включающее те атомы, (молекулы, кристаллы или минералы), свойства которых (термохимические, геометрические, ионизационные и др.) обеспечат конечному продукту заданную структуру, однородную и устойчивую в конкретных условиях. Единой и универсальной оценкой этих свойств является потенциальная э.м.а.с. выбранного сырья и конечного продукта. Следовательно, изучение энергетических характеристик и структуры исходных веществ, их преобразование в процессе технологии (от порошка до твердого тела) и конечного продукта с требуемыми энергетическими характеристиками — задача актуальная.

С этих позиций актуально рассмотреть структуру и химическую термодинамику не изученного кристалла таумасита, зарождающегося в бетоне на основе силикатной и карбонатной составляющих. В отличие от известного нам эттрингита [1], в структуре которого алюминатная составляющая.

Возникновение таумасита (от греч. «удивительный») [2]

Другие названия: таумазит, томазит, тоасит. Минерал гидротермального или метаморфического происхождения. Является вторичным минералом и формируется в породах карбонатного состава. Минералогический состав — $\text{Ca}_3\text{SiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Необычность химического состава — в одновременном присутствии карбонатных, сульфатных и силикатных анионов. Обычно таумасит ассоциирует с эттрингитом и цеолитом [3].

В бетоне таумасит образуется при благоприятных исходном сырье и окружающей среде. Поставщиками такого сырья могут быть:

- силикатная фаза в цементе (минералы алит и белит), в тонкомолотых добавках (кварцевый песок), в химических добавках (ГКЖ), микрокремнезем и т.п.;
- сульфатсодержащая фаза в цементе (гипс), в химических добавках типа ЛСТМ и т.п.;
- карбонатная фаза в виде тонкомолотого известняка или дробленого для заполнителей, химических добавок (КМЦ). Благоприятная окружающая среда: температура, водосодержание, химические добавки, особенно комплексные, и т.п.

Характеристика таумасита

$\text{Ca}_3\text{Si}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [2]. Молекулярная масса — 622,62. Химический состав, в %: CaO — 27,83; SiO_2 — 9,93; SO_3 — 13,24; CO_2 — 7,28; H_2O — 41,72. Минерал представлен в основном плотными мелкозернистыми и параллельно-волокнистыми образованиями. Структура кристаллическая. Кристаллы игольчатые, нитевидные. Система гексагональная. Содержит примерно в равных

количествах силикат кальция, карбонат кальция и сульфат кальция [3]. При взаимодействии с соляной кислотой разлагается с выделением CO_2 . Хорошо растворяется в холодной соляной кислоте со слабым вскипанием и выделением CO_2 ; в осадке остается гель кремнезема. При 100°C распадается, выделяя пары H_2O и CO_2 . Не выделяется SO_3 . При дальнейшем прокаливании образуются ангидрит (CaSO_4) и ларнит ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$).

Условная структурная схема таумасита приведена на рис. 1, а расчет э.м.а.с. — в табл. 1. Кристалл (рис. 1) состоит из остова твердого тела, (внутренняя часть), и водной оболочки (наружная часть), разделенных связями ($\bullet\bullet\bullet$) Ван-дер-Ваальса (вдв). Внутренняя часть кристалла включает твердую фазу — остов и окантовывающие его функциональные группы $-\text{O}-\text{H}$.

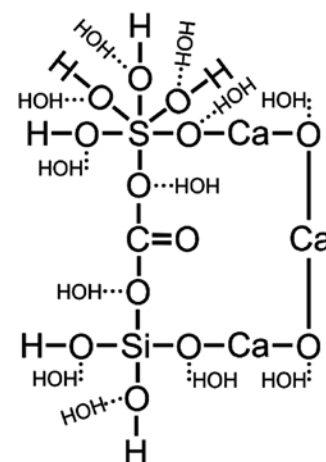


Рис. 1. Структурная формула таумасита.

Межатомные связи: $\text{O}\bullet\bullet\bullet\text{H}$ — вандерваальсовы связи.

Химические связи: — одинарные; = двойные; HOH — молекулы H_2O

Характеристика водной оболочки таумасита

Водная оболочка («шуба») связана с атомами остова силами вдв через кислородные мостики, энергия связей ($\bullet\bullet\bullet$) которых в 15-34 раза меньше энергии межатомных химических ($-$) связей. Эти связи молекул воды с атомами остова кристалла, являясь практически адсорбционными, — источник возбуждения и неустойчивости кристалла таумасита в изменчивых условиях окружающей среды (температуры, влажности и др.). При высыхании часть молекул воды испарится, унеся с собой часть энергии, а остов кристалла превратится в неустойчивый диполь. Аналогично проходит обратный процесс увлажнения, когда связи привносятся. Э.м.а.с. всей водной оболочки составляет 35,7%.

Характеристика твердой фазы таумасита, э.м.а.с. которой составляет 64,3%. Подавляющее большинство атомов — это атомы водорода (24%) и кислорода (52%), остальные 24% — атомы Ca , Si , S и C . Это означает, что строение и свойства таумасита определяют газо- и водообразующие атомы H и O .

Термодинамические характеристики таумасита

Усредненная энергия в пересчете на одну межатомную связь у таумасита (396,6) на 5% больше, чем у эттрингита (378,5 кДж/моль). Если считать величину э.м.а.с. до 500

Таблица 1. Расчет энергии межатомных связей кристаллов

Вид	Межатомные связи		Энергия связей кристалла, кДж/моль,	
	Энергия одной связи, кДж/моль	Кол-во связей, шт.	таумасита	эттрингита
Ca–O	592 [5]	6/12	3552	7104
Ca•••O	19	0/10	–	190
H–O	459 [4]	30/68	13770	31212
H•••O	30,8	12/2	370	60
Al–O	510	0/6	–	3060
Al•••O	31	0/12	–	372
S–O	522 [5]	6/12	3132	6264
S•••O	31	0/6	–	186
C=O	744 [4]	1/0	744	–
C–O	383 [4]	2/0	766	–
Si–O	464 [5]	4/0	1856	–
Сумма энергии межатомных связей			24190	48448
Количество связей в кристалле, шт.			61	128
Средняя энергия на одну связь, кДж			396,6	378,5

Примечание: числитель – количество связей у таумасита, знаменатель – то же, у эттрингита

кДж/моль слабой, то сильных связей в кристалле таумасита (Ca–O, Si–O, S–O и C=O) 30,7%, а у эттрингита – 33,9%. Металлы приносят энергии связей: таумаситу – 41,6%, эттрингиту – 33,9%. Потенциальная энергия межатомных связей таумасита – это сумма энергий водной оболочки и твердой фазы. Процентное отношение между ними: 67% энергии принадлежат твердой фазе и 33% – водной оболочке, аналогично у эттрингита – 53% и 47%. Водная оболочка связана с твердой фазой силами вdw, энергия которых у таумасита составляет 1,1%, а у эттрингита – 1,4% от общей э.м.а.с. каждого из кристаллов. Таким образом, по всем термодинамическим характеристикам таумасит близок к эттрингиту.

Прогнозирование поведения таумасита в условиях окружающей среды

Черняевым [4] была установлена закономерность так называемого «трансляция». Ее суть: в любом кристалле или молекуле (комплексе), состоящих из суммы разного рода атомов, один из атомов всегда более активен, чем другие. Поэтому, следуя этому понятию, в кристалле остова (твердой фазы) можно найти самый активный атом в числе других, который вступит в реакцию с аналогичным по активности атомом окружающей среды. Для этого оценим [4] термодинамические характеристики каждого атома, входящего в состав остова таумасита и окружающей среды (водной оболочки таумасита или водной среды эксплуатации бетона), по данным табл. 2.

В кристалле таумасита такая роль принадлежит атому Ca. У атома кальция низкий ионизационный потенциал (IP=6,11 эВ). Это значит, что нужна почти в 2 раза меньшая (сравнительно с другими атомами таумасита) энергия отрыва электрона от атома Ca. Следовательно, по этому параметру электронейтральный атом Ca может первым из всех стать электроразряженным ионом Ca²⁺.

Таблица 2. Термодинамические характеристики атомов остова и водной оболочки кристалла таумасита

Атом	IP, эВ	EA, эВ	$\chi_{\text{ион}}$	$\chi_{\text{тх}}$	$\chi_{\text{геом}}$	ЭО сил вdw	Хим. шкала ЭО	I, %
Ca	6,11	0,005	1,17	0,8	1,08	0,79	0,6	83
Si	8,15	1,389	1,49	1,95	-1,5	1,11	1,94	46
C	11,26	1,263	2,02	2,55	-1,8	1,24	2,5	61
S	10,36	2,077	2,46	2,6	2,2	1,38	2,44	37
O	13,62	1,461	3,2	3,2	3,42	1,56	3,5	0
H	13,6	0,754	-	2,2	2,2	-	-	23

Низкое сродство к электрону (EA=0,005 эВ), т.е. наименьшую величину энергии выделяет атом Ca, присоединяя электрон. Показатели электроотрицательностей (ионизационные $\chi_{\text{ион}}$, термохимические $\chi_{\text{тх}}$ и геометрические $\chi_{\text{геом}}$) у атома Ca ниже аналогичных H, O, и S в кристалле. В зависимости от разности электроотрицательностей партнеров (у всех атомов металла партнером является атом O) по связи, значения ионности (i) связи у Ca–O максимальны $i_{\text{Ca-O}}=83\%$ сравнительно с остальными 23–61%. Это также свидетельствует о большей электронной мощности атома Ca сравнительно с остальными атомами таумасита. Поэтому в таумасите одним из активных является атом Ca. Именно он в ряду первых вступит в химическую реакцию с аналогичным по активности атомом окружающей среды.

Однако известно [3], что таумасит практически в равных соотношениях содержит силикат кальция, карбонат кальция и сульфат кальция. Общим для них служит самый активный атом кальция. Следовательно, все составляющие таумасита вносят весомый вклад в процессы коррозии бетона. Однако Ca не может оказывать влияние на каждого из них. Тогда возникает вопрос: а могут ли они между собой войти в противоречие, саморазрушая кристалл?

Какие следующие атомы активны в этих соединениях? Аналогичный поиск приводит к тому, что в соединении силиката кальция вторым по очередности является атом Si, в соединении карбоната кальция – атом C, а у сульфата кальция – атом S. Тогда после наиболее активного атома кальция вторыми по убывающей степени активности располагаются атомы силиката, углерода и серы. Таким образом, внутреннюю суть самого кристалла таумасита надо признать термодинамически малоустойчивой. Но по степени активности в системе «объект» Ca и Si и есть те активные атомы, которые первыми вступят в реакцию с аналогичными активными атомами, но в системе «окружающая среда».

В системе «окружающая среда» можем рассмотреть молекулы воды «шубы» (водной оболочки) относительно остова и, что одно и то же, воду, в которой эксплуатируется бетон. Сравнение термодинамических характеристик атомов водной оболочки или воды (табл. 2), т.е. атомов H и O, приводит к самому активному – атому водорода. Следовательно, при благоприятных условиях между атомом Ca таумасита и атомом H окружающей среды в первую очередь произойдет обмен валентными электронами. Тогда атом водорода станет более активным ионом H⁺, а атом кальция таумасита

– ионом Ca^{2+} , что приведет к подвижкам их друг к другу. Возможен эффект протонизации, когда атом (ион) водорода внедряется в кристаллическую решетку атома Са. Это произойдет во всех трех составляющих таумасита: CaSiO_3 , CaCO_3 и CaSO_4 . Остов (твердое тело) таумасита потеряет стабильность. Например, в его составе водонерастворимый карбонат кальция (CaCO_3) преобразуется в водорастворимый бикарбонат кальция $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$, который водой-средой выносятся из бетона, а это коррозия 1-го вида [6].

При отсутствии исследований в области негативных свойств таумасита надо пока исходить из знания свойств его составляющих: CaCO_3 , CaSO_4 , CaSiO_3 . Известно, что карбонатная составляющая корродирует в кислых средах ($\text{pH} < 7$), гипсовая – в нейтральных ($\text{pH} \sim 7$), а силикатная – в щелочных ($\text{pH} > 7$). Следовательно, кристалл таумасит неустойчив в любых водосодержащих средах, т.к. коррозия одного из них вызовет перестройку или активацию оставшейся части кристалла, а любые подвижки в зрелом бетоне – это деструкция. Поэтому надо признать: таумасит наименее опасен в воздушно-сухих условиях эксплуатации бетона (внутри зданий и сооружений). Отсутствие точных данных об э.м.а.с. кристалла и сколь-либо серьезных исследований о его преобразовании в разных условиях не позволяет приветствовать рождение таумасита в бетоне.

Конец XX века ознаменован большими успехами в области использования в бетоне химических добавок, особенно комплексных и многокомпонентных, содержащих исходное сырье в жидкой фазе для возникновения

таумасита. Начало XXI века уже показало стремление исследователей к активизации вяжущего для бетона за счет практически неограниченно тонкого (до наноразмера) помола и увеличения удельной поверхности минеральных наполнителей (кварцевый песок, известняк, шлак и др.), а это тоже отличное сырье в виде твердой фазы для возникновения таумасита. Можно предположить: «на арену выходит» таумасит.

Выводы:

Разработана условная структурная формула кристалла таумасита. Изучены его термодинамические характеристики в сравнении с известным этtringитом. Приведены варианты прогнозирования в области взаимодействия таумасита с окружающей средой. Отмечена необходимость практических исследований поведения таумасита в бетоне с применением физико-химического анализа.

Библиографический список

1. Кучеренко А.А. Структурные и термодинамические характеристики этtringита // Технологии бетонов, № 9-10, 2012, с. 60-63.
2. Минералогическая энциклопедия. – Л.: Недра, 1985, с. 512.
3. Геологический словарь: в 2-х т. – М.: Госгеолтехиздат, 1955, с. 444.
4. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С. Бацанов. – М.: Диалог-МГУ, 2000, с. 292.
5. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова., И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989, с. 384.
6. Кучеренко А.А. Химическая термодинамика углекислотной коррозии кальцита // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2012, № 12 (167), с. 32-34.

- СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА
- БЛАГОУСТРОЙСТВО И РЕМОНТ
- СТРОИТЕЛЬНЫЕ И ОТДЕЛОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИНСТРУМЕНТЫ, ОБОРУДОВАНИЕ
- ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОЕ ХОЗЯЙСТВО
- КЛИМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. ТЕПЛО-, ГАЗО-, ВОДОСНАБЖЕНИЕ
- ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЕ. ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ. ЭЛЕКТРОТЕХНИКА
- ЛАНДШАФТНЫЙ ДИЗАЙН. ДИЗАЙН ИНТЕРЬЕРА, ЭКСТЕРЬЕРА, ДЕКОР
- ДОМ, ДАЧА, КОТТЕДЖ. ДЕРЕВЯННОЕ ДОМОСТРОЕНИЕ
- СТРОЙСПЕЦТЕХНИКА И КОММЕРЧЕСКИЙ ТРАНСПОРТ. ЗАПЧАСТИ
- ЭКОЛОГИЯ И БЕЗОПАСНОСТЬ

20-23 мая

и БЛАГОУСТРОЙСТВО

2015

СТРОИТЕЛЬСТВО

ВЫСТАВКА

СОЧИ

МОРПОРТ

Выставочная компания «Сочи-Экспо ТПП г. Сочи»
 тел./факс: (862) 264-87-00, 264-23-33, (495) 745-77-09
 e-mail: M.Lepikova@sochi-expo.ru; www.sochi-expo.ru

Главный информационный партнер:

Региональный информационный партнер:

Специальный информационный партнер:

Партнер: