

БЕТОН ВЫРАЩИВАЕТ ТАУМАСИТ. НАДО ЛИ ЭТО?

Кучеренко А.А., д.т.н., проф.

*Одесская государственная академия строительства и архитектуры.
Украина*

Создание строительного материала связано с системой «объект–окружающая среда», которая приумножает количество и энергию связей между атомами, молекулами или минералами группируя их в твёрдое 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 в нём структура формируется от поверхности вглубь, т.е. от контакта со средой до её 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 или вертикально-слоистое (столбчатое) строение. При создании строительного материала определяющей, главенствующей является наружная окружающая среда с её характеристиками.

В природе подтверждением этому – разная 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), формирующиеся в разных условиях окружающей среды.

При эксплуатации строительного материала изменение структуры также подчиняется системе «объект–среда», но сопровождается перегруппировкой атомов, молекул, кристаллов и др. с уменьшением энергии и увеличением количества разорванных связей между ними. Но в качестве объекта уже выступает твёрдая фаза изделия, а в качестве окружающей среды – внутренняя газообразная и жидкая фазы этого же изделия. В эксплуатируемом изделии кристалл, возникший на его поверхности, растёт по закону минимально затратной энергии в сторону (жидкой или газообразной фаз), удалённую от поверхности изделия. Такой рост кристаллов или новообразований не производит работы разрушения зрелого бетона. И

только внутри изделия возникшие новообразования (разрушительные или созидательные), не имея для себя места в зрелом бетоне, произведут работу разрушения (коррозии). Главенствующей в эксплуатируемой конструкции является внутренняя (жидкая и газообразная фазы) среда с её собственными термодинамическими параметрами.

Подтверждением этого служат природные явления типа землетрясений, извержения вулканов (снятие внутреннего напряжения), добыча под давлением нефти и газа, т.е. возрождение и подвиги, температура и давление внутри жидкой и газообразной фаз планеты Земля и есть окружающая среда для твёрдой фазы. Все виды коррозии бетона в агрессивных средах также подчиняются этим закономерностям: возникают внутри конструкции соли и выносятся наружу или возникают внутри кристаллы, 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 сырьё, 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 твёрдого тела) и конечного продукта с требуемыми энергетическими характеристиками – задача актуальная.

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

Возникновение таумасита (от греческого *удивительный*). [2]. Другие названия: таумазит, томазит, тоасит. Минерал гидротермального или метаморфического происхождения. Является вторичным минералом и формируется в породах карбонатного состава. Минералогический состав – $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Необычность химического состава в одновременном присутствии карбонатных, сульфатных и силикатных анионов. Обычно ассоциирует с этtringитом, апофиллитом 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), микрокремнезём 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, влага, химические добавки особенно комплексные.

Характеристика таумасита. $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. 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-волоконистыми образованиями. Структура кристаллическая. Кристаллы игольчатые, нитевидные. Система гексагональная. Содержит примерно в равных количествах силикат кальция, карбонат кальция и сульфат кальция [3]. Условная структурная схема таумасита приведена на рис. 1, а расчёт э.м.а.с. – в табл. 1. Кристалл, рис. 1, состоит из остова твёрдого тела, (внутренняя часть), и водной оболочки (наружная часть), разделённых связями вандерваальса (вдв). Внутренняя часть кристалла включает твёрдую фазу – остов и окантовывающих его функциональных групп – O–H.

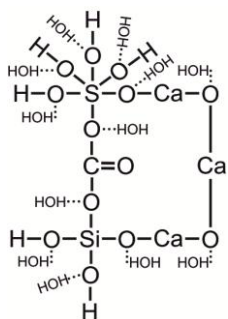


Рис.1. Структурная формула таумасита.
межатомные связи; O•••H - связи вандерваальса;
химические связи:
— одинарные; = двойные; non- молекулы H₂O

Характеристика водной оболочки таумасита. Водная оболочка («шуба») связана с атомами остова силами вдв через кислородные мостики, энергия связей (•••), 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, обратный процесс увлажнения, когда связи привносятся. Э.м.а.с. водной оболочки составляет 35,7% от общей энергии кристалла, что свидетельствует о её важности.

Таблица 1. Расчёт энергии межатомных связей кристаллов

Межатомные связи.			Энергия связей кристалла, кДж/моль,	
вид	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.

Характеристика твёрдой фазы таумасита, э.м.а.с. которой составляет 64,3%. Подавляющее большинство атомов - это атомы водорода (24%) и кислорода (52%), остальные 24% – атомы металла Ca, Si, S и C. Это означает, что строение и свойства таумасита определяют газо- и водообразующие атомы H и O (в сумме 76%).

Термодинамические характеристики таумасита. Усреднённая энергия в пересчёте 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 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 твёрдой фазы. Процентное отношение между ними: 67% энергии принадлежит твёрдой фазе и 33% – водной оболочке, аналогично у эттрингита – 53% и 47%. Водная оболочка связана с твёрдой фазой силами вdw, общая энергия которых у таумасита составляет 1,1%, а у эттрингита –1,4%. Таким образом по термодинамическим характеристикам таумасит близок к эттрингиту.

Прогнозирование поведения таумасита в условиях окружающей среды. Черняевым [3] была установлена закономерность так называемого «трансляция». Суть её: 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 (твёрдой фазы) можно найти самый активный атом в числе других, который вступит в реакцию с аналогичным по активности атомом окружающей среды. Для этого оценим [3] термодинамические характеристики каждого атома, входящего в состав остова таумасита и окружающей среды (водной оболочки таумасита или водной среды эксплуатации бетона.) по данным таблицы 2.

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 вДВ	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

В кристалле таумасита такая роль принадлежит атому Ca. У атома кальция низкий ионизационный потенциал (IP= 6,11 эВ). Это значит, что почти в 2 раза нужна 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 Ca^{2+} .

Низкое родство 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 партнёров (у всех атомов металла партнёром 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, 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 очерёдности 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. В системе «объект» Ca и Si и есть те активные атомы, которые первыми вступят в реакцию с, аналогично активными, атомами окружающей среды.

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, таблица 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 произойдёт обмен валентными электронами. Тогда атом водорода станет ионом H⁺, а атом кальция таумасита ионом Ca²⁺, что приведёт к подвижкам в сторону друг к другу. Возможен и эффект протонизации, когда атом (ион) водорода внедряется в кристаллическую решётку атома Ca. Это произойдёт во всех трёх составляющих таумасита: CaSiO₃, CaCO₃ и CaSO₄. Остов (твёрдое тело) таумасита потеряет стабильность. Например, в его составе водонерастворимый карбонат кальция (CaCO₃) преобразуется в водорастворимый бикарбонат кальция [Ca(HCO₃)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: CaCO₃, CaSO₄, CaSiO₃. Известно, что карбонатная составляющая корродирует в кислых средах (pH<7), гипсовая – в нейтральных (pH ~ 7), а силикатная – в щелочных (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 менее опасным в воздушно-сухих условиях эксплуатации бетона. Отсутствие точных данных о э.м.а.с. в кристалле и сколь-либо серьёзных исследований о его преобразовании в разных условиях не позволяет приветствовать рождение таумасита в бетоне. Однако конец XX-го века ознаменован большими успехами в использовании в бетоне химических добавок, начало XXI-го века – активизация наполнителей и вяжущего за счёт помола до наноразмера,

а затем пойдёт внедрение всё большего количества атомов металла. а это тоже отличное сырьё для возникновения таумасита. Можно предположить «на арену выходит» таумасит.

Выводы. Разработана 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.

Summary

Negative properties of thaumasite can be decreased to minimum if its structural and thermodynamic characteristics are learned and if one develops the mechanism of its interaction with environment.

Литература

1. Кучеренко А.А. Цементная бацилла. Что это? Вісник ОДАБА. – 2012. - №46. – Зовнішрекламсервіс - С. 205-208
2. Минералогическая энциклопедия. –Л.: Недра, 1985. –512 с.
3. Геологический словарь: в 2 х томах. М.: Гостехиздат. 1955.- 444 с.
4. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С. Бацанов . – М.: Диалог-МГУ, 2000. -292 с. 4.
5. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов /Т.В. Кузнецова. И.В.Кудряшов, В.В.Тимашев. –М.: Высш. шк, 1989. – 384 с.
6. Кучеренко А.А. Химическая термодинамика углекислотной коррозии /А.А.Кучеренко ОДАБА Зовнішрекламсервіс. 2012. – віс №46. - С. 202-208.