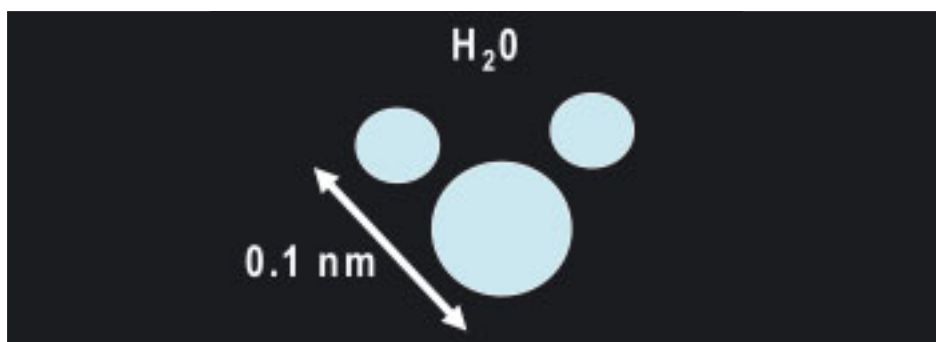
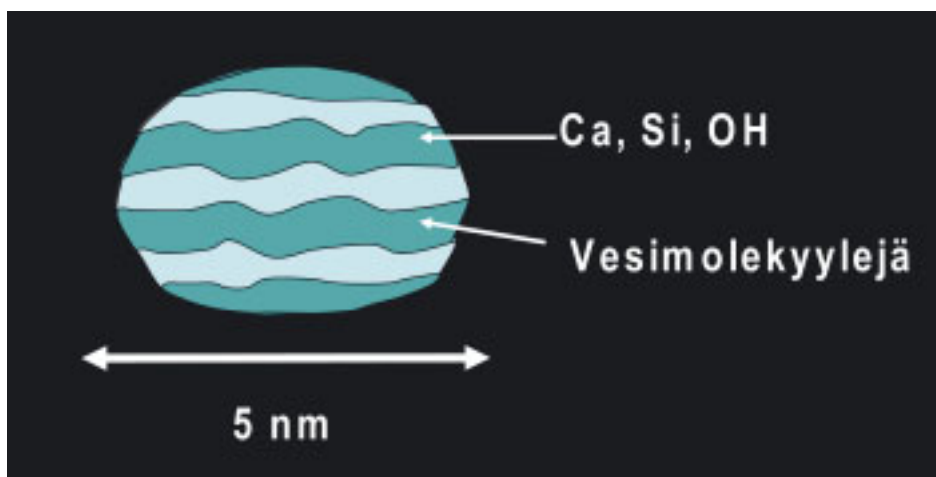


BETONI ON NANORAKENNE

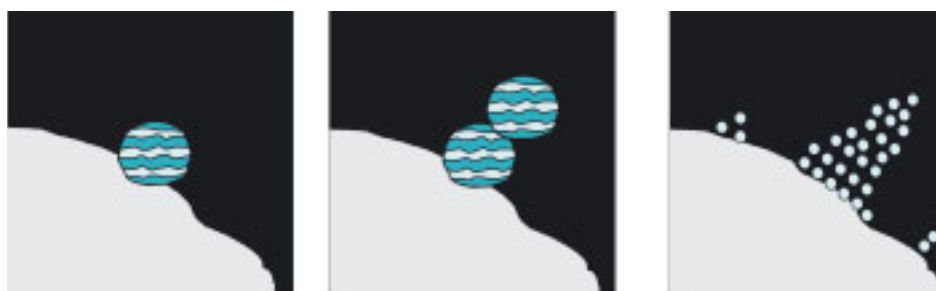
Erikoistutkija, TKT, Anna Kronlöf VTT
Tutkija, Tapio Vehmas, VTT
Dr, Ilya Anoshkin, TKK Aalto-yliopisto



1
Vesimolekyylillä on noin 0.1 nm (nanometrin) pituinen.



2
"Pienin mahdollinen betonielementti" kalsiumsilikaatti-hydraattinuklidit (CSH) on muutaman nanometrin pituinen.



3
Ensimmäiset nuklidit muodostuvat vesiliuoksen molekyyleistä noin 15 minuutissa sementin pintaan. Seuraavat nuklidit kiinnittyvät ensimmäisiin. Näin muodostuvat ensimmäiset rakenteet.

Viime vuosisadalla näkyvään valoon perustuva optinen mikroskopia avasi näkymän mikrometri-kokoluokan rakenteisiin. Sen myötä käsityksemme elävistä organismeista, bakteereista, viruksista ja kudoksista on kokenut vallankumouksen. Sama koskee epäorgaanisten materiaalien, mukaan lukien betoni, ymmärrystämme. Nykyään esimerkiksi betonin suojahuokostuksen onnistuminen tai räsituksen aiheuttamat vauriot todetaan rutiininomaisesti optisen mikroskopian avulla. Ymmärretään, että makro-ominaisuudet kuten lujuus, säilyvyys ja kutistuma ovat arvioitavissa mikrorakenteen avulla.

Nyt elektronisäteilyyn perustuva elektronimikroskopia on tehnyt nanometri-kokoluokan rakenteet näkyviksi ja edessämme saattaa olla vastaava vallankumous kuin aikanaan mikrokokoluokan havainnoinnin tuoma.

VTT:n, Åbo Akademin ja Aalto Yliopiston välisessä tutkimusprojektissa on selvitetty betonin nanokokoisten rakenteiden merkitystä ja muokkaamismahdollisuuksia sementin käytön tehostamiseksi. Lupaavimmiksi kehitysuunniksi ovat osoittautuneet sementin hydrataatioreaktion kiihdyttäminen sekä muodostuvan rakenteen vahvistaminen.

Mikrometri (μm) on miljoonas osa metristä (10^{-6} m) ja nanometri (nm) edelleen tuhannesosa mikrometrinä (10^{-9} m). Vesimolekyylillä on pituudeltaan noin 0,1 nm. Nanokoosta pienempään kokoluokkaan siirryttäessä rakenteet ovat molekyylejä ja sidokset molekyylin ja atomien välisiä, joten nanorakenteet ovat pienempiä, joiden yhteydessä voidaan puhua materiaaliominaisuuksista. Kaikki kiinteät aineet sisältävät väistämättä nanorakenteita, koska ne koostuvat molekyylin muodostamista rakenteista. Ns. nanoteknologian kannalta kiinnostavaa on, miten voimme nanorakenteita muokata ja mitä ominaisuuksia voimme muokkaamisella saavuttaa.

Viime vuosina kehittynyt elektronimikroskopia, Scanning Electron Microscopy (SEM) ja Transmission Electron Microscopy (TEM) ovat avanneet mahdollisuudet näiden pienten rakenteiden näkemiseen myös melko vaikeina pidettyjen mineraalisten, runsaasti vettä sisältävien näytteiden, kuten betonin osalta.

INSINÖÖRITETEET JA KEMIA LÄHESTYVÄT

Makromaailmassa olemme tottuneet ymmärtämään rakenteiden toimivuuden mekaniikan lainalaisuuksien avulla insinöörien jännitys-muodonmuutos-laskelmiin pohjautuen. Näissä laskelmissa



materiaalin sisäinen rakenne yksinkertaistetaan ns. materiaaliominaisuuksiksi. Pienestä koostaan huolimatta sementtipastan nanorakenteet muistuttavat hämmästyttävästi makromaailman rakenteita. Niistä löytyy pilareita, palkkeja, tasoja ja liitoksia. Todennäköisesti mekaniikan lainalaisuudet pätevät pitkälti myös nanorakenteissa. Palkit ja pilarit kantavat kuormia ja liitokset siirtävät niitä rakennosasta toiseen, kuten olemme tottuneet ymmärtämään. Näiltä osin insinööritieteet ja kemia tulevat lähestymään toisiaan, joten yhteistyöhön on lisääntyvää tarvetta.

Nanomaailmassa palkit, pilarit ja liitokset muodostuvat kemiallisissa reaktioissa, joita ohjaavat termodynamiikan lainalaisuudet. Muodostuvan yhdisteen laatu, määrä ja sijainti riippuvat siitä, miten saavutetaan systeemin alhaisin energiataso. Lainalaisuuksien ymmärtäminen mahdollistaa reaktioiden ohjaamiseen.

Keskeinen ero makrorakenteisiin verrattuna on nanorakenteiden suuri ominaispinta. Kaikkiin pintoihin liittyvä suure, pintaenergia, joka ohjaa pinoilla tapahtuvia reaktioita, tulee sitä määräävämmäksi mitä suurempi on systeemin pinta-ala. Kuution muotoisen sileän kappaleen ominaispinta-ala on $6 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Jos tämän kuutio jaetaan nanokokoisiin kuutioihin, niitä saadaan 10^{27} kappaletta. Samalla ominaispinta-ala, kasvaa 10^9 -kertaiseksi ja pintaenergia vastaavasti. Pintaenergian määräävä asema nanorakenteen muodostumisessa johtaa siihen, että pintakemia (faasien rajapintojen ilmiötä tutkiva tieteen ala) on ilmiöiden mallintamiseksi keskeisen tärkeä lähestymistapa, mekaniikkaa unohtamatta.

Nykyisessä betonitekniikassa pintakemiaa on sovellettu notkistimien ja huokostimien kehitystyössä.

PÄIVITYS SEMENTIN REAGOIMISEEN JA BETONIN LUJUUDENKEHITYMISEEN

Portlandsementtiä on käytetty laajasti betonin valmistukseen viimeiset sata vuotta ja sen reaktioita on tutkittu yhtä pitkään. Käsitykset reaktion kulusta ovat muuttuneet huomattavasti viimeisen 15 vuoden aikana, johtuen mm. mikroskopian kehityksestä, joten päivitys sementin reagoimisesta ja betonin lujuudenkehitymisestä on nyt paikallaan.

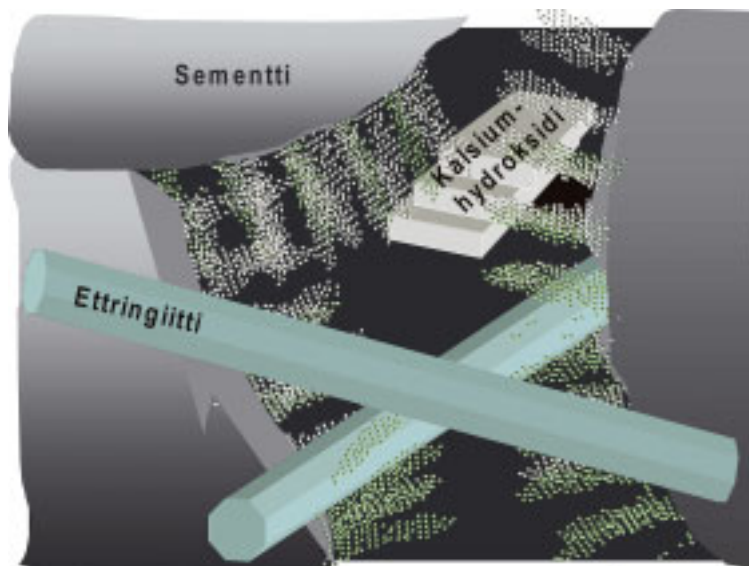
Betonin lujuus muodostuu veden ja portlandsementin sisältämien mineraalien reaktiotuotteista. Niitä on pääsääntöisesti kolme, kalsiumsilikaattihydraatti (CSH), kalsiumhydroksidi ja ettringiitti, joista viimeinen muuttuu monosulfaatiksi ja joskus vielä takaisin ettringiitiksi. Näistä CSH on lujuuden kannalta tärkein ja tässä käydään läpi sen muodostumisen päätapaukset.

4

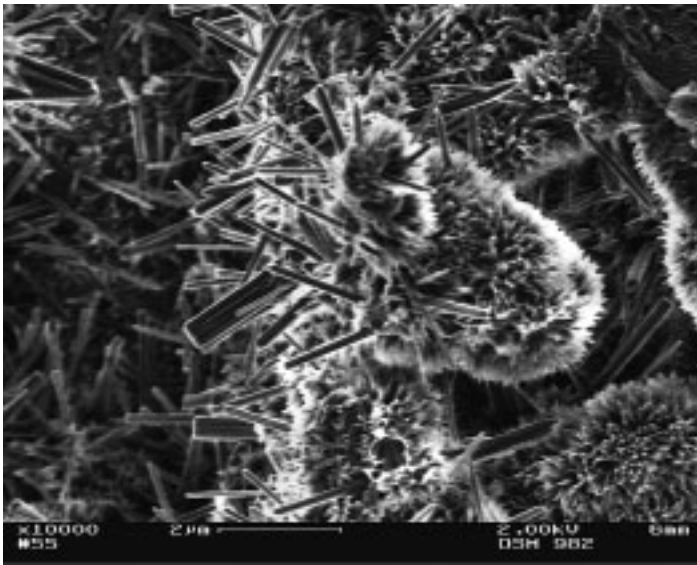
Santiago Calatravan suunnitteleman Lissabonin rautatieaseman teräsbetonirakenteet muodostuvat pilarien ja palkkien rakenneliitoksista.

5

Kalsiumsilikaattihydraatti (CSH) -rakenteiden kasvaessa sementtihiukkaset kiinnittyvät toisiinsa. Samalla sementti liikenee. CSH:n lisäksi välitiloihin muodostuu suurikiteistä ettringiittiä ja kalsiumhydroksidia. Molempien lujuusvaikutus on pienempi kuin CSH:n. Ne eivät kuitenkaan ole merkityksellisiä. Molemmat tiivistävät betonia. Kalsiumhydroksidi suojaa raudotteita korroosiolta. Ettringiitin taipumus muuttua muiksi yhdisteiksi ja takaisin ettringiitiksi voi johtaa ei-toivottuun paisumiseen ja vaurioihin.



5

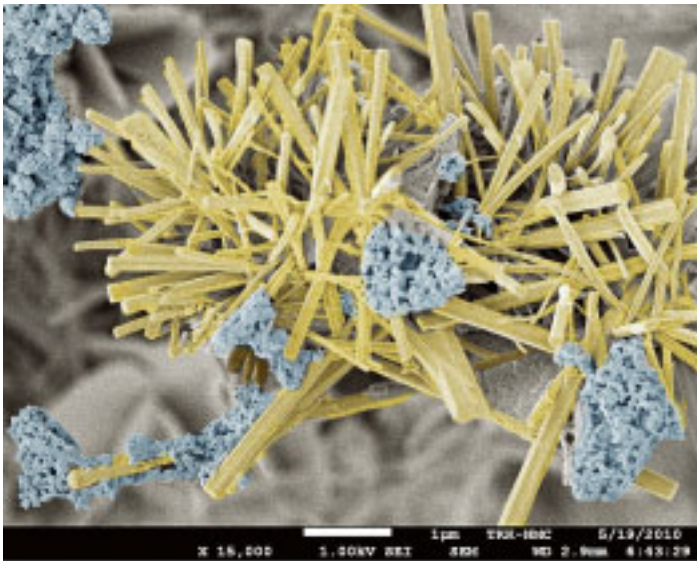


6 Reagoiut sementtihiukkanen ja niiden välistä rakennetta.



Kari Kolari

7 Rakenteiden muodostuminen muistuttaa makromaailmasta tuttua jääkiteiden kasvua.



8

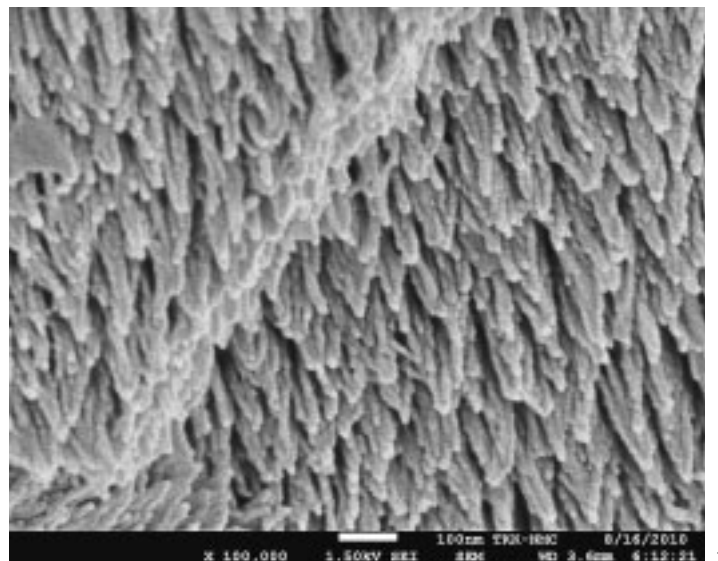
8 Fotoaktiivista titaania (TiO_2) käytetään ns. funktionaalisten pintojen valmistukseen. Pinnat aktivoituvat auringonvalon vaikutuksesta ja reagoivat esimerkiksi hajottaen ympäristön orgaanisia materiaaleja sekä poistaen ilmassa typpioksideja. Toimivuuden kannalta on suotavaa, että titaanipinnat pysyvät puhtaina. Kuvassa titaanikideagglomeraatteja ja pitkänomaista ettringiittiä. Kuvassa titaani on värjätty siniseksi.

9 Betonissa käytetty pozzollaani, kondensoitu silika, koostuu noin 10 nm kokoisista pyöreistä aerosolihiukkasista. Ne reagoivat suhteellisen hitaasti liuenemalla, eivätkä toimi nukleatio alustana. Kuvan silika on ollut reaktiossa sementin kanssa 3 tuntia. Pinnat ovat edelleen puhtaat.

10 Kalkkikivihiukkasen pinnalle kasvanutta CSH:a.



9



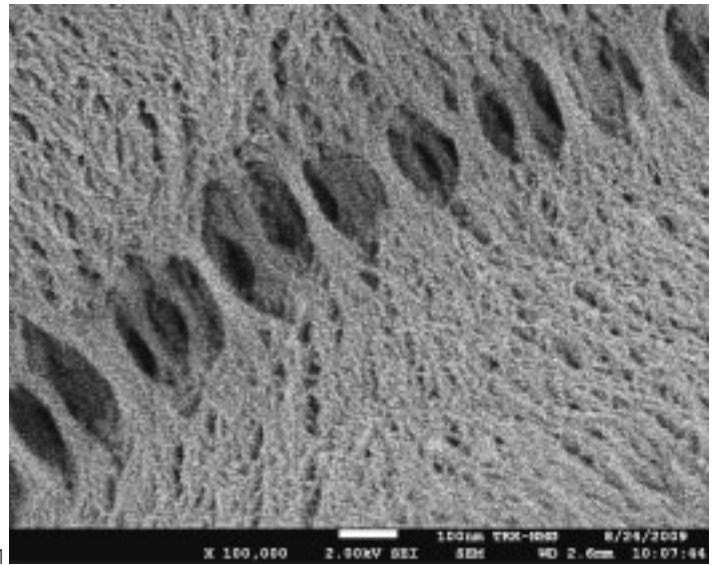
10

Sementistä alkaa liueta molekyylejä välittömästi veden lisäämisen jälkeen. Noin 15 minuutin kulluttua molekyylien pitoisuus liuoksessa ylittää kriittisen pisteen ja ensimmäiset kiinteät reaktiotuotteet saostuvat yhtäkkiä samanaikaisesti. Kiinteät reaktiotuotteet ovat muutaman nanometrin kokoisia, kerrosrakenteisia ns. nuklideja, jotka muodostuvat (nukleoituvat) suoraan sementtihiukkasten pintaan. Tämän kaltaista kiinteän aineen pinnassa tapahtuvaa nukleaatiota nimitetään heterogeeniseksi nukleaatioksi.

Toinen vaihtoehto on liuoksessa tapahtuva homogeeninen nukleaatio. Se voidaan saada aikaan koeputkioloissa, mutta onneksi betonioloissa näin ei tapahdu, koska homogeeninen nukleaatio on lujuuden kannalta hyödytön. Siinä syntyvät samat kemialliset yhdisteet kuin heterogeenisessä tapauksessa, mutta ne syntyvät liuokseen erillisinä hiukkasina, jolloin lujuuden kannalta olennainen rakenne jää muodostumatta. Seuraavat nuklidit muodostuvat kiinni ensimmäisiin, joten "ensimmäisen sukupolven äitinuklidit" muodostavat lähelleen "perheen" ja niiden sijoittuminen määrää pitkälti muodostuvan rakenteen piirteet.

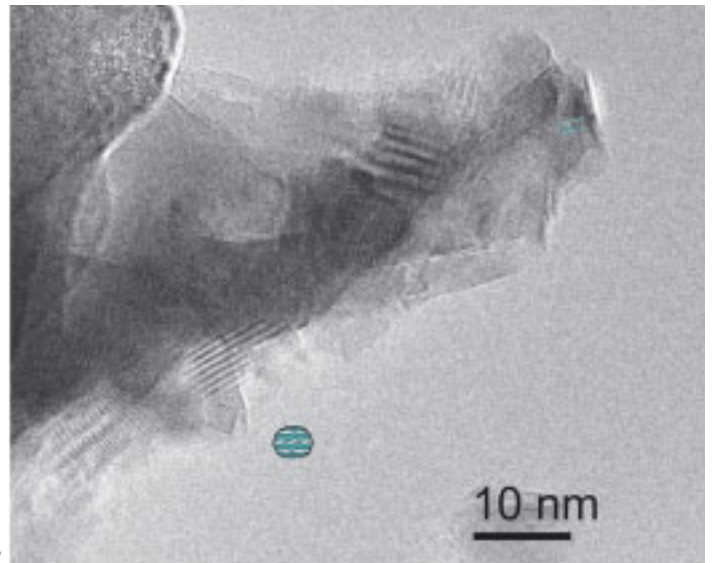
Rakenne kasvaa säteittäisesti sementtihiukasta ulospäin. Reaktion alkuvaiheessa sementtihiukkaset muistuttavat takiaispalloja, joista pistää ulos paksumpia ettringiittikiteitä. Suurimpien sementtihiukkasten keskelle jää reagoimaton ydin. Ytimiä jää jäljelle sitä enemmän mitä vähemmän reaktioon on käytettävissä vettä, betoniteknisin termein ilmaistuna mitä pienempi on massan vesi-sementtisuhte.

13
Synteettinen CSH-pinnoite. Pinnoitteen avulla reagoimattomat materiaalit kiihdyttävät sementin reaktiota.



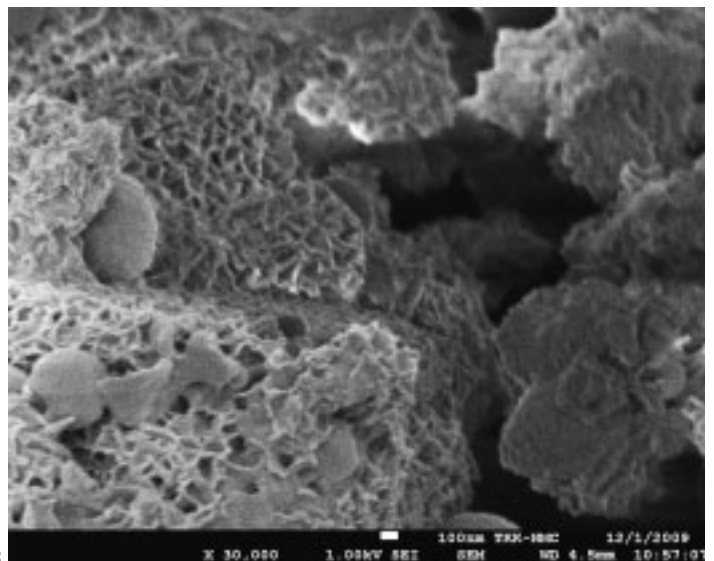
11

11
Kalkkikivihiukkasen välille muodostunut CSH-sidos.



12

12
TEM-kuva heterogeenisessä nukleaatiossa muodostuneesta varhaisvaiheen rakenteesta noin kolmen tunnin iässä. Kuvaustekniikka muuttaa kohteen läpinäkyväksi. Interferenssikuvioit ovat muodostuneet todennäköisesti nuklidin kerrosrakenteesta. Kuvaan on liitetty piirros nuklidista.



13



14 Aalto-yliopiston TEM (JEOL Atomic resolution microscopes, 2-Cs correctors). Laitteen korkeus on noin 5 m.

Korkealujuuksissa betoneissa on runsaasti ytimiä ja erittäin lujissa massoissa, joiden lujuus ylittää jopa 200 - 300 MPa, ytimet ovat lähes kiinni toisissaan. Reagoimattomat sementtihiukkaset ovat korkealujuuksissa materiaalia ja niiden välille muodostuvat liitokset mahdollistavat rakenteen, jonka lujuus on yhtä korkea kuin luonnonkivien.

Kalsiumhydroksidi on suhteellisen sileä ja suuri kiteinen ja se muodostuu suurimpiin tiloihin sementtihiukkasten väleihin tai lähelle kiviaineksen rajapintaa, jossa huokostilaa on yleensä eniten. Kalsiumhydroksidi saadaan reagoimaan edelleen ja tuottamaan lujuuden kannalta tehokkaampaa CSH:a lisäämällä massaan piipitoisia reaktiivisia seosaineita kuten silikaa, lentotuhkaa tai masuunikuonaa.

HIILIDIOKSIPÄÄSTÖJEN VÄHENNYSKEINOJA ETSITÄÄN

Sementin valmistus tuottaa ilmakehään hiilidioksidia. Sen osuus globaaleista päästöistä on 5 -10 % lähteestä riippuen. Usein käytetty arvio on noin 6 %. Suuret päästöt tarkoittavat myös, että sementin valmistuksessa saavutetut päästövähennykset ovat merkittäviä.

Tällä hetkellä on meneillään useita kehityssuuntia, joiden tavoitteena on vähentää hiilidioksidipäästöjä. Näistä pisimmällä ovat fossiilisia polttoaineita korvaavien polttoaineiden ja klinkkeriä korvaavien seosaineiden käyttö. Masuunikuonan käyttö sideaineena on myös jo tuttua tekniikkaa. Näiden rinnalle etsitään uusia keinoja, jopa täysin uudenlaisia sideaineita suunnitellaan, tosin näiden osalta läpimurtoja ei ole odotettavissa lähitulevaisuudessa.

VTT:N, ÅBO AKADEMIN JA AALTO YLIOPISTON TUTKIMUS

VTT:llä on yhteistyössä Åbo Akademin ja Aalto Yliopiston kanssa käynnissä tutkimushanke, jossa tutkitaan erittäin hienojakoisten mineraalihiukkasten ja CSH:n välisen liitoksen parantamista. Mineraalihiukkasten etu on niiden tuotannon alhaiset hiilidioksidipäästöt sementtiin verrattuna. Tavoitteena on kehittää rakenne, jossa mineraalihiukkaset lujittavat materiaalia, kuten sementtihiukkasten reagoimattomat ytimet, jolloin saadaan korkeampi lujuus "laihemmillä" massoilla. Toinen tutkimuskohde projektissa on reaktion alkuvaiheen nopeuden säätäminen. Molempien tavoitteiden osalta keskeistä on "äitinuklidien" määrän ja sijoittumisen säätämi-



nen rakenteen kannalta edullisella tavalla. Tavoitteena ei ole kehittää uutta sideainetta vaan tehostaa portlandsementin reaktiota ja parantaa siitä muodostuvaa rakennetta.

Samassa projektissa on tutkittu myös edellytyksiä titaaniin perustuvien fotoaktiivisten betonipintojen toimivuudelle selvittämällä titaaniinpartikkeleiden sijaintia rakenteessa. Hankkeen rahoittajat ovat *TEKES, VTT, Cementa AB, Nordkalk Oy Ab ja Tikkurila Oyj*.

KUVAT:

Dr Ilya Anoshkin, TKK Aalto-yliopisto
Richard D. Fisher
Harald A. Jahn
Dr Hua Jiang, TKK Aalto-yliopisto
Prof. Esko Kauppinen, TKK Aalto-yliopisto
Dr Albert Nasbulin, TKK Aalto-yliopisto
Larissa Nasbulina, TKK Aalto-yliopisto
TkT Kari Kolari, VTT
TkT Anna Kronlöf, VTT
Tapio Vehmas, VTT

CONCRETE IS A NANOSTRUCTURED MATERIAL

In the 20th century, optical microscopy based on visible light made structures in micrometric size range a reality. It revolutionised our perception of living organisms, bacteria, viruses and tissues. The same applies also to our understanding of inorganic materials, including concrete.

Today optical microscopy is used routinely to inspect concrete for e.g. correct protective pore ratio or stress-induced cracking. The micro and macro aspects of concrete are understood to be mutually linked, with the microstructure offering a tool for the assessment of macroscopic properties such as durability and shrinkage.

15

Santiago Calatravan suunnitteleman Lissabonin rautatieaseman teräsbetonirakenteet. Paikallavaletut betonirakenteet ovat puhdasvalupintaisia, joissa on impregnointisuojakäsittely.

16

Meksikossa sijaitsevassa Crystal Cave-luolastossa on luonnonmuokkaamia, läpikuultavia palkinomaisia jättiläiskiteitä, joiden pituus on noin 11 metriä.



16



17

17

Sementin valmistukseen käytettävästä energiasta tuotetaan noin 40 % pakkausteollisuuden jätteellä korvaamaan fossiilisia polttoaineita.