

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭТТРИНГИТА

Кучеренко А.А. Одесская государственная академия строительства и архитектуры.

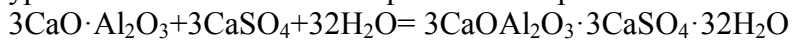
Украина

Негативные свойства таумасита можно свести к минимуму, если знать его структурные и термодинамические характеристики и на их основе разработать механизм взаимодействия его с окружающей средой.

Основа бетоноведения – создание бетона с заранее заданными свойствами. Для этого необходимо найти взаимосвязь между свойствами исходного сырья и свойствами конечного продукта. И в том и в другом случае они определяются структурой материалов. Структура же зависит от величины энергии межатомных и межмолекулярных взаимодействий синтезируемых химических веществ. В свою очередь, энергию атомов обеспечивает валентность, характер связи, степень упаковки и другие термодинамические характеристики. 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. Единой и универсальной оценкой этих свойств является потенциальная энергия межатомных связей (э.м.а.с.) выбранного сырья и конечного продукта. Преобразование этой энергии на пути создания твёрдого тела (бетона) определяется технологическими режимами и соответствующими приёмами. Поэтому изучение энергетических характеристик и структуры исходных веществ, их преобразование в процессе технологии от порошка до твёрдого тела – задача актуальная.

С этих позиций актуально изучить структуру и химическую термодинамику 3-х карбонатного гидроалюмината кальция – таумасита, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Важность этого в его негативной многогранности: он образуется в твердеющем цементе и влияет на структуру и свойства твердеющего бетона; в затвердевшем бетоне, эксплуатируемом в сульфатных (карбонатных и т.п.) средах, возникает в виде кристалла с увеличением в объёме в 2,6 раза, и разрушает бетонные конструкции; всегда готов к перекристаллизации с нарушением структуры бетона; позитивная составляющая – является компонентом напрягающего цемента, создающего предварительно напряжённый железобетон.

Возникновение этtringита. Известно [1] химическое уравнение возникновения кристалла этtringита:



Структурная схема этого уравнения приведена на рис. 1. При твердении цементного вяжущего в нормальных условиях возникает 3-х сульфатная форма (этtringит). При тепловой обработке бетона чаще – односульфатная.

Характеристика этtringита. Структурная формула – $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_3)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Молекулярная масса – 1255,11. Бесцветные игольчатые кристаллы или удлинённые призмы

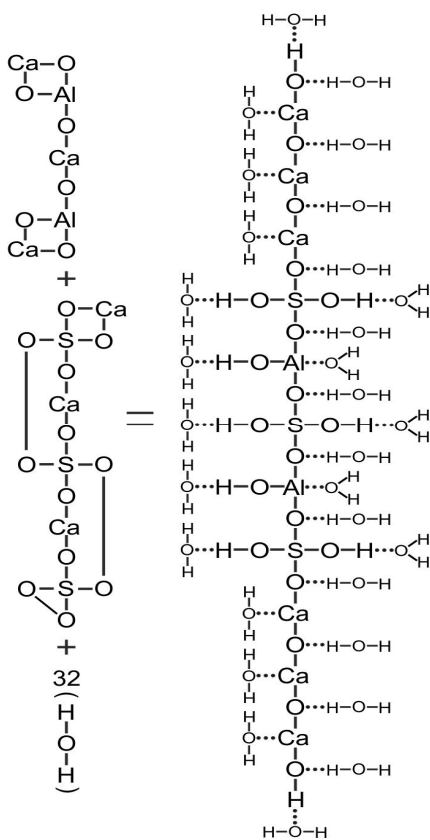


Рис. 1. Структурное уравнение преобразования исходного сырья в этtringит,
 $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
 — - межатомные связи;
 ••• - связи в дв;
 н-о-н – молекулы воды

(планки), группирующиеся в сферолиты. Под электронным микроскопом формы кристаллов представляют собой дегидратированные псевдометаморфозы первоначального образования [3].

Согласно структурной схемы, рис. 1, и с учётом закона симметрии в нашем случае молекулярная масса составила 1259,17 а.е.м., т.е. на 4 атома водорода больше. Кристалл включает 98 межатомных связей и 30 шт (30,6%) вандерваальсовых (вдв) связей, энергия которых в 15-34 раза меньше энергии межатомных связей.

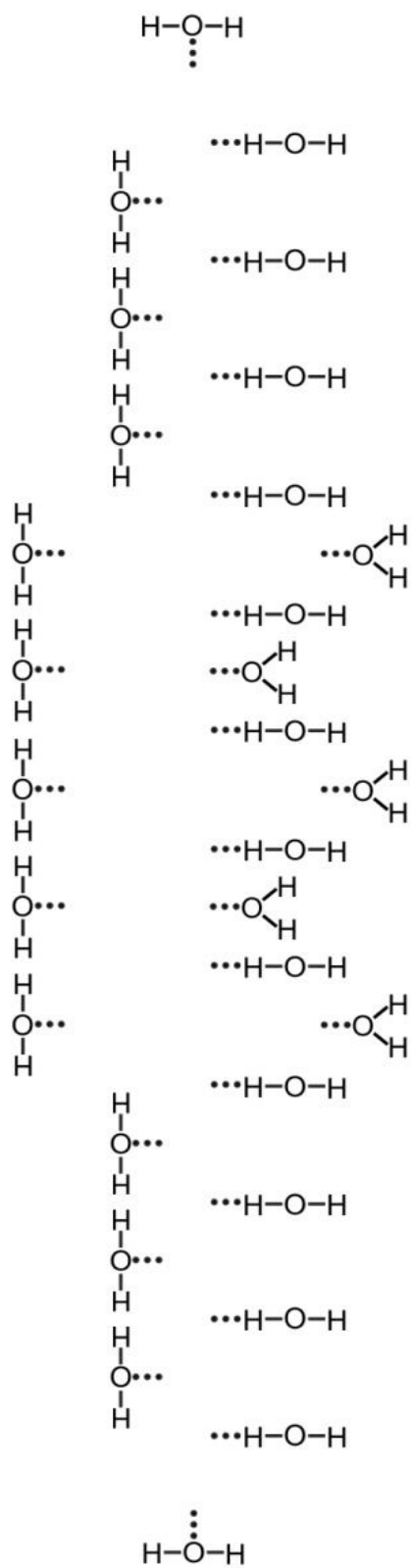
подавляющее большинство атомов (91%) - это атомы водорода и кислорода, остальные 9% - атомы металла (Ca, Al и S). Это означает, что строение и свойства $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ определяют газо- и водообразующие атомы Н и О, а определяющих прочность атомов металла крайне мало.

Особенность кристалла, рис. 2, (фигура 2), в том, что он состоит из остова твёрдого тела, фигура 3, и функциональной водной оболочки (фигура 1). Практически кристалл состоит из двух фаз: твёрдой – остов и жидкой – водная оболочка. Последняя связана с атомами остова силами вдв.

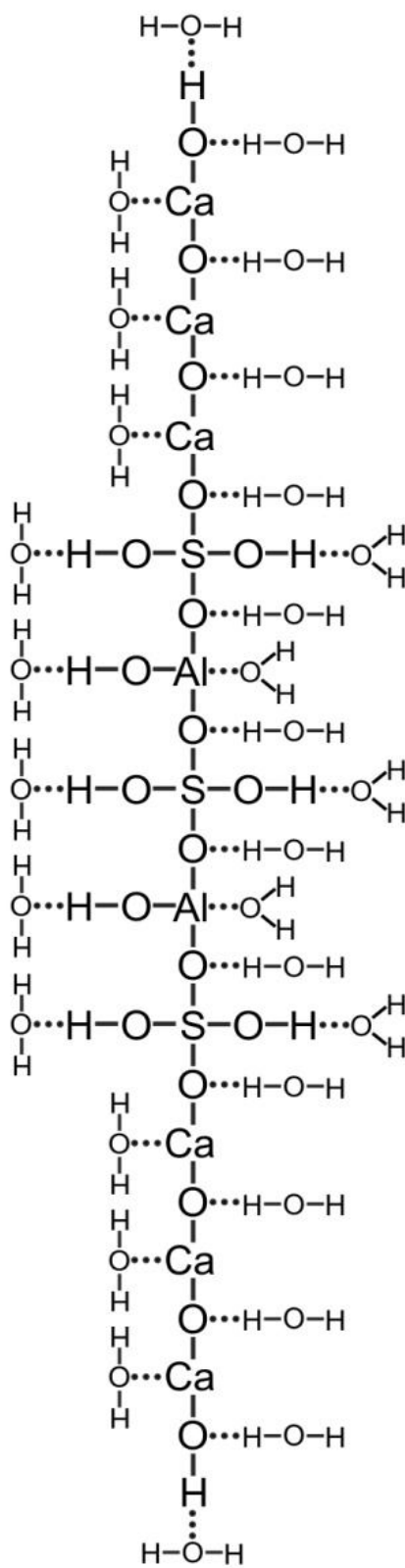
Характеристика водной оболочки этtringита. Водная оболочка, рис. 2, фигура 1, состоит, очевидно, из кристаллизационных молекул H_2O , структурная формула которых Н-О-Н. Роль связи Н-О (Н и О) характеризуется положительными свойствами: поставщик кислорода в виде заряженного иона для окисления металлов остова; поставщик ионов OH^- и H^+ ; защита этими ионами остова твёрдого тела (Ca, Al, S) от контакта их с окружающей средой; проникновение протона H^+ в любую соседнюю кристаллическую решётку и нейтрализация локальной энергии в ней после или при стабилизации а также при синтезе с нестабильными или неоднородными по величине заряда атомами, выравнивая силы заряда в остове кристалла и уводя их от диполя.

Характеристика твёрдой фазы этtringита. Включает остов, рис. 2, фигура 2, - вертикальная цепь атомов металла (Ca, S и Al), окантованная десятью атомами Н, относящимися к разряду функциональных групп – ОН. Твёрдая фаза остова включает атомы разной валентности: наибольшей (S, Al и Ca) – в центре и наименьшей (Н) – на периферии. Подобное замечено и в других новообразованиях вяжущих. Поэтому возникает **гипотеза**: «Структура твёрдого тела (бетона) формируется по закону постоянно убывающей энергии межатомных связей (количества валентных электронов): в центре новообразований синтезируются атомы с максимальной (атомы максимальной валентности), к периферии – убывающей и на периферии – с минимальной энергией межатомных связей (атомы минимальной валентности)».

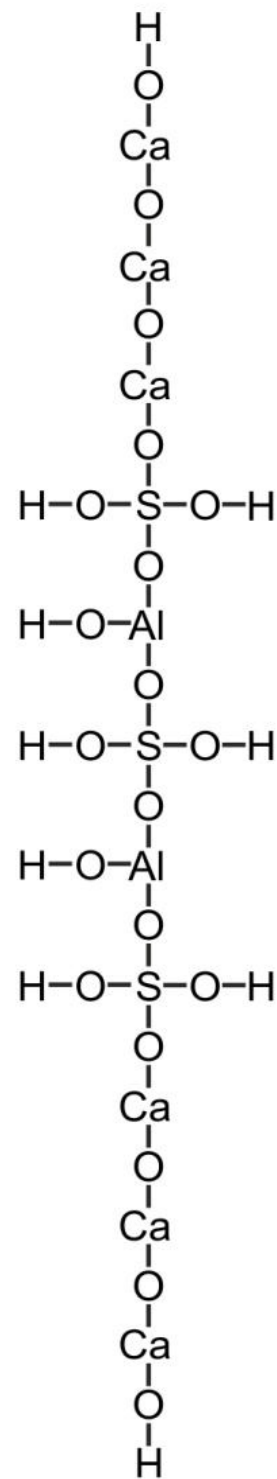
Термодинамические характеристики этtringита. Преобразование энергии межатомных связей на пути от исходного сырья до конечного продукта изучено в расчёте на 1 моль $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, таблица 1. По данным [4] молекулы H_2O оболочки связаны между собой силами вдв и величина их составляет 19 кДж/моль. Если же молекулы H_2O оболочки связаны с более сильными атомами остова (например, Al, Ca, S и др.) силами вдв, то они нами определены по интерполяции и находятся в пределах 30-32 кДж/моль.



Фигура 1



Фигура 2



Фигура 3

Рис. 2. Структурная схема основных составляющих $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1.

Энергия межатомных связей исходных компонентов и продуктов гидратации 1 моля
 $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Исходные вещества и продукты	Межатомные связи			Энергия связей кристалла, кДж/моль
	вид	кол-во, шт	энергия, кДж/моль	
Расход исходного сырья $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaSO}_4 + 32\text{H}_2\text{O}$				
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Ca-O	6	1062 [4]	6372
	Al-O	6	1027 [5]	6162
3CaSO_4	Ca-O	6	1289[5]	7734
	S-O	12	522[4]	6786
	O-O	3	192[4]	576
H_2O	H-O	64	459[4]	29376
Общий расход энергии исходного сырья				57006
Приход энергии и связей атомов с $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$				
$3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Ca-O	12	1184[4]	14208
	Al-O	6	1027	6162
	S-O	12	522	6264
	H-O	68	459	31212
	Ca-O	10	19	190
	Al...O	12	31	372
	S...O	6	31,5	189
	H...O	2	30,8	62
Всего приход э.м.а.с. $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$				58659
Тепловой эффект, кДж/моль				+1653

При этом надо отметить крайне малую величину (1,4%) этих сил (813 против 57846 кДж/моль). Очевидно, вокруг остова вода структурирована, а внутри остова кристалла 10 молекул H_2O – химически связана. Если считать величину энергии в диапазоне 459-522 кДж/моль (H-O, S-O, вдв) слабой, то сильных связей в кристалле этtringита (Ca-O и Al-O) 35%. Каждый из металлов привносят энергии связей: Ca–45, Al-20 и S – 20%.

Заслуживает особого внимания тот факт, что потенциальная энергия межатомных связей этtringита – это сумма энергий оболочки и остова. Процентное отношение между ними практически одинаково: 53% энергии принадлежат остову и 47% - водной оболочке. Однако связь водной оболочке с остовом в кристалле, где всего лишь один электрон атома водорода обеспечивает химическую связь H-O в молекуле воды и выполняет вдв связь с атомами остова, не может быть прочной и надёжно обеспечить стабильность этого соединения. Поэтому значительна роль водной функциональной группы: малейшее изменение

окружающей среды (температуры, влажности и др.) вокруг кристалла изменит количественный атомарный состав водной оболочки. Её энергетический потенциал уменьшится, что повлечёт за собой энергетическую нестабильность (возникновение диполя) остова кристалла и его перекристаллизацию.

Прогнозирование взаимодействия системы «остов-водная оболочка». Водная оболочка (рис. 2, фигура 1) окантовывает твёрдое тело, т.е. остов кристалла (рис. 2, фигуру 3). Она как бы защищает остов кристалла от воздействия на него окружающей среды (среды бетона). Весь кристалл (рис. 2, фигура 2) можно рассматривать как систему под общим названием «объект-среда», т.е. «остов-водная оболочка». Разная природа химических (—) и вdw (•••) связей обуславливает резкое различие их длин и прочности, а, следовательно, и прочности водной оболочки (рис. 2, фигура 1) с остовом (рис. 2, фигура 3).

Черняевым И.И. была установлена закономерность так называемого транс-влияния – «внутримолекулярного катализа...». Суть его в том [4], что в любом кристалле, молекуле или (комплексе), состоящих из суммы разного рода атомов, один из атомов всегда более активен, чем другие. Поэтому, следуя этому понятию, в кристалле остова можно найти самый активный атом в среде других (их 5 шт.), который вступит в реакцию с аналогичным по активности атомом окружающей среды (например, водной оболочки - 2 атома – Н и О). Для этого выбираем [4] термодинамические характеристики каждого атома, входящего в состав остова этtringита и окружающей среды (водной оболочки этtringита). Данные их приведены в таблице 2.

В кристалле этtringита такая роль принадлежит атому Са. У атома кальция низкий ионизационный потенциал ($IP= 6,11$ эВ). Это значит, что почти в 2 раза нужна меньшая, (сравнительно с другими атомами этtringита), энергия отрыва электрона от атома Са. Следовательно, электронейтральный атом Са может стать электрозаряженным ионом Ca^{2+} . Низкое сродство к электрону ($EA = 0,005$ эВ), т.е. наименьшую величину энергии выделяет атом Са, присоединяя электрон. Электроотрицательность (ЭО), т.е. смещение центра тяжести электронного облака связи в сторону одного из атомов, используется в структурной и квантовой химии для оценки ионности связей (i) в молекулах и кристаллах. Показатели электроотрицательностей (ионизационные $\chi_{ион}$, термохимические $\chi_{тх}$ и геометрические $\chi_{геом}$) у атома Са в 1,3-2 раза ниже аналогичных Н, О, Al и S в кристалле $3CaOAl_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$. В зависимости от разности ЭО партнёров (у всех атомов партнёром является атом О) по связи, значения ионности (i) связи у Са-О максимальны $i_{Са-О}=83\%$, сравнительно с $i_{Al-O}=60\%$, $i_{S-O}=37\%$ и $i_{H-O}=23\%$. Это также свидетельствует о большей электронной мощности атома Са, сравнительно с остальными атомами этtringита. Поэтому в объекте – этtringите – одним из активных – служит атом Са. Именно он в ряду первых вступит в химическую реакцию с аналогичным по активности атомом окружающей среды.

Вторым по активности атомом, судя по аналогичным термодинамическим характеристикам таблицы 2, является атом Al. Сопоставляем атомы Са и Al по показанию термодинамической стабильности их в соединениях $Ca(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ согласно структурной формулы этtringита [3]. С этой целью тепловой эффект образования соединений пересчитываем на 1 моль атомов. Согласно этому расчёту [2] ($\Delta Z_{Ca(OH)_2}=898,04:5\text{атомов}=189,6$ кДж/моль и $\Delta Z_{Al(OH)_3}=1147,9:7\text{атомов}=164$ кДж/моль) атом Са на 8,7% более активен атома Al. Поэтому по степени активности атомы Са (6 шт) и Al (2шт) и есть те активные точки, которые первыми вступят в реакцию с аналогичными активными атомами окружающей среды.

Аналогичное сравнение термодинамических характеристик атомов водной оболочки, таблица 2, Н и О приводит к самому активному – атому водорода. Причём, одно из замечательных свойств атома Н в том, что он всегда готов превратится в положительно или в отрицательно заряженный ион H^{\pm} , чтобы в контакте с окружающей средой нейтрализовать

заряд противоположного знака. Следовательно, произойдёт обмен валентными электронами между атомами остова (Ca и Al в первую очередь) и атомами водной оболочки (H^{\pm} в первую очередь). Возможен и эффект протонизации атомов металла остова и переход их в ионы. В результате этого остов этtringита потеряет стабильность.

Таблица 2.

Термодинамические характеристики атомов остова и водной оболочки кристалла
 $3CaOAl_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$

Атом	IP, эВ	EA, эВ	$\chi_{ион}$	$\chi_{лх}$	$\chi_{геом}$	ЭО сил ВДВ	Химическая шкала ЭО	I, %
Остов - $3CaOAl_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$								
Ca	6,11	0,005	1,17	0,8	1,08	0,79	0,6	83
Al	5,99	0,441	1,64	1,35	1,32	1,02	1,66	60
S	10,36	2,077	2,65	2,6	2,2	1,38	2,44	37
O	13,62	1,464	3,2	3,2	3,42	1,56	3,5	0
SO ₄	-	-	4,6	3,7	-	-	-	-
Функциональные группы - $3CaOAl_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$								
H	13,6	0,754	-	2,2	2,2	-	-	23
OH	-	-	3,3	3,5	3,5	-	-	-

Сопоставление термической стабильности кристалла этtringита (как объекта) и молекул воды (как окружающей среды) свидетельствует о следующем. По [2] $C_3A \cdot 3S_3H_32$ имеет изобарный потенциал образования из элементов $\Delta Z = 14901,11$ кДж/моль, что для 125 атомов составляет 119,21 кДж/(моль•атом), а у молекулы H_2O $\Delta Z = 79,18$ кДж/(моль•атом), что в 1,5 раза меньше. Следовательно, в водной среде этtringит стабилен. Это даёт возможность предполагать, что остов (рис. 2, фигура 3) кристалла (рис. 2, фигура 2) стабилен в водной оболочке (рис. 2, фигура 1), пока в ней 30 молекул H_2O . Уменьшение количества этих молекул сопровождается локальной потерей э.м.а.с., что должно переводить остов кристалла в диполь, т.е. всё менее стабильное состояние. И действительно, по данным [2] трёхсульфатная форма гидросульфата алюмината кальция остаётся стабильной до температуры $70^{\circ}C$ с сохранением щёлочности среды $pH \geq 12,66$. А по данным [3] при воздействии температуры наступает дегидратация этtringита. Так, при $60^{\circ}C$ в нём остаётся 20 молекул H_2O , при $110^{\circ}C$ – 8 молекул H_2O . С учётом этого, в разработанной нами структурной формуле этtringита (рис. 2, фигура 2), при температуре около $100^{\circ}C$ исчезнут 30 молекул водной оболочки, (рис. 2, фигура 1), а остов (рис. 2, фигура 3), потеряет 2 молекулы H_2O из 10 шт. Следствием этого произойдёт переориентация межатомных связей в кристалле, переход остова в состояние диполя и потеря энергетической стабильности «остатков кристалла». Результат – перекристаллизация кристалла, разложение на полуфабрикаты с меньшей энергией м.а.с. и большей энергетической стабильности. Но перестройка структуры этtringита сопровождается потерей прочности бетона.

Выводы. Разработаны структурные формулы минералов исходного сырья и кристалла этtringита. Выдвинута гипотеза о закономерности формирования структуры новообразований. Изучены термодинамические характеристики этtringита и его составляющих: остова (53% твёрдой фазы) и водной оболочки (47% жидкой фазы).

Относительно сильных связей в кристалле - 35%, остальные можно заменять (минеральная инженерия) на более сильные. Приведены варианты прогнозирования в области взаимодействия системы «объект-среда». Получены важные сведения для разработки механизма взаимодействия цементной бациллы с окружающей средой позитивного или негативного характера.

Литература

1. Добролюбов Г. Прогнозирование долговечности бетона с добавками / Г Добролюбов, В.Б. Ратинов Т.И.Розенберг. –М.: -Стройиздат, 1983. -212 с.
2. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов /В.И Бабушкин, Г.М Матвеев., О.П. Мчедлов-Петросян. –М.: -Стройиздат, 1972. -250 с.
3. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ /В.С Горшков, В.В.Тимашев, В.Г.Савельев. –М.: Высш шк, 1981. –335 с.
4. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С Бацанов. – М.: Диалог-МГУ, 2000. -292 с.
5. КузнецоваТ.В. Физическая химия вяжущих материалов /Т.В Кузнецова. И.В. Кудряшов, В.В.Тимашев. –М.: Высш. шк, 1989. – 384 с.