

Hvad sker der når Portland cement blandes med vand?

Af Axel Nørlund Christensen, Crystal Chemistry, Højksvej 7, Århus V og Bente Lebech, Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet

Portland cement bruges i vid udstrækning i bygningsindustrien. Cementers egenskaber er stærkt afhængige af detaljer i deres sammensætning og reaktion med vand. I denne artikel beskrives, hvordan neutronspredning er blevet brugt til at belyse nogle problemer af stor teknisk relevans for et produkt, der produceres og benyttes i praksis. Undersøgelserne viser, hvorledes man, ved at kombinere neutron- og røntgen diffraktion og anvende substitution af brint med deuterium, kan bestemme atomernes positioner i dette komplicerede materiale.

Hvad er Portland cement?

Portland cement blev fremstillet industrielt første gang i 1824 og er opkaldt efter den engelske Portlandsten. Det fremstilles af råmaterialer som limsten, kridt, strandskaller, sand, skifer og forskellige lerminerale. Råmaterialerne pulveriseres og opvarmes til 1500 °C, hvorved der dannes cementklinker, der formales sammen med gips til et finkornet pulver – Portland cement. Portland cement indeholder grundstofferne Ca, Al, Si og Fe, der optræder i flere krystallinske faser hvoraf de vigtigste er di- og tri-calcium silikat (Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5), tri-calcium aluminat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) og en tetra-calcium forbindelse ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$). Der findes andre typer cement, som anvendes til specialopgaver, eksempelvis til sikring af rør i olieindvindingen, men Portland cement er det produkt, der anvendes i bygningsindustrien.

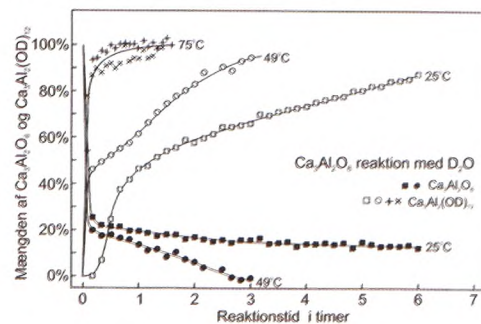
Portland cement reagerer kemisk med vand

Når Portland cement blandes med vand reagerer de krystallinske faser med vandet og danner nye krystallinske og amorf faser. Ved disse processer ændres cementmørtelens eller betonblandings sammensætning, indtil den til sidst størkner. De forskellige komponenter i Portland cement reagerer forskelligt med vand. Derfor er det vigtigt at kende den nøjagtige sammensætning af den aktuelle Portland cement. Oprindeligt blev sammensætningen af Portland cement bestemt ved kvantitativ våd-kemisk analyse på grundstofferne calcium, aluminium, silicium, jern og svovl. Især analysen af svovl i form af sulfatanalyse var vigtig, da mængden af gips bestemmer hvor hurtigt betonblandingen størkner. For nogle tiår siden begyndte man at skifte teknik og benytter nu optisk mikroskopi og røntgendiffraktion til identifikation af faser. Røntgendiffraktionsteknikken er nu så veludviklet, at man laver kvantitativ analyse med *in situ* røntgendiffraktion af cementklinker direkte under fabrikationen, når klinkerne forlader cementovnen.

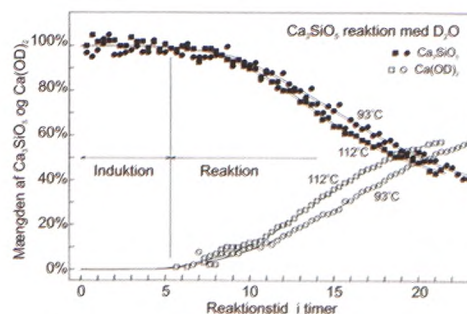
Et pionerarbejde på Portland cement

Interessen for at studere Portland cement startede i 1982 med ønsket om at studere en kemisk proces ved hjælp af *in situ* pulverdiffraktion. Dengang var de eksperimentelle muligheder ikke så veludviklede som nu. Intensitet og instrumentel opløsning satte visse grænser for valg af proces. Målet blev at observere kemiske processer og omdannelse af de krystallinske

faser i blandinger af cement og vand. For at opnå dette måtte man vælge et pulverdiffraktometer med stor følsomhed og en cement, hvori processen forløb tilstrækkeligt langsomt til at man kunne måle 10-50 diffraktions-mønstre ("snapshots") indenfor få timer. Man kunne herved få en film af de kemiske processer. Det viste sig, at Portland cementkomponenter var et godt materialevalg, og at de to mest velegnede diffraktometre var det danske byggede energi-dispersive røntgendiffraktometer ved synkrotronen ved HASYLAB i Hamburg og neutrontdiffraktometeret D1B ved Laue-Langevin Institutet i Grenoble.



Figur 1. Når Portland cement komponenten $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ reagerer med vand sker det næsten øjeblikkeligt selv ved 25 °C. Processen går endnu hurtigere ved højere temperaturer. Figuren summerer resultatet af *in situ* neutrontdiffraktions undersøgelse og viser hvordan mængden af $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ straks forsvinder, mens mængden af $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OD})_6$ øges.



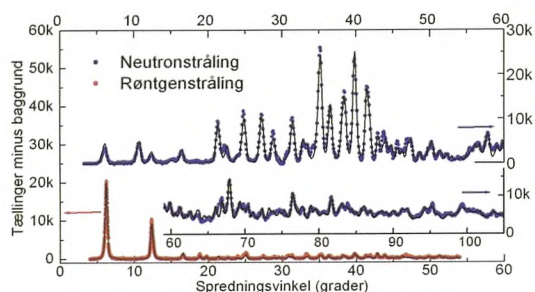
Figur 2. Når Portland cement komponenten Ca_3SiO_5 reagerer med vand sker det langsomt. Figuren summerer resultatet af *in situ* neutrontdiffraktions målinger. Efter cirka syv timer aftager mængden af Ca_3SiO_5 lineært samtidig med at mængden af $\text{Ca}(\text{OD})_2$ øges. Omdannelsen er næsten uafhængig af temperaturen, og der er en induktionstid på ca. 5 timer, før reaktionen med vand begynder.

Valget faldt på D1B fordi de problemer, der er med at håndtere prøveemner, der skal køles eller varmes

under målingen, allerede var løst. Da den instrumentelle opløsning af DIB var begrænset, var det imidlertid for vanskeligt at lave en multi-komponent faseanalyse fra en naturlig blanding af Portland cement og vand. I stedet blev analysen lavet på basis af diffraktionsdata fra rene krystallinske faser af de kendte komponenter i Portland cement. Resultaterne, som blev udledt fra de målte diffraktionsdata på DIB, er vist på figur 1 og 2. Diffraktionsmønstrene var dårligt opløst, men det er de allerførste publicerede resultater af *in situ* undersøgelser af de kemiske processer i Portland cement faser [1].

En hurtigt og en langsomt reagerende fase

Reaktionen af $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ med vand er meget hurtigere end reaktionen af Ca_3SiO_5 med vand. Under reaktionen af Ca_3SiO_5 dannes der en calcium silikat gel samtidigt med krystallinsk $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Processen kan derfor følges ved at monitere, hvordan mængden af $\text{Ca}(\text{OH})_2$ øges. Resultatet er vist på figur 2. Hvis figur 1 og 2 sammenlignes, er det åbenbart, at Ca_3SiO_5 reagerer meget langsommere med vand end $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [1] samt at reaktionen ikke er nær så temperaturfølsom.



Figur 3. Diffraktionsdata [2] for Portland cement med den kemiske sammensætning $\text{CAD}_{8.42}$ målt med neutronstråling (●) og røntgenstråling (●). De fuldt optrukne sorte kurver viser resultaterne af modelberegninger hvor atomerne er placeret som vist på figur 4.

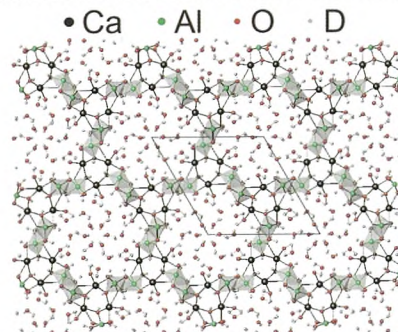
Krystalstrukturen af CaAl_2O_4 iblandet vand

Forbindelsen CAH_{10} er en komponent i beton lavet af Portland cement til byggeri i vinterhalvåret (temperaturer op til 10°C). Forbindelsen er siden 1933 blevet angivet med sammensætningen $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Denne fase er metastabil og omdannes under opvarmning til $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ og gibbsit. Da omdannelsen er koblet til store volumenændringer, kan der ske fatale ændringer i styrken af beton der indeholder denne fase, ændringer der kan føre til sammenstyrtning af bygninger. Derfor er det vigtigt at kende denne fases krystalstruktur.

Den eneste model af krystalstrukturen for CAH_{10} har hidtil været baseret på ukomplette røntgendiffraktionsdata, hvor man ikke tog hensyn til den information, der ligger i den første og mest intense top i diffraktionsdataene (se figur 3 nederst (●)). I løbet af de sidste par år har vi arbejdet på en ny detaljeret strukturanalyse af CAH_{10} baseret på neutroondiffraktionsdata [2] og *ab initio* strukturmodellering.

Til det formål har vi anvendt isotopsubstitution af de to brint isotoper, hydrogen (H) og deuterium (D), som bidrager forskelligt til et neutroondiffraktionsmønster.

Den kohærente spredning, som giver diffraktions-toppene, er kraftigere fra deuterium end fra hydrogen, og de er 180 grader ude af fase. Til gengæld er den inkohærente spredning, der giver baggrund, stærkere fra hydrogen. Derfor vil prøveemner med deuterium give neutroondiffraktionsmønstre med meget bedre signal-støj forhold end tilsvarende prøveemner med hydrogen. Ydermere betyder faseforskellen, at man kan skrue op og ned for bidraget fra brint i et diffraktionsmønster ved at blande de to brint isotoper passende og stadig beholde informationen om de andre atomer i materialet.



Figur 4. Krystalstrukturen af Portland cement med den kemiske sammensætning $\text{CAD}_{8.42}$. Det er en projektion hvor man kigger ned langs den heksagonale akse der er vinkelret på papiret. Der er vist flere enhedsceller (gentagelser af indholdet i romben på figuren).

Analysen er baseret på neutroondiffraktionsdata fra tre pulverprøver med nominel sammensætning CAX_{10} ($X = \text{D}, \text{H}$ og $\text{H}_{0.64}\text{D}_{0.36}$). Det sidste pulver (såkaldt nulmatrix) har et forhold mellem hydrogen og deuterium, der fuldstændigt eliminerer spredningen fra brintatomer i diffraktionsmønsteret. Det giver altså information om positionerne af præcis de samme atomer som røntgendata, i modsætning til f.eks. det fuldt deutererede pulver (se figur 1 øverst (●)) der giver information om positionerne af alle atomer i pulveret. Den reelle sammensætning blev $\text{CAD}_{8.42}$. Figur 4 viser hvordan atomerne sidder i krystallen. Strukturen har et bærende gitter dannet af calcium, aluminium og ilt atomer i overensstemmelse med røntgendata. Neutrondata har givet ny vigtig information om brintatomer bundet til gitterstrukturen samt de ilt og brint atomer der sidder som ubundet vand i lange kanaler af nano-størrelse.

Litteratur

- [1] A. N. Christensen og M. S. Lehmann, *J. Solid State Chem.* **51**, 196 (1984).
- [2] A. N. Christensen, B. Lebech, D. Sheptyakov og J. C. Hanson, *Acta Crystallogr. Ser. B*, submitted 2006.



Bente Lebech, seniorforsker, har fra 1964 til 2005 arbejdet med neutronspreddning og krystallografi på Forskningscenter Risø med speciale i magnetiske strukturer og er nu seniorkonsulent på Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet. Axel Nørnlund Christensen, civ.ing., dr. phil., har fra 1961 til 2001 beskæftiget sig med krystalsyntese, analyse af uorganiske forbindelser og krystallografi på Kemisk Institut, Aarhus Universitet.