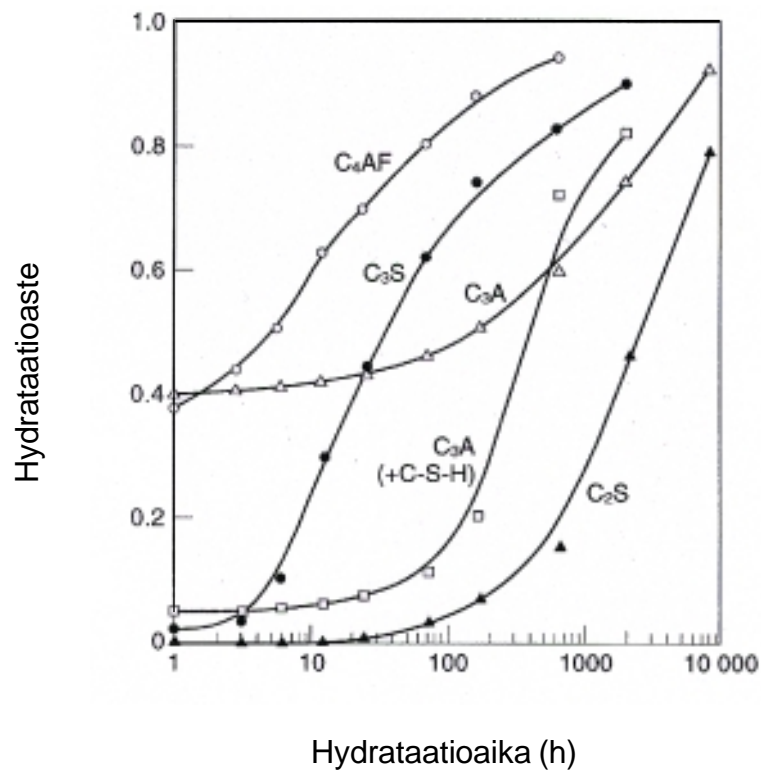


Heli Virola & Paula Raivio

# Portlandsementin hydrataatio



# Portlandsementin hydrataatio

Heli Virola

Espoon–Vantaan teknillinen ammattikorkeakoulu (EVTEK)

Paula Raivio

VTT Rakennustekniikka



ISBN 951-38-5762-X (nid.)  
ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 951-38-5763-8 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)  
ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)

Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 2000

#### JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT  
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT  
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland  
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Rakennustekniikka, Rakennusmateriaalit ja -tuotteet sekä puutekniikka, Kemistintie 3, PL 1805, 02044 VTT  
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 7004

VTT Byggnadsteknik, Byggnadsmaterial och -produkter, träteknik, Kemistvägen 3, PB 1805, 02044 VTT  
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 7004

VTT Building Technology, Building Materials and Products,  
Wood Technology, Kemistintie 3, P.O.Box 1805, FIN-02044 VTT, Finland  
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 7004

Toimitus Kerttu Tirronen

Otamedia Oy, Espoo 2000

Viirola, Heli & Raivio, Paula. Portlandsementin hydrataatio [Hydration of Portland cement]. Espoo 2000, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 2041. 61 s.

**Avainsanat** Portland cement, hydration, cement paste, clinker, composition, reactions, microstructure, morphology, properties, Finland

## Tiivistelmä

Tämä tutkimus käsittelee portlandsementin hydrataatiota. Sementin hydrataatiolla tarkoitetaan sementin reagointia veden kanssa, mikä johtaa kemiallisiin ja fysikaalisiin muutoksiin sementin ja veden seoksessa.

Portlandsementti on hydraulinen sideaine. Veteen sekoitettaessa se muodostaa sementtipastan, joka sitoutuu ja kovettuu ja säilyttää lujuutensa ja stabiilisuutensa myös vedessä. Portlandsementti on käytetyin sementti. Se koostuu pääasiassa jauhetusta portlandklinkkeristä, johon on lisätty kipsiä sementin sitoutumisajan säätämiseksi. Sementtiin voidaan lisätä myös seosaineita.

Portlandsementin hydrataatio koostuu sarjasta kemiallisia reaktioita, jotka voivat tapahtua sekä samanaikaisesti että peräkkäin. Reaktiot ovat myös toisistaan riippuvaisia. Tämän tutkimuksen kirjallisuusosa keskittyy portlandsementin pääklinkkerikomponenttien hydrataatioreaktioihin sekä -mekanismeihin. Lisäksi selvitetään hydrataatiossa muodostuvien reaktiotuotteiden koostumusta, rakennetta ja morfologiaa.

Sementin hydrataatioreaktiot ja niissä muodostuvien yhdisteiden koostumus, rakenne ja morfologia vaikuttavat kovettuneen sementtipastan mikrorakenteeseen ja täten kovettuneen sementtipastan ja betonin ominaisuuksiin. Tämän vuoksi hydrataatioreaktioiden tunteminen ja hallitseminen on oleellista sementin ja betonin ominaisuuksia kehitettäessä.

Kirjallisuusosa antaa teoriapohjaa kokeellisille tutkimuksille, joiden tarkoituksena on betonin ominaisuuksien parantaminen ja optimointi eri käyttösovelluksia varten.

Tutkimuksen kokeellisessa osassa selvitettiin kahden suomalaisen sementtitehtaan valmistamien portlandsementtien hydrataatio-ominaisuuksia. Tutkimusta varten valittiin Mega-tyypin (CEM I) portlandsementti. Kokeiden perusteella Suomessa tuotettujen kahden normaalin ja yhden sulfaatinkestävän portlandsementin hydrataatio-ominaisuuksissa ei ole merkittävää eroa.

Viirola, Heli & Raivio, Paula. Portlandsementin hydrataatio [Hydration of Portland cement]. Espoo 2000, Technical Research Centre of Finland, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes. 61 p.

**Keywords** Portland cement, hydration, cement paste, clinker, composition, reactions, microstructure, morphology, properties, Finland

## Abstract

This study deals with hydration of Portland cement. Hydration of cement consists of reactions of cement with water which lead to chemical and physical changes in the mixture of cement and water.

Portland cement is a hydraulic binder. When mixed with water, it forms a cement paste, which sets and hardens maintaining its strength and stability also in water. Portland cement is the most used cement type. It consists mainly of ground Portland clinker with some gypsum to adjust the setting time. Also, blend components may be added.

Hydration of Portland cement involves a series of chemical reactions which may occur both simultaneously and successively. The reactions are also dependent on each other. The literature part of this study focuses on the hydration reactions and the mechanisms of the main clinker components of Portland cement. In addition, the composition, structure and morphology of the reaction products formed during hydration are discussed.

The hydration reactions of cement and the composition, structure and morphology of the reaction products formed during hydration effect the microstructure of the hardened cement paste and consequently the properties of concrete. For these reasons, it is essential to understand the hydration reactions, which enables their control while developing the properties of cement and concrete.

The literature part of this study gives theoretical background to experimental studies that strive to improve and optimise the properties of concrete for different applications.

In the experimental part the characteristic hydration properties of the Finnish Portland cements from two factories were studied. Portland cement of the type CEM I was chosen for the study. On the basis of the experiments there was no significant difference in the hydration properties of the two normal and one sulphate resistant Portland cements produced in Finland.

# Alkusanat

Tämän tutkimuksen aineisto on koottu kahdesta erillisestä projektista, jotka toteutettiin VTT Rakennustekniikassa.

Portlandsementin hydrataatiota käsittelevän kirjallisuusosan on kirjoittanut tekn.lis. Heli Virola. Työ on tehty vuosina 1997–1998 Materiaali- ja rakennetutkimuksen tutkimusohjelman (MATRA) projektissa Dendriittinen jähmettymisprosessi. Projektin päällikkönä toimi dosentti Lasse Makkonen ja sen rahoittivat Suomen Akatemia, Teknologian kehittämiskeskus (Tekes) ja VTT Rakennustekniikka.

Kokeellisen osan suomalaisista sementeistä on kirjoittanut fil.kand. Paula Raivio. Aineisto perustuu projektiin Sementin varhaiset hydrataatioreaktiot, joka toteutettiin vuosina 1996–1998. Projektin rahoittivat Finnsementti Oy, Tekes ja VTT Rakennustekniikka.

# Sisällysluettelo

Tiivistelmä .....	3
Abstract .....	4
Alkusanat .....	5
1 Johdanto .....	8
2 Portlandsementin hydrataatio .....	10
2.1 Portlandsementin valmistus ja koostumus .....	10
2.2 Klinkkerimineraalien hydrataatioreaktiot .....	11
2.2.1 Kalsiumsilikaattifaasien hydrataatio .....	12
2.2.1.1 Trikalsiumsilikaatin (C <sub>3</sub> S) hydrataatio .....	12
2.2.1.1.1 Hydrataation eri vaiheet .....	12
2.2.1.1.2 Hydrataatiomekanismi .....	16
2.2.1.1.3 C-S-H-faasin koostumus, rakenne ja morfologia .....	20
2.2.1.2 Dikalsiumsilikaatin (C <sub>2</sub> S) hydrataatio .....	22
2.2.2 Aluminaatti- ja ferriittifaasien hydrataatio .....	23
2.2.2.1 Trikalsiumaluminaatin (C <sub>3</sub> A) hydrataatio .....	24
2.2.2.2 Tetrakalsiumaluminaattiferriitin (C <sub>4</sub> AF) hydrataatio .....	26
2.3 Portlandsementin hydrataatio .....	27
2.3.1 Hydrataation eri vaiheet .....	27
2.3.2 Mikrorakenteen muodostuminen .....	33
2.3.3 Sementtipastan sitoutuminen .....	36
2.3.4 Hydratoituneen sementtipastan koostumus .....	37
3 Suomessa tuotettujen sementtien hydrataatio-ominaisuuksista .....	41
3.1 Sementtiklinkkerit .....	41
3.1.1 Klinkkerin raaka-aineet ja pääkomponentit .....	41
3.1.2 Klinkkerin valmistusprosessi .....	42
3.1.3 Näytteenotto .....	43
3.1.4 Uunisyötteen terminen käyttäytyminen .....	44
3.1.5 Klinkkerin kemiallinen koostumus .....	45
3.1.6 Klinkkerin mineraalikoostumus .....	46

3.2	Sementit .....	47
3.2.1	Sementtien koostumus .....	47
3.2.2	Hienous ja ominaispinta-ala.....	48
3.2.3	Lujuudet ja sitoutumisajat.....	49
3.3	Sementtipastat.....	50
3.3.1	Valut.....	50
3.3.2	Sementtipastojen lämmöntuotto.....	50
3.3.3	Hydrataatioaste.....	51
4	Yhteenveto .....	53
	Lähdeluettelo.....	55



# 1 Johdanto

Sementin hydrataatiolla tarkoitetaan sementin reagoitua veden kanssa, mikä johtaa sekä kemiallisiin että fysikaalisiin muutoksiin sementin ja veden seoksessa, etenkin sitoutumiseen ja kovettumiseen.

Portlandsementti on hydraulinen sideaine. Se muodostaa veteen sekoitettaessa sementtipastan, joka sitoutuu ja kovettuu ja säilyttää lujuutensa ja stabiilisuutensa myös vedessä. Portlandsementti on käytetyin sementti. Se koostuu pääosin jauhetusta portlandklinkkeristä, johon on lisätty kalsiumsulfaattia sementin sitoutumisajan säätämiseksi. Sementtiin voidaan lisätä pieniä määriä seosaineita. Portlandklinkkeri koostuu neljästä pääfaasista, jotka ovat aliitti (trikalsiumsilikaatti  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , lyhenne  $\text{C}_3\text{S}$ ), beliitti (dikalsiumsilikaatti  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , lyhenne  $\text{C}_2\text{S}$ ), aluminaatti (trikalsiumaluminaatti  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , lyhenne  $\text{C}_3\text{A}$ ) ja ferriitti (tetrakalsiumaluminaattiferriitti,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lyhenne  $\text{C}_4\text{AF}$ ).

Portlandsementin hydrataatio koostuu sarjasta kemiallisia reaktioita, jotka voivat tapahtua sekä samanaikaisesti että peräkkäin. Reaktiot ovat riippuvaisia toisistaan. Hydrataatio alkaa spontaanisti sementin ja veden joutuessa kosketuksiin toistensa kanssa, ja siinä kehittyy lämpöä. Huomattava osa sementistä reagoi jo ensimmäisten kuukausien aikana, mutta hydrataatio voi jatkua vuosia, mikäli siinä kuluu vettä on jäljellä. Hydrataatioon ja sen kinetiikkaan vaikuttavat erilaiset tekijät, joista tärkeimpiä ovat sementin koostumus sekä yksittäisten klinkkerifaasien reaktiivisuus, sementin hienous (erityisesti partikkelikokojakauma ja ominaispinta-ala), vesi-sementtisuhde, käytetyt seos- ja lisäaineet sekä jälkihoitolämpötila.

Veden ja sementin suhde seoksessa vaikuttaa muodostuneen pastan reologiaan, hydrataation etenemiseen sekä hydratoituneen materiaalin ominaisuuksiin. Alussa muodostunut sementtipasta (tuore sementtipasta eli sementtiliima) on plastista. Hydrataation edetessä pasta sitoutuu ja kovettuu, minkä seurauksena muodostuu veteen liukenematonta materiaalia (kovettunut sementtipasta, sementtikivi). Sitoutumisella, joka tapahtuu yleensä muutaman tunnin kuluessa, tarkoitetaan pastan plastisuuden pienenemistä ja pastan muuttumista kiinteäksi materiaaliksi. Kovettumisella tarkoitetaan sitoutumista seuraavaa lujuuden kehitystä. Lujittumisreaktiot jatkuvat käytännössä niin kauan kuin hydrataatio jatkuu.

Sementti voi hydratoitua osittain kosteassa ilmassa, mutta täydellinen hydrataatio edellyttää sementin sekoittumista riittävän vesimäärän kanssa. Teoreettisesti täydelliseen hydrataatioon riittää vesimäärä, joka on noin 25 % sementin painosta. Lisäksi vettä sitoutuu fysikaalisesti ns. geelihuokosiin noin 15 % sementin painosta, joten täydellisen hydrataation edellyttämä todellinen vesimäärä on 35–45 % sementin painosta.

Kovettunut sementtipasta koostuu hydrataatiotuotteista, jäljellä olevasta hydratoitumattomasta materiaalista, vedestä sekä huokosista. Kovettuneen pastan lujuus aiheutuu hydrattifaasien, pääasiassa kalsiumsilikaattihydraattien, muodostamasta jatkuvasta kolmiulotteisesta verkosta. Sen sijaan pastassa esiintyvät huokokset heikentävät sen lujuutta. Huokoskokojakaumalla on oleellista merkitystä lujuuden kannalta.

Rakennustarkoituksiin käytetään betonia. Se on komposiittimateriaali, joka koostuu kovettuneesta sementtipastasta ja runkoaineesta. Runkoaine on tavallisesti joko luonnon muokkaamaa tai murskattua kiviainesta, jonka tehtävänä on toimia täyteaineena ja aikaansaada betonille haluttuja ominaisuuksia. Betonin lujuus riippuu ensisijaisesti kovettuneen sementtipastan lujuudesta, runkoaineen tilavuusosuudesta sekä runkoaineen ja sementtipastan välisestä tartunnasta. Yleisen käsityksen mukaan sementtipastan ja runkoaineen välinen vuorovaikutus on vähäistä. Siksi tämän tutkimuksen kirjallisuusosa käsittelee vain sementtiä ja sen hydrataatiota.

Sementin hydrataatiota on käsitelty laajasti kirjallisuudessa. Tässä kirjallisuusosassa hydrataatiota tarkastellaan lähinnä kemialliselta kannalta ja tavoitteena on antaa yleiskuva hydrataation vaiheittaisesta etenemisestä ja siihen liittyvistä reaktioista. Näiden tunteminen on tärkeä edellytys sementin ja betonin ominaisuuksien ymmärtämiselle ja kehittämiseksi. Vaikuttamalla hydrataatioreaktioihin ja täten muodostuviin reaktiotuotteisiin ja niiden muodostamaan mikrorakenteeseen voidaan betonin ominaisuuksia parantaa ja optimoida eri käyttötarkoituksia varten.

Kirjallisuusosan luvussa 2.1 käsitellään ensin lyhyesti portlandsementin valmistusta ja koostumusta. Luvussa 2.2 käsitellään sementin sisältämien pääklinkkerikomponenttien erillisiä hydrataatioreaktioita sekä niille esitettyjä reaktiomekanismeja. Luku 2.3 keskittyy sementin hydrataation eri vaiheisiin ja sementtipastan mikrorakenteen kehittymiseen sekä hydratoituneen sementtipastan koostumukseen.

Kokeellisessa osassa on tarkasteltu suomalaisten sementtien valmistusta ja kahden Suomessa olevan tehtaan tuottamien sementtien ominaisuuksia. Pääasiassa Finnsementti Oy:n tehtailla sekä Paraisilla että Lappeenrannassa tuotetaan sementtejä, jotka on valmistettu normaalista portlandklinkkeristä. Lappeenrannan tehtaalla tuotetaan myös sulfaatinkestävää klinkkeristä valmistettua sementtiä, joka on mukana luvun 3 tarkastelussa.

## 2 Portlandsementin hydrataatio

Tämä kirjallisuustutkimus käsittelee portlandsementin hydrataatiota. Tutkimuksessa keskitytään portlandsementin sisältämien pääklinkkerikomponenttien kemiallisiin reaktioihin sekä esitettyihin hydrataatiomekanismeihin. Lisäksi selvitetään hydrataatiossa muodostuvien reaktiotuotteiden koostumusta, rakennetta ja morfologiaa.

### 2.1 Portlandsementin valmistus ja koostumus

Portlandsementit valmistetaan hienoksi jauhetusta portlandsementtiklinkkeristä, johon lisätään kalsiumsulfaattia (yleensä kipsinä,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sementin sitoutumisajan säätämiseksi. Sementteihin voidaan lisätä myös rajoitettuja määriä seosaineita (esim. granulitua masuunikuonaa tai kalkkikiveä tai molempia). Sementtien ominaisuuksia säädetään klinkkerin koostumuksella, jauhatushienoudella sekä seosaineiden suhteilla. /1–4/

Suomessa valmistettavan sementtiklinkkerin pääraaka-aine on kalkkikivi, joka koostuu pääasiassa kalsiumkarbonaatista ( $\text{CaCO}_3$ ). Kalkkivilouhoksen sivukivistä ja muun teollisuuden sivutuotteista saadaan sementin valmistuksessa tarvittavia muita komponentteja kuten piidioksidia ( $\text{SiO}_2$ ), alumiinioksidia ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ja rautaoksidia ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Murskauksen ja jauhatuksen jälkeen raaka-aineet poltetaan kiertouunissa, jossa kalsium-, pii-, alumiini- ja rautayhdisteet reagoivat kalsiumyhdisteiksi ja sintraantuvat sementtiklinkkeriksi, kun materiaalin lämpötila nousee n.  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ :een. Uuniin syötettävän raaka-aineseoksen mineraalikoostumusta säädetään halutun klinkkerikoostumuksen aikaansaamiseksi. Uunin loppupäässä sementtiklinkkeri jäädytetään nopeasti, jolloin saatu tuote muistuttaa soraa. /3/

Portlandsementtiklinkkerin kemiallinen koostumus on tyypillisesti luokkaa 67 %  $\text{CaO}$ , 22 %  $\text{SiO}_2$ , 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ja 3 % muita komponentteja. Klinkkeri koostuu neljästä pääfaasista, jotka ovat aliitti, beliitti, aluminaatti ja ferriitti. Muita faaseja, kuten natrium- ja kaliumyhdisteitä, kalsiumoksidia ja magnesiumoksidia esiintyy yleensä vähäisinä määrinä. /4/

Sementtikemiassa vallitsevan perinteisen käytännön mukaan kemialliset kaavat esitetään usein oksideiksi laskettuina. Täten esimerkiksi trikalsiumsilikaatti  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  esitetään muodossa  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Tavallisimpien oksidien kemialliset kaavat esitetään yleensä yksikirjaimisiksi lyhennettyinä. Tyypillisiä käytettyjä lyhenteitä ovat C =  $\text{CaO}$ , S =  $\text{SiO}_2$ , A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , F =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , H =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\bar{\text{S}}$  =  $\text{SO}_3$  ja CH =  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Sementin yhdisteiden reaktiivisuuteen vaikuttaa muiden tekijöiden, kuten partikkelikoon ja hydrataatiolämpötilan, ohella yhdisteiden kiderakenne. Koska klinkkerimineraalit muodostuvat korkeassa lämpötilassa epäpuhtausatomien (mm. natrium, kalium, magnesium ja rikki) läsnäollessa, muodostuneet kiderakenteet poikkeavat oleellisesti ideaalisista rakenteista. Tämä aiheuttaa rakenteiden epästabiilisuutta ja yhdisteiden reaktiivisuutta veden kanssa. /1, 2, 4/

Pääfaaseista tärkein on aliitti, jonka osuus on 50–70%. Aliittifaasi reagoi suhteellisen nopeasti veden kanssa ja vaikuttaa oleellisesti sementin sitoutumiseen ja kovettumiseen

ja siten lujuuden kehittymiseen. Aliitti on epäpuhdasta trikalsiumsilikaattia ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , lyhenne  $\text{C}_3\text{S}$ ), jonka koostumukseen ja kiderakenteeseen vaikuttavat kidehilaissa olevat vieraat ionit.  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ - ja  $\text{Fe}^{3+}$ -ionit voivat korvata  $\text{Ca}^{2+}$ -ioneja ja  $\text{Al}^{3+}$ -,  $\text{P}^{5+}$ - ja  $\text{S}^{6+}$ -ionit  $\text{Si}^{4+}$ -ioneja. Puhdas trikalsiumsilikaatti on kidemuodoltaan trikliininen. Sen sijaan klinkkerin valmistuksen yhteydessä muodostuva rakenne on yleensä monokliininen ja sisältää yleensä 3–4 % korvaavia oksideja. /4/

Beliittifaasin osuus normaaleissa portlandsementtiklinkkereissä on 15–30 %. Beliitti on koostumukseltaan epäpuhdasta dikalsiumsilikaattia ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , lyhenne  $\text{C}_2\text{S}$ ), joka reagoi hitaasti veden kanssa ja vastaa sementin myöhemmästä lujuuden kehityksestä. Rakenteessa olevien korvaavien oksidien, joista tärkeimmät ovat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ja  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , osuus on tyypillisesti 4–6 %. Dikalsiumsilikaatin neljästä polymorfisesta muodosta beliitti esiintyy yleensä joko kokonaan tai pääosin  $\beta$ -polymorfina. /4/

Aluminaattifaasin osuus useimmissa portlandsementtiklinkkereissä on 5–10 % /4/. Se reagoi nopeasti veden kanssa ja aiheuttaa pastan nopean sitoutumisen, mikäli seos ei sisällä riittävästi kalsiumsulfaattia. Aluminaattiyhdisteet eivät vaikuta merkittävästi lujuuteen, mutta ne ovat välttämättömiä sementin varhaisreaktioiden ja klinkkerin polton kannalta /3/. Aluminaatti on epäpuhdasta trikalsiumaluminaattia ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , lyhenne  $\text{C}_3\text{A}$ ), jonka rakenteessa olevat vieraat ionit (mm.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) vaikuttavat etenkin sen koostumukseen, joskus myös kiderakenteeseen. Klinkkerissä esiintyvä aluminaatti voi esiintyä kuutiollisena tai rombisena muotona tai molempina muotoina. Kuutiollisessa muodossa korvaavien oksidien osuus on yleensä noin 13 %, rombisessa muodossa niiden osuus voi nousta 20 %:iin /4/.

Ferriittifaasin osuus normaaleissa portlandsementtiklinkkereissä on 5–15 %. Monissa klinkkereissä se esiintyy kiinteästi aluminaattifaasiin sekoittuneena. Ferriittifaasin reaktio veden kanssa on yleensä nopea hydrataation alkuvaiheessa ja hidas myöhemmässä vaiheessa. Ferriitti on epäpuhdasta tetrakalsiumaluminaattiferriittiä ( $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lyhenne  $\text{C}_4\text{AF}$ ), jonka koostumukseen vaikuttavat Al/Fe-suhde sekä rakenteessa olevat vieraat ionit (mm.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ). Korvaavien oksidien osuus on yleensä 10 %. /4/

## 2.2 Klinkkerimineraalien hydrataatioreaktiot

Portlandsementin hydrataatio on monimutkainen prosessi, koska portlandsementti koostuu useista veden kanssa reagoivista yhdisteistä. Hydrataatio käsittää useita sekä samanaikaisia että toisiaan seuraavia reaktioita, jotka ovat myös toisistaan riippuvaisia. Tämän vuoksi hydrataatiokemiaa on pääasiassa selvitetty tutkimalla yksittäisten klinkkerifaasien reaktioita. Lähestymistapa on perusteltu, mutta tulosten soveltaminen sementin hydrataatioon edellyttää eri komponenttien yhteisvaikutuksen arvioimista. Tutkimustuloksia verrattaessa on otettava huomioon, että lähtöaineiden reaktiivisuuksissa on eroja, jotka aiheutuvat mm. eri valmistusmenetelmistä. Myös erilaiset koeolosuhteet tai koejärjestelyt vaikuttavat tuloksiin.

## 2.2.1 Kalsiumsilikaattifaasien hydrataatio

Reagoidessaan veden kanssa trikalsiumsilikaatti ( $C_3S$ ) sitoutuu ja kovettuu kuten tyypillinen portlandsementti (edellytyksenä sama partikkelikokojakauma ja vesi-kiinteäainesuhde). Noin 70 %  $C_3S$ :sta reagoi tyypillisesti 28 vrk:n kuluessa ja käytännöllisesti katsoen kaikki ensimmäisen vuoden aikana. Reaktiotuotteina muodostuu kalsiumsilikaattihydraattia (C-S-H) ja kalsiumhydroksidia. Dikalsiumsilikaatti ( $\beta$ - $C_2S$ ) reagoi samaan tapaan kuin  $C_3S$ , mutta reaktio on hitaampi ja reaktiossa muodostuu suhteessa enemmän kalsiumsilikaattihydraattia ja vähemmän kalsiumhydroksidia. Noin 30 %  $\beta$ - $C_2S$ :sta reagoi 28 vrk:n kuluessa ja n. 90 % ensimmäisen vuoden aikana. /4/

$C_3S$ :n ja  $\beta$ - $C_2S$ :n hydratoituessa puristuslujuuden kehittyminen etenee melko rinnakkain kemiallisten reaktioiden kanssa ja yhden vuoden lujuusarvot vastaavat portlandsementin lujuusarvoja (edellytyksenä sama vesi-kiinteäainesuhde ja samat jälkihoito-olosuhteet). Seuraavissa kappaleissa (2.2.1.1–2.2.1.2) käsitellään normaalilämpötilassa (15–25 °C) tapahtuvia  $C_3S$ :n ja  $\beta$ - $C_2S$ :n hydrataatioreaktioita. Useat  $C_3S$ - ja  $\beta$ - $C_2S$ -pastoilla saadut tulokset pätevät myös sementtipastoille. /4/

### 2.2.1.1 Trikalsiumsilikaatin ( $C_3S$ ) hydrataatio

Trikalsiumsilikaatin hydrataatiota pidetään sementtikemian kannalta tärkeimpänä, sillä aliitti (epäpuhdas  $C_3S$ ) on portlandsementin tärkein komponentti, joka oleellisesti vaikuttaa portlandsementtipastan normaaliin sitoutumiseen ja erityisesti varhaislujuuden kehittymiseen. Tämän vuoksi  $C_3S$ :n hydrataatiota on tutkittu laajasti, mutta reaktion monimutkaisuuden vuoksi sitä ei ole pystytty täydellisesti selvittämään. /1/

Trikalsiumsilikaatin hydrataatiota voidaan kuvata seuraavalla reaktioyhtälöllä /2/:



Tämä reaktio ei kuvaa tarkasti reaktion stoikiometriaa, sillä muodostuvan kalsiumsilikaattihydraattifaasin koostumus vaihtelee. Faasi on amorfista tai lähes amorfista ( $CaO/SiO_2$ -moolisuhde < 3,0) ja sitä nimitetään C-S-H-faasiksi. Faasi muistuttaa ominaisuuksiltaan jäykkää geeliä. Toisena reaktiotuotteena muodostuu kiteistä heksagonaalista kalsiumhydroksidia. /1/

#### 2.2.1.1.1 Hydrataation eri vaiheet

Trikalsiumsilikaatin hydrataation etenemistä on selvitetty mittaamalla reagoimattoman  $C_3S$ :n, haihtumattoman veden tai muodostuneen  $Ca(OH)_2$ :n määrää ajan funktiona. Reagointia on seurattu myös mittaamalla lämmöntuoton nopeutta hydrataation alkuvaiheessa tai analysoimalla nestefaasin koostumusta ajan funktiona /4/. Tyypillinen hydrataatiokäyrä, joka esittää reagoineen  $C_3S$ :n osuuden (f) ajan funktiona pastassa ( $C_3S$ :n ominaispinta-ala n. 300–500 m<sup>2</sup>/kg (Blaine), vesi-sementtisuhde n. 0,5) on esitetty kuvassa 1 /6/.

Kuvassa 2 /5/ on esitetty hydrataation lämmöntuoton nopeutta ajan funktiona kuvaava idealisoitu kalorimetrikäyrä, sekä  $\text{Ca}^{2+}$ -ionien konsentraation muutos nestefaasissa ja hydrataatiotuotteiden muodostuminen ajan funktiona.

Kuvien 1 ja 2(A) perusteella hydrataatiossa on erotettavissa 4–5 erillistä vaihetta, jotka on esitetty yhteenvetona taulukossa 1 /5/. Hydrataation eri vaiheita voidaan kuvata seuraavasti /1, 4, 5, 7/:

*Vaihe 1: Alkuvaihe (alkureaktio)*

$\text{C}_3\text{S}$  reagoi välittömästi joutuessaan kosketuksiin veden kanssa. Hydrataatioreaktio on nopea ja voimakkaan eksoterminen mutta lyhytkestoinen (tyypillisesti muutamia minutteja). Tämän vaiheen aikana reagoivan  $\text{C}_3\text{S}$ :n osuus on yleensä  $< 1 \%$ .

*Vaihe 2: Lepovaihe*

Alkureaktiota seuraa vaihe, jonka aikana reaktionopeus ja lämmöntuoton nopeus ovat pieniä. Vaihe kestää tavallisesti muutamia tunteja. Lepovaiheen loppuun mennessä reagoineen materiaalin osuus on enimmillään muutamia prosentteja.

*Vaihe 3: Kiihtyvä vaihe (pääreaktio)*

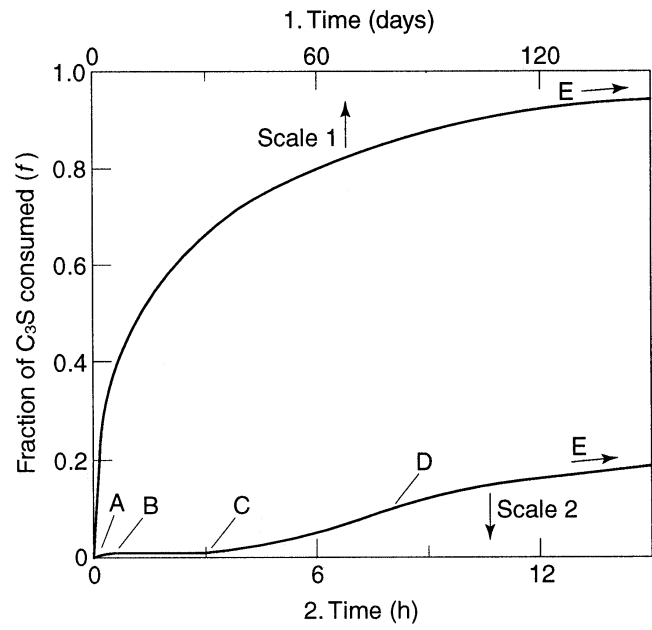
Muutamien tuntien kuluttua hydrataation alusta reaktionopeus kasvaa äkillisesti ja saavuttaa maksimiarvon 5–10 tunnin kuluttua. Lämmöntuoton nopeus kasvaa merkittävästi. Kiihtyvän vaiheen aikana muodostuu ensimmäisiä pysyviä hydrataatiotuotteita ja pasta sitoutuu.

*Vaihe 4: Hidastuva vaihe*

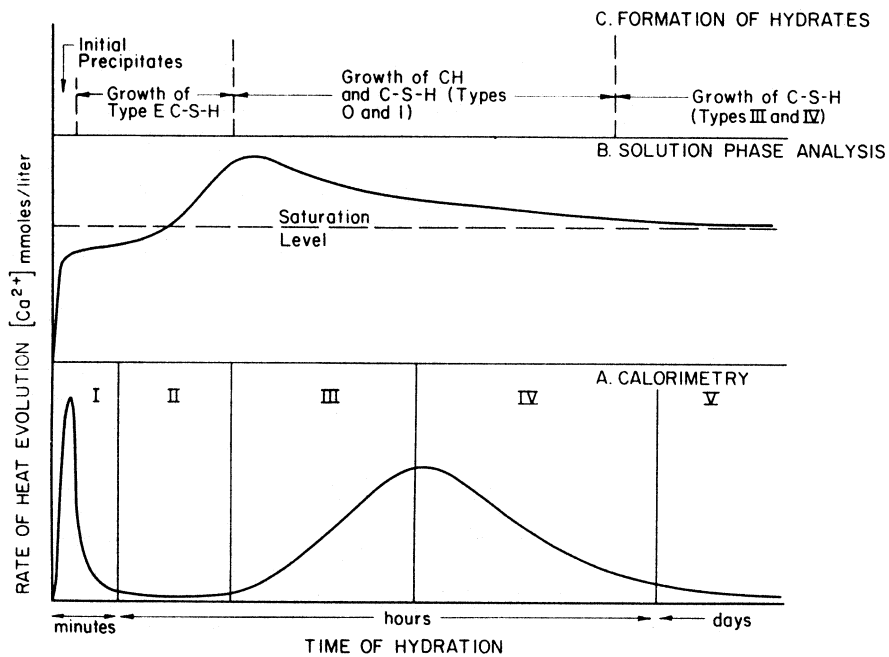
Reaktionopeuden saavutettua maksimiarvonsa vaiheen 3 lopussa hydrataationopeus alkaa jälleen laskea.

*Vaihe 5: Loppuvaihe*

Reaktionopeus laskee entisestään  $\text{C}_3\text{S}$ :n kuluessa vähitellen loppuun. Täydellinen hydrataatio voi viedä kymmeniä vuosia, kun käytetty  $\text{C}_3\text{S}$  on jauhettu normaalisementin hienouteen.



Kuva 1. Trikaliumsilikaatin (C<sub>3</sub>S) hydrataation eteneminen pastassa. A–B: alkuvaihe; B–C: lepovaihe; C–D: kiihtyvä vaihe; D–E: hidastuva vaihe. /6/



Kuva 2. Kaaviokuva C<sub>3</sub>S – vesiseoksessa (vesi-kiinteäainesuhde < 1,0) tapahtuvista muutoksista ajan funktiona. A: kalorimetrikäyrä (isoterminen kalorimetria); B: neste-faasianalyysi; C: hydraattien muodostuminen. /5/

Taulukko 1. Trikalsiumsilikaatin hydrataation eri vaiheet. /5/

Ajanjakso	Reaktiovaihe	Kemiallinen prosessi	Kineettinen käyttäytyminen
Varhaisvaihe	I Alkuvaihe	Hydrolyysi; ionien liukenemista	Nopea Kemiallinen kontrolli
	II Lepovaihe	Jatkuva liukeneminen; C-S-H:n muodostumista	Hidas Nukleaatio tai diffuusiokontrolli
Keskivaihe	III Kiihtyvä vaihe	Ensimmäisten pysyvien hydrataatiotuotteiden muodostuminen;	Nopea Kemiallinen kontrolli
	IV Hidastuva vaihe	Hydrataatiotuotteiden kasvun jatkuminen; mikrorakenteen muodostumista	Kohtalainen Kemiallinen ja diffuusiokontrolli
Myöhäisvaihe	V Loppuvaihe	Mikrorakenteen asteittainen tihentyminen	Hyvin hidas Diffuusiokontrolli

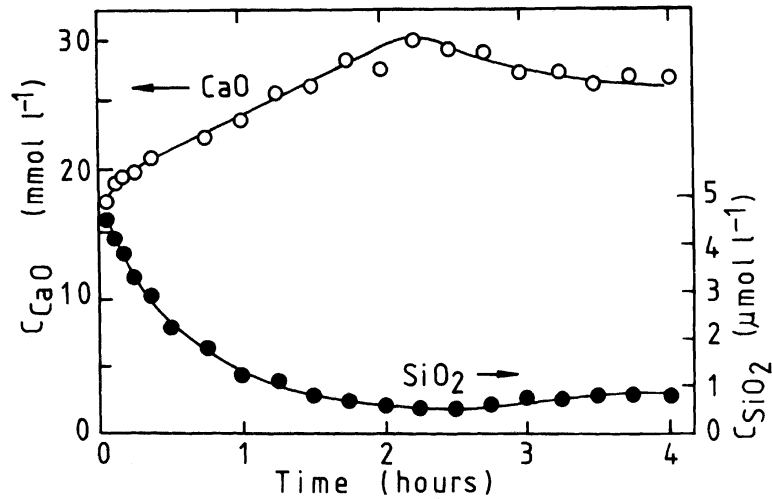
$C_3S$ :n reaktiivisuus riippuu useista tekijöistä, mm. valmistusmenetelmästä ja jauhatuksesta. Ominaispinta-alan pienehköt vaihtelut eivät vaikuta merkittävästi lepovaiheen keston. Sen sijaan materiaalin hienouden kasvu nostaa reaktionopeutta kiihtyvässä vaiheessa. Seoksen nestefaasiin lisätyt kemialliset yhdisteet voivat vaikuttaa hydrataatiokinetiikkaan. Kloridit (esimerkiksi  $CaCl_2$ ) kiihdyttävät hydrataatiota, kun taas fosfaatit, boraatit sekä sinkin ja lyijyn suolat hidastavat sitä. Myös eräät orgaaniset yhdisteet, erityisesti sakkariidit kuten sakkaroosi, voivat hidastaa  $C_3S$ :n hydrataationopeutta. /1/

Myös eräät kiinteät aineet voivat vaikuttaa  $C_3S$ :n hydrataationopeuteen. Esimerkiksi hydratoituneen  $C_3S$ :n lisääminen seokseen voi lyhentää lepovaiheen kestoa ja kiteisen kalsiumhydroksidin lisääminen nopeuttaa hydrataatiota kiihtyvässä vaiheessa. Myös kalsiumsulfaatin lisääminen ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  tai  $CaSO_4$ ) voi kiihdyttää  $C_3S$ :n hydrataatiota. Lisäksi materiaalit, joita pidetään inertteinä, kuten kalsiumkarbonaatti, voivat lisätä  $C_3S$ :n hydrataationopeutta, mikäli ne ovat riittävän hienojakoisia./1/

$C_3S$ :n hydrataatiokinetiikka laimeissa suspensioissa poikkeaa käyttäytymisestä pastoisissa. Hydrataationopeus kasvaa vesi-kiinteäainesuhteen kasvaessa. Lepovaihe lyhenee ja saattaa hävitä kokonaan suurilla vesi-kiinteäainesuhteen arvoilla /1/.  $C_3S$ :n hydrataationopeus riippuu myös lämpötilasta. Lämpötilan noustessa reaktionopeus kasvaa selvästi hydrataation alusta kiihtyvän vaiheen loppuun. Tämän jälkeen lämpötilan vaikutus on vähäisempi, mikä viittaa kemiallisen kontrollin vaihtumiseen diffuusiokontrolliksi /4/.



Kun  $C_3S$  joutuu kosketuksiin veden kanssa, nestefaasiin siirtyy nopeasti kalsium- ja silikaatti-ioneja /1, 4, 5/.  $C_3S$ -suspensioiden nestefaasin kalsium- ja silikaatti- sekä  $OH^-$ -ionikonsentraatioita ajan funktiona on tutkittu laajasti (kuva 3 /4, 8/).



Kuva 3. Kalsium- ja silikaatti-ionikonsentraatio ( $CaO$ :ksi ja  $SiO_2$ :ksi laskettuna) ajan funktiona nestefaasissa ( $C_3S$ -pasta, vesi-kiinteäainesuhde 0,7). /4, 8/

Suhteellisen korkeita silikaatti-ionikonsentraatioita on havaittu pastoissa muutamien sekuntien kuluttua sekoituksesta, mutta ne ovat hetkellisiä ja laskevat nopeasti alhaiselle tasolle (n.  $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) /1/.  $Ca^{2+}$ - ja  $OH^-$ -ionien konsentraatio kasvaa yleensä jyrkästi  $C_3S$ :n alkureaktion aikana, ja kasvu jatkuu edelleen lepovaiheen aikana.  $Ca(OH)_2$ :n ionitulon arvo ylittää liukoisuustulon arvon ( $20 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) ennen maksimikonsentraatioiden saavuttamista /1, 6/. Poikkeuksena ovat suspensiot, joissa vesi-kiinteäainesuhde on hyvin korkea /1/. Aika, minkä jälkeen maksimikonsentraatiot saavutetaan riippuu mm. vesi-kiinteäainesuhteesta ja materiaalin pinnan kidevirheiden määrästä /5/. Merkittävää  $Ca(OH)_2$ :n kiteytymistä alkaa tapahtua juuri ennen maksimikonsentraatioiden saavuttamista, minkä jälkeen kiteytyminen nopeutuu kiihtyvän vaiheen aikana ja konsentraatiot laskevat /9/.

#### 2.2.1.1.2 Hydrataatiomekanismi

Vaikka trikalsiumsilikaatin hydrataatiota on tutkittu laajasti, sen hydrataatiomekanismia ei ole pystytty täysin selvittämään. Hydrataation eri vaiheista on esitetty toisistaan poikkeavia teorioita, joista tärkeimpiä esitetään tässä luvussa.

Trikalsiumsilikaatin ja veden välisen reaktion ensimmäisenä vaiheena on  $C_3S$ :n osittainen liukeneminen. Liukenemistapahtumasta on esitetty kaksi teoriaa. /1/

Ensimmäisen teorian mukaan  $C_3S$ :n pinnalla olevat silikaatti- ja happi-ionit protonoituvat ja materiaali liukenee osittain säilyttäen koostumuksensa (kongruentti liukeneminen) /10–14/.  $C_3S$ :n kidehilassa olevat  $O^{2-}$ -ionit siirtyvät nestefaasiin  $OH^-$ -ioneina.  $SiO_4^{4-}$ -ionit esiintyvät liuoksessa muodossa  $H_3SiO_4^-$  tai  $H_2SiO_4^{2-}$  riippuen liuoksen pH:sta /5/. Edellä mainitut negatiiviset ionit tasapainottavat liukenevien  $Ca^{2+}$ -ionien positiivisen

varauksen. Alussa  $C_3S$ :n liukenemisnopeus on suurempi kuin liuenneiden ionien diffuusionopeus pinnasta pois päin, mikä aiheuttaa konsentraatiogradientin muodostumisen pinnan läheisyyteen. Nestefaasi tulee nopeasti ylikylläiseksi kalsiumsilikaattihydraatin suhteen ja C-S-H-faasia saostuu kerrokseksi  $C_3S$ :n pinnalle.

Toisen teorian mukaan alussa tapahtuva liukeneminen ei ole kongruentti, vaan  $Ca^{2+}$ - ja  $OH^-$ -ioneja ( $O^{2-}$ -ionien protonaation jälkeen) siirtyy nopeasti nestefaasiin, jolloin materiaalin pintaan muodostuu negatiivisesti varautunut runsaasti  $SiO_2$ :a sisältävä kerros. Tämä kerros adsorboi nestefaasiin liuenneita  $Ca^{2+}$ -ioneja, minkä seurauksena  $C_3S$ :n pintaan muodostuu sähköinen kaksoiskerros. /1, 15–17/

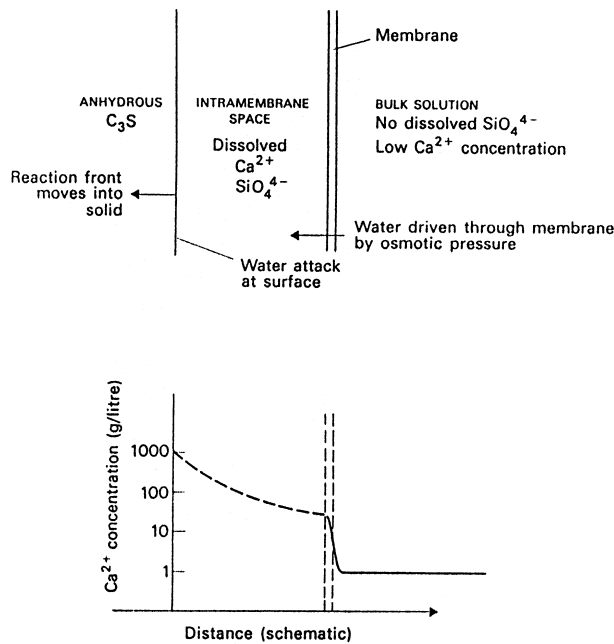
Hydrataatio hidastuu nopeasti muutaman minuutin kuluttua edellä kuvatun alkureaktion jälkeen, mitä seuraa tyypillisesti useita tunteja kestävä lepovaihe. Kirjallisuudessa on esitetty useita teorioita reaktion hidastumiselle ja sitä seuraavalle hydrataation uudelleen kiihtymiselle. Teorioita on jaoteltu mm. seuraavasti /1, 4, 5, 18/:

1) *Läpäisemättömän hydraattikerroksen muodostumisteoria*

On esitetty, että  $C_3S$ :n pintaan muodostuu alkureaktion seurauksena hydraattikerros, joka toimii diffuusiovallina hidastaen merkittävästi veden kulkeutumista hydratoitumattoman materiaalin pintaan ja/tai  $Ca^{2+}$ -,  $OH^-$  ja silikaatti-ionien siirtymistä nestefaasiin. Tämän seurauksena alussa esiintyvä nopea hydrataatio lähes pysähtyy ja systeemi siirtyy lepovaiheeseen. Lepovaiheen loppupuolella alkureaktion aikana muodostuneessa C-S-H-kerroksessa tapahtuu muutoksia, jotka tekevät siitä läpäisevämmän, mikä mahdollistaa hydrataation nopeutumisen uudelleen. C-S-H-kerroksessa tapahtuvien muutosten todellista luonnetta ei täysin tunneta. Niihin voi liittyä faasimuutos, jonka yhteydessä kerroksen koostumus tai morfologia saattaa muuttua. Muutokset voivat liittyä myös materiaalin vanhenemiseen. /6, 12, 17, 19–21/

2) *Puoliläpäisevän kalvon muodostumisteoria*

Toisen teorian mukaan alkureaktiossa muodostuu puoliläpäisevä kalvo, joka tuhoutuu osmoosin seurauksena  $C_3S$ :n pinnan ja kalvon väliin muodostuneen paineen vaikutuksesta. Hydrataation alussa  $C_3S$ :n pinnasta liukenee  $Ca^{2+}$ - ja  $OH^-$ -ioneja, jolloin liuoksen pH-arvo kasvaa ja  $C_3S$ :n pintaan muodostuu vesipitoinen hydrosilikaattikerros. Kun kriittinen pH-arvo ylittyy muutamien sekuntien kuluttua,  $C_3S$ :n pinnalla olevan hydrosilikaattiliuoksen ja ulkoisen runsaasti  $Ca^{2+}$ -ioneja sisältävän liuoksen rajapinta ylikyllästyy niukkaliukoisen kalsiumsilikaattihydraatin suhteen, joka saostuu muodostaen kolloidisen kalvon (kuva 4 /18/). /18, 22, 23/



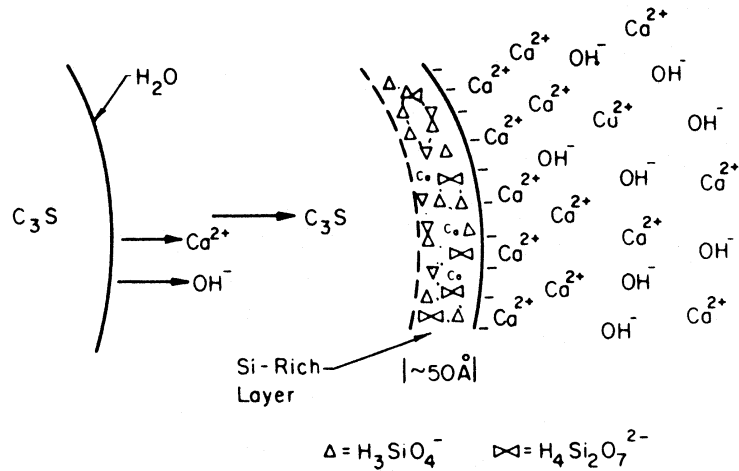
Kuva 4. Kalvo-osmoosimalli ( $C_3S$ :n hydrataatio, lepovaihe). /18/

Kalvon muodostuminen johtaa lepovaiheeseen.  $Ca^{2+}$ -ionien liukeneminen jatkuu, mutta kalvon vaikutuksesta  $Ca^{2+}$ -ionikonsentraatio pysyy suurempana  $C_3S$ :n pinnan ja kalvon välissä kuin kalvon ulkopuolella. Tämä aiheuttaa osmoottisen paine-eron kalvon yli, minkä seurauksena vesimolekyylit diffundoituvat kalvon läpi  $C_3S$ :n pinnan ja kalvon väliseen tilaan. Liuenneet silikaatti-ionit eivät kokonsa takia läpäise kalvoa vaan jäävät  $C_3S$ :n pinnan ja kalvon väliseen tilaan. Veden diffuusio kalvon läpi aiheuttaa paineen nousua  $C_3S$ :n pinnan ja kalvon välisessä tilassa, mikä johtaa lopulta kalvon puhkeamiseen ja lepovaiheen loppumiseen. Silikaattipitoinen liuos vapautuu nopeasti ulkopuoliseen  $Ca^{2+}$ -ioneja sisältävään liuokseen, mikä aiheuttaa välitöntä C-S-H-geelin muodostumista (mm. putkimaisia, pallomaisia tai levymäisiä muodostelmia) /18/. On myös esitetty, että puoliläpäisevän kalvon sijaan hydrataation alussa muodostunut C-S-H-geeli hajoaa kasvavan paineen vaikutuksesta veden imeytyessä geeliin /24/.

### 3) Sähköisen kaksoiskerroksen muodostumisteoria

$Ca^{2+}$ - ja  $OH^-$ -ionien liuetessa hydrataation alussa  $C_3S$ :n pintaan muodostuu negatiivisesti varautunut runsaasti  $SiO_2$ :a sisältävä kerros, joka adsorboi positiivisia  $Ca^{2+}$ -ioneja, mikä johtaa sähköisen kaksoiskerroksen muodostumiseen (kuva 5 /5/).  $SiO_2$ :a sisältävä kerros on rakenteeltaan järjestymätön ja sisältää protonoituja  $SiO_4^{4-}$ -ioneja ja mahdollisesti joitakin dimeerisiä muotoja. Kaksoiskerros estää ionien kulkua liuokseen ja aiheuttaa täten lepovaiheen alkamisen. Hydrataation uudelleen kiihtymisen arvellaan aiheutuvan kaksoiskerroksen asteittaisesta hajoamisesta. /5, 15–17/

## HYDRATION OF PORTLAND CEMENT



Kuva 5.  $\text{C}_3\text{S}$ :n liukeneminen ja sähköisen kaksoiskerroksen muodostuminen. /5/

#### 4) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :n nukleaatioteoria

$\text{C}_3\text{S}$ :n hydrataation alkuvaiheessa muodostuva  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  esiintyy nestefaasissa ioneina.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :a ei kiteydy, vaikka nestefaasi tulee ylikylläiseksi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :n suhteen. Syyksi esitetään  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ytimien ”myrkyttymistä” silikaatti-ionien adsorboituessa niiden pintaan.  $\text{C}_3\text{S}$ :n liukeneminen ja C-S-H-faasin muodostuminen hidastuu  $\text{Ca}^{2+}$ - ja  $\text{OH}^-$ -ionien konsentraation kasvaessa nestefaasissa, mikä aiheuttaa lepovaiheen. Lepovaihe loppuu, kun  $\text{Ca}^{2+}$ - ja  $\text{OH}^-$ -ionien konsentraatio saavuttaa riittävän ylikyllästysasteen, jolloin silikaatti-ionien aiheuttama ”myrkyttyminen” voitetaan ja  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :a alkaa kiteytyä liuoksesta. Kiteytyminen mahdollistaa  $\text{C}_3\text{S}$ :n liukenemisen ja C-S-H-faasin muodostumisen. /6, 9, 15/

#### 5) C-S-H:n nukleaatioteoria

On esitetty, että lepovaiheen loppuminen ja hydrataation uudelleen kiihtyminen aiheutuu hydrataation pääreaktiosta muodostuvasta C-S-H-faasista (”toisen vaiheen” C-S-H), joka poikkeaa hydrataation alussa  $\text{C}_3\text{S}$ :n pinnalle muodostuneesta C-S-H-faasista (”ensimmäisen vaiheen” C-S-H). Nestefaasin  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pitoisuus kontrolloi alussa saostuvan C-S-H-geelin muodostumisnopeutta. Nopeus laskee, kun nestefaasi tulee kylläiseksi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :n suhteen. Teorian mukaan ”toisen vaiheen” C-S-H:n ydintyminen, mikä edellyttää siihen liittyvän termodynaamisen vallin ylittymistä, aiheuttaa induktiovaiheen loppumisen. ”Toisen vaiheen” C-S-H ytimiä alkaa muodostua runsaasti ja ne kasvavat, mistä seuraa voimakasta ”toisen vaiheen” C-S-H-faasin muodostusta. ”Ensimmäisen vaiheen” C-S-H ei toimi estävänä kerroksena eikä täten hidasta hydrataation etenemistä. Teorian mukaan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :n kiteytyminen on sekundäärinen ilmiö, joka aiheutuu  $\text{C}_3\text{S}$ :n alkureaktion aiheuttamasta nestefaasin ylikyllästymisestä  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :n suhteen. /6, 13, 25, 26/

Kirjallisuudessa on esitetty /4, 5/ myös muita hydrataatioteorioita, jotka perustuvat edellä mainittujen teorioiden yhdistelmiin, esimerkiksi kohtiin (1) ja (5) perustuva teoria /4/.

Reagoimattoman  $C_3S$ :n liukenemisnopeus kontrolloi todennäköisesti lepovaiheen jälkeistä nopeaa hydrataatiota. Saostumista tapahtuu  $C_3S$ :n pinnalla tai sen läheisyydessä, mutta liuenneet ionit voivat myös kulkeutua pois  $C_3S$ :n pinnalta ja saostua kauempana liuoksessa. Samaan aikaan nestefaasista saostuu kiinteää  $Ca(OH)_2$ :a suhteellisen suurina portlandiittikiteinä /1/. Pienemmät  $C_3S$ -rakeet reagoivat todennäköisesti kokonaan kiihtyvän vaiheen aikana liukenemisen ja saostumisen kautta /4/. Hydrataation edetessä jäljellä oleva tila täyttyy hydrataatiotuotteista, nestefaasin tilavuus pienenee ja ionien diffuusio alkaa kontrolloida hydrataationopeutta. Hydrataatio hidastuu, kun ionien diffuusio vaikeutuu ja reagoimattoman  $C_3S$ :n määrä pienenee /1/. Suhteellisen suuret rakeet, jotka ovat jäljellä hydrataation loppupuolella, korvautuvat vähitellen C-S-H-faasilla reaktorajapinnan siirtyessä rakeen sisäosaa kohti. Reaktiomekanismi on todennäköisesti pintakemiallinen /4/. Hydrataatio loppuu, kun  $C_3S$  on kulunut loppuun. Jos vesi-kiinteäainesuhde on pieni, reaktio voi pysähtyä jo aiemmin, mikäli C-S-H-faasilla ja  $Ca(OH)_2$ :lla ei ole riittävästi tilaa kiteytyä /1/.

### 2.2.1.1.3 C-S-H-faasin koostumus, rakenne ja morfologia

$C_3S$ :n hydratoituessa muodostuvan amorfisen tai lähes amorfisen C-S-H-faasin koostumusta voidaan kuvata yleiskaavalla  $CaO_x \cdot SiO_2 \cdot H_2O_y$ , missä sekä  $x$  että  $y$  vaihtelevat laajalla alueella. Kirjallisuuden perusteella kovettuneissa  $C_3S$ -pastoissa olevan C-S-H-faasin  $CaO/SiO_2$ -moolisuhde on 1,4–2,0 /1/. Hydrataation alkutunteja lukuun ottamatta moolisuhteen ei ole todettu oleellisesti muuttuvan hydrataation kuluessa /1, 4/. On merkkejä siitä, että C-S-H-faasin  $H_2O/SiO_2$ -moolisuhde ei riipu hydrataatioasteesta lukuun ottamatta materiaalia, joka on muodostunut aivan hydrataation alussa. Tiettyä hydrataatioastetta vastaava  $H_2O/SiO_2$ -moolisuhde kasvaa jonkin verran, kun alkuperäinen vesi-kiinteäainesuhde kasvaa /1/.

Alkureaktiossa muodostunut C-S-H-faasi sisältää (kuten hydratoitumaton  $C_3S$ ) vain monomeerisia  $SiO_4$ -yksikköjä. Hydrataation edetessä tapahtuu  $SiO_4$ -yksikköjen polymeroitumista, joka alkaa dimeerien muodostumisella hydrataation ensimmäisinä tunteina ja jatkuu edelleen pidempien lineaaristen ketjujen muodostuksella /1/. Polymeeriketjujen keskimääräinen pituus hydratoituneissa  $C_3S$ -pastoissa on välillä 2,5–3,0  $SiO_4$ -yksikköä /27/.

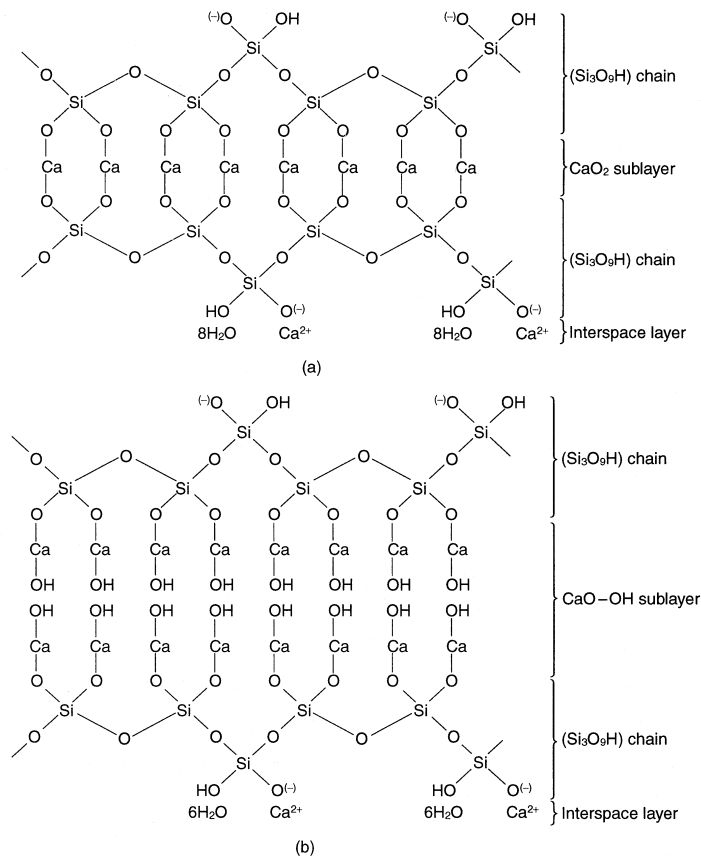
C-S-H-faasin tarkkaa rakennetta ei tunneta. Sen nanorakenteella on yhtäläisyyksiä kerrosmaisten kiteisten tobermoriitti- ja jenniittifaasien kanssa. Tobermoriitin idealisoitu kemiallinen kaava on  $[Ca_4(Si_3O_9H)_2]Ca \cdot 8H_2O$  (kuva 6a). Vastaava kaava jenniitille on  $[Ca_8(Si_3O_9H)_2(OH)_8]Ca \cdot 6H_2O$  (kuva 6b). Taylorin /28, 29/ esittämän mallin mukaan  $C_3S$ :n hydrataatiossa muodostunut C-S-H-faasi koostuu vääristyneiden tobermoriitti- ja jenniitti-tyyppisten kerrosten yhdistelmästä. /1/

Hydrataation aikana C-S-H-faasista on identifioitu useita morfologiatyyppejä. Eri morfologioita on nimetty tai kuvailtu käytettyyn mittausten menetelmään perustuen. Morfologioiden kaksi pääluokittelua, jotka perustuvat pyyhkäisyelektronimikroskopiaan (SEM) /30/ ja läpivalaisuelektronimikroskopiaan (TEM) /31/ on esitetty taulukossa 2 /4, 5/.

C-S-H-faasi voi esiintyä mm. kalvomaisena, kuitumaisena, hiutalemaisena, kennomaisena, verkkomaisena, tiukkaan pakkautuneina rakeina tai tiheänä piirteettömänä mate-

riaalina. Hydrataation alkupuolella materiaali on kalvomaista tai kuituista, mutta hydrataation edetessä materiaali muuttuu muotoaan, pakkautuu tiheämmin ja lopulta esiintyy tiiviinä ja piirteettömänä /1, 4/. Kuituiset tai neulamaiset muodot saattavat olla ainakin osittain materiaalin kuivumisesta aiheutuvia artefakteja. Mikrorakenne voi muuttua oleellisesti, mikäli näyte joudutaan kuivaamaan ennen rakenteen tarkastelua mittauslaitteistossa /4/.

On esitetty, että kaikilla C-S-H-morfologiatyypeillä on pohjimmiltaan sama kalvomainen morfologia, joka voi modifioitua tiivistymisen tai kuivauksen vaikutuksesta. Pastat saattavat täten sisältää vain yhtä C-S-H-tyyppiä. /1, 4/



Kuva 6. Tobermoriitin (a) ja jenniitin (b) idealisoitu kemiallinen rakenne. /1/

Taulukko 2. Mittausmenetelmään perustuva C-S-H-morfologioiden luokittelu. /4, 5/

	Varhaisvaiheen tuotteet	Keskivaiheen tuotteet	Myöhäisvaiheen tuotteet
<b>TEM</b> Merkintä Morfologia	Tyyppi E Rakeiden pinnasta irtoilevia kalvoja	Tyyppi 0 Amorfinen	Tyyppi I (1') Neulamainen, rakeista ulospäin suuntautuva
<b>SEM</b> Merkintä Morfologia	Tyyppi II Verkkomainen, kennomainen	Tyyppi I Neulamainen, kuituinen, rakeista ulospäin suuntautuva	Tyyppi III Piiirteetön
Silikaattien todennäköinen polymeroitumisaste	Monomeerinen ? + dimeerinen	Dimeerinen	Tyyppi IV Piiirteetön
			Dimeerinen (+ polymeerinen ?) Polymeerinen (+ dimeerinen ?)

### 2.2.1.2 Dikalsiumsilikaatin (C<sub>2</sub>S) hydrataatio

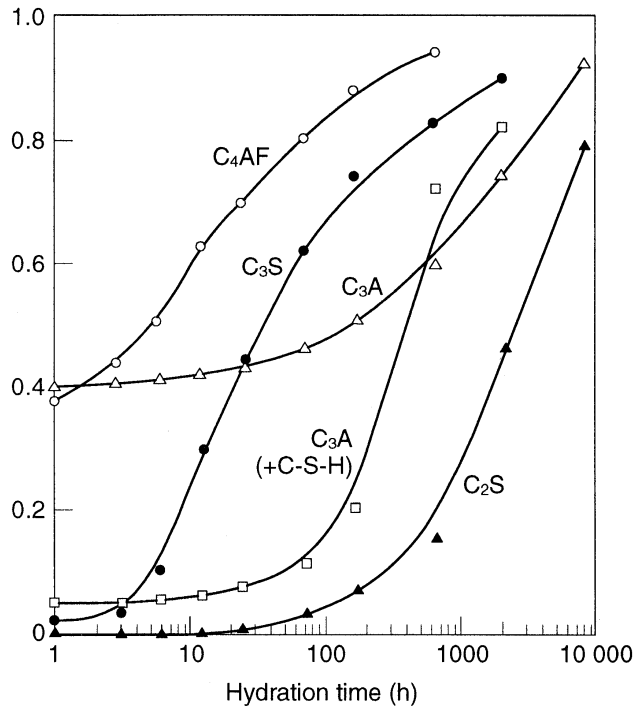
Dikalsiumsilikaatin (C<sub>2</sub>S) hydrataatiota voidaan kuvata seuraavalla reaktioyhtälöllä /2/:



Reaktiossa muodostuu samoja hydrataatiotuotteita kuin trikalsiumsilikaatin (C<sub>3</sub>S) hydrataatiossa. C<sub>2</sub>S:n reagoidessa veden kanssa muodostuu suhteessa enemmän C-S-H -faasia ja vähemmän Ca(OH)<sub>2</sub>:a.

Dikalsiumsilikaatin eri muodoista β-C<sub>2</sub>S on tärkein, koska tämä muoto esiintyy tavallisesti portlandsementeissä. β-C<sub>2</sub>S:n reaktiivisuus on tyypillisesti pienempi kuin trikalsiumsilikaatin reaktiivisuus, minkä vuoksi hydrataatio ja mikrorakenteen kehittyminen etenee huomattavasti hitaammin /1, 4/. Kuvassa 7 /1/ on esitetty β-C<sub>2</sub>S:n tyypillinen hydrataatioaste ajan funktiona muihin klinkkerimineraaleihin verrattuna. Reaktiota karakterisoi pidentynyt lepovaihe, jonka aikana hydrataationopeus on hyvin pieni. Tätä vaihetta seuraa hydrataationopeuden asteittainen kasvu. Nopeus saavuttaa maksimiarvon useiden päivien tai viikkojen kuluttua ja kääntyy tämän jälkeen laskuun /32–34/.

C<sub>2</sub>S:n reagoidessa veden kanssa vapautuu vähemmän lämpöä kuin C<sub>3</sub>S:n reagoidessa. Kalorimetrikäyrässä esiintyvä alkureaktioon liittyvä ensimmäinen eksoterminen piikki on intensiteetiltään samansuuruinen kummassakin tapauksessa. Sen sijaan toinen eksoterminen piikki on heikko C<sub>2</sub>S:n tapauksessa, toisin kuin C<sub>3</sub>S:n reagoidessa, ja täten vaikeasti mitattavissa. /5/



Kuva 7. Puhtaiden klinkkerimineraalien hydrataatioaste ajan funktiona. /1/

Kuten C<sub>3</sub>S:n hydrataatioon, β-C<sub>2</sub>S:n hydrataatioon liittyy kalsium- ja silikaatti-ionien liukenemista nestefaasiin. Ca<sup>2+</sup>-ionikonsentraatio alkaa nousta ja saavuttaa maksimiarvon muutamassa tunnissa. Tällöin liuos voi tulla ylikylläiseksi Ca(OH)<sub>2</sub>:n suhteen. Silikaatti-ionien konsentraatio nestefaasissa nousee maksimiarvoon hydrataation ensimmäisen minuutin aikana, minkä jälkeen se laskee ja pysyy hyvin pienenä /1, 31, 33/. Nopeaa C-S-H-faasin muodostumista on havaittu heti hydrataation alussa kuten C<sub>3</sub>S:lläkin, mutta E-tyypin C-S-H:ta muodostuu hitaammin /5/.

Kokeellisten tulosten perusteella β-C<sub>2</sub>S:n hydrataatiomekanismin oletetaan vastaavan C<sub>3</sub>S:n hydrataatiomekanismia vaikkakin β-C<sub>2</sub>S:n hydrataatio etenee hitaammin. Yleisesti ottaen β-C<sub>2</sub>S:n hydrataatiossa muodostuva C-S-H-faasi on kasvultaan, koostumukseltaan ja morfologialtaan samantyyppinen kuin C<sub>3</sub>S:n hydrataatiossa muodostuva C-S-H-faasi. /1, 4/

## 2.2.2 Aluminaatti- ja ferriittifaasien hydrataatio

C<sub>3</sub>A:n ja C<sub>4</sub>AF:n reaktiota veden kanssa, joko yksin tai kalsiumhydroksidin tai kalsiumsulfaatin tai molempien läsnäollessa, on tutkittu laajasti portlandsementin hydrataatiomekanismin ja erityisesti kipsin (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) sitoutumista säätelevän vaikutuksen selvittämiseksi. Sovellettaessa tuloksia sementin hydrataatioon on kuitenkin otettava huomioon, että portlandsementin sisältämät aluminaatti- ja ferriittifaasit poikkeavat oleellisesti koostumukseltaan puhtaista yhdisteistä. Normaaliklinkkerissä aluminaatti- ja ferriittifaasit ovat sekoittuneet toisiinsa ja silikaattifaasit vaikuttavat niiden reaktioihin. Myös klinkkerin sisältämät Na<sup>+</sup>- ja K<sup>+</sup>-ionit vaikuttavat reaktioihin.



### 2.2.2.1 Trikalsiumaluminaatin (C<sub>3</sub>A) hydrataatio

C<sub>3</sub>A:n reagoi vedessä veden kanssa muodostuu kiteisiä heksagonaalisia C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> ja C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub>-faaseja, jotka muuttuvat myöhemmin kuutiolliseksi C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>-faasiksi. Kiteisten faasien muodostusta edeltää amorfisen geelin muodostuminen C<sub>3</sub>A:n pinnalle. C<sub>3</sub>A reagoi nopeasti veden kanssa ja heksagonaalisten levymäisten aluminaattihydraattien muodostuminen johtaa pastan nopeaan sitoutumiseen. Sitoutumisen hidastamiseksi portlandsementteihin lisätään yleensä kalsiumsulfaattia (mahdolliset muodot: kipsi eli dihydraatti CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, hemihydraatti CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O tai anhydriitti CaSO<sub>4</sub>) /1, 4/. Tämän vuoksi tässä luvussa käsitellään C<sub>3</sub>A:n hydrataatiota seoksessa, joka sisältää kalsiumsulfaattia.

Seoksessa, joka sisältää kalsiumsulfaattia, hydrataation alkuvaiheessa hydratoituneen C<sub>3</sub>A:n määrä on merkittävästi pienempi verrattuna seokseen, joka ei sisällä kalsiumsulfaattia. Edellisessä tapauksessa C<sub>3</sub>A:n reaktioon liittyy kaksi voimakkaasti eksotermistä vaihetta /4/. Ensimmäisessä vaiheessa muodostuu ettringiittiä C<sub>6</sub>A<sub>3</sub>H<sub>32</sub> (trisulfaatti) /35–37/:



Reaktiota karakterisoi kalorimetrikäyrässä ensimmäisten 30 minuutin aikana esiintyvä piikki /4/. Vähäisiä määriä monosulfaattia C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>H<sub>12</sub> tai kalsiumaluminaattihydraattia (C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub>) voi muodostua, mikäli liuoksessa ei ole riittävästi SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ioneja ettringiitin muodostamiseen /1/.

Ettringiitti kuuluu Aft-faasien ryhmään, jonka kemiallista koostumusta kuvaa yleiskaava [Ca<sub>3</sub>(Al, Fe)(OH)<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>·X<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, missä x on yleensä ≤ 2 ja X on anioni, jonka varaus on -2 (tai eräin varauksin kaksi anionia, kummankin varaus on -1). Yleiskaava voidaan esittää myös muodossa Ca<sub>3</sub>(Al, F)·3CX·yH<sub>2</sub>O, jolloin ettringiittiä kuvaa kaava Ca<sub>3</sub>A·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O /4/. Ettringiitin rakenne perustuu c-akselin suuntaisiin rakennepylväisiin, joiden koostumus on [Ca<sub>3</sub>Al(OH)<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub><sup>6-</sup>. Rakennekaavan edellyttämät SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ionit ja vesimolekyylit sijoittuvat pylväiden välisiin kanaviin /1/.

Ettringiitti on trigonaalinen ja se kiteytyy prismaattisina tai neulamaisina kiteinä. Reaktion ensimmäisessä vaiheessa muodostuu lyhyehköjä (≤ 1 μm) sauvamaisia, prismaattisia kiteitä lähelle C<sub>3</sub>A:n pintaa, mutta ettringiittiä voi muodostua myös kauempana pinnasta viitaten liukenemisen ja saostumisen kautta tapahtuvaan reaktiomekanismiin /38, 39/. Mikäli muodostuvien kiteiden ympärillä on riittävästi tilaa, niistä voi muodostua pitkiä ja neulamaisia /38/. Myös liuoksen pH:n /40/ ja sulfaatti-ionikonsentraation /39/ on havaittu vaikuttavan kiteiden morfologiaan.

Nopean alkureaktion jälkeen hydrataationopeus laskee selvästi. Lepovaihe, jonka kesto voi vaihdella, pidentyy, kun kalsiumsulfaatin määrä alkuperäisessä pastassa kasvaa. /1/

Kun kalsiumsulfaatti on kulunut loppuun ensimmäisessä reaktiovaiheessa, seuraa reaktion toinen vaihe, jolloin ettringiitti reagoi edelleen trikalsiumaluminaatin kanssa muodostaen kalsiummonosulfaattialuminaattihydraattia /35–37, 41/:

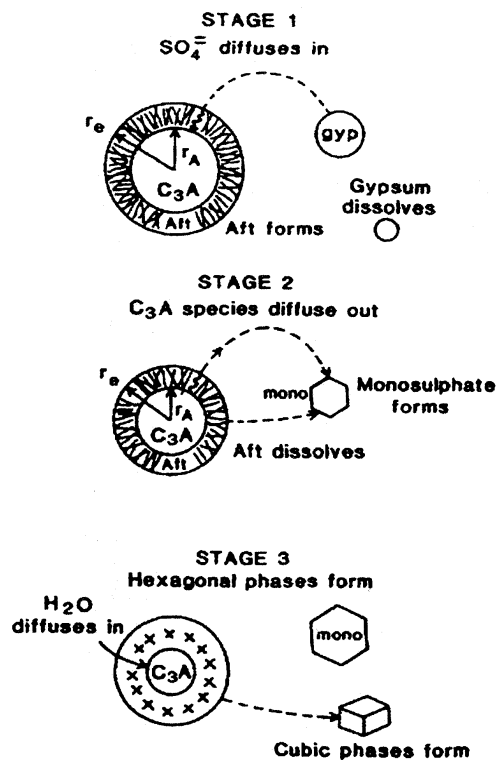


Toista vaihetta kuvaa kalorimetrikäyrässä tyypillisesti piikki 24–48 tunnin kuluttua hydrataation alusta /4/.

Muodostunut monosulfaatti kuuluu AFm-faasien ryhmään, jonka yleiskaava on  $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]\text{X}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , missä X vastaa anionia, jonka varaus on -1 tai puolta anionista, jonka varaus on -2. Kaava voidaan kirjoittaa myös muodossa  $\text{C}_3(\text{A,F})\cdot\text{CaX}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , missä  $y = 2(x+3)$ , jolloin reaktiossa (4) muodostunut monosulfaatin kaava on  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  /4/. Monosulfaatin rakenne koostuu  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2^{2-}$ -kerroksista, joiden välissä on yksi  $\text{SO}_4^{2-}$ -ioni ja kuusi  $\text{H}_2\text{O}$ -molekyyliä. Monosulfaatti kiteytyy ohuina heksagonaalisina levyinä /1/.

Kun ettringiitti on vähitellen kulunut loppuun, alkaa muodostua myös heksagonaalista aluminaattihydraattia, joka voi esiintyä erillisinä kiteinä tai kiinteänä liuoksena monosulfaatin kanssa.  $\text{C}_3\text{A}$ -pastassa  $\text{C}_3\text{A}$ :n hydrataatio kestää useita kuukausia. Reaktiivisuus riippuu useista tekijöistä, kuten vesi-kiinteäainesuhteesta sekä lämpötilasta. /1/

$\text{C}_3\text{A}$ :n hydrataation eri vaiheet on esitetty kaaviona kuvassa 8 /36/. Reaktiovaiheiden eteneminen riippuu oleellisesti kalsiumsulfaatti/aluminaattisuhteesta /4/.



Kuva 8. Kaaviokuva  $\text{C}_3\text{A}$ :n hydrataation eri vaiheista. /36/

Kalsiumsulfaatin  $\text{C}_3\text{A}$ :n hydrataatiota hidastavasta vaikutuksesta (lepovaihe) on esitetty useita teorioita. Ettringiittiä on yleensä kokeellisesti havaittu  $\text{C}_3\text{A}$ :n pinnalla eikä kalsiumsulfaattipartikkelien pinnalla /5/. Tähän perustuen on esitetty laajimmin hyväksytty teoria, jonka mukaan  $\text{C}_3\text{A}$ :n pinnalla oleva ettringiittikerros muodostaa suojaavan kerroksen hidastaen  $\text{SO}_4^{2-}$ -,  $\text{OH}^-$ - ja  $\text{Ca}^{2+}$ -ionien diffuusiota, mistä seuraa reaktion hidastuminen ja lepovaiheen alkaminen. Mitä enemmän kipsiä on seoksessa, sitä pidempi on

lepovaihe. Ettringiitti kiteytyy liukenemisen ja saostumisen kautta  $C_3A$ :n pinnalle, johon  $C_3A$ :n pienestä liukoisuudesta  $SO_4^{2-}$ -ioneja sisältävään liuokseen /35–37/. Edellä mainittua teoriaa on kritisoitu esittämällä, että kiteinen ettringiittikerros ei ole riittävän tiheä hidastamaan reaktiota /38/.

Toisen teorian mukaan  $C_3A$ :n pinnan ja ettringiittikerroksen välille muodostuu läpäisemätön kerros heksagonaalisista aluminaattihydraateista, mikä hidastaa  $C_3A$ :n hydrataatiota /42, 43/.

On myös esitetty, että reaktion hidastuminen aiheutuu  $SO_4^{2-}$ -ionien adsorboitumisesta  $C_3A$ -pinnan aktiivisiin kohtiin, mikä estää  $C_3A$ :n liukenemistä /44/. Tämän teorian vastaisesti on havaittu, että natriumsulfaattilla ei ole merkittävää vaikutusta reaktionopeuteen /35/.

Reaktion hidastumisen syyksi on myös esitetty  $C_3A$ :n pinnalle muodostuvaa amorfista kerrosta, joka toimii osmoottisena kalvona /23/.

Lepovaiheen päätyminen aiheutuu ilmeisesti suojaavan kerroksen hajoamisesta, kun kalsiumsulfaatti on kulunut loppuun ja ettringiitti on reagoinut edelleen monosulfaatiksi. Reaktiossa sekä  $C_3A$  että ettringiitti liukenevat ja monosulfaatti kiteytyy nestefaasista. /1/

#### 2.2.2.2 Tetrakalsiumaluminaattiferriitin ( $C_4AF$ ) hydrataatio

Kalsiumaluminaattiferriittifaasien ( $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ ,  $0 < x < 0,7$ ) hydrataatiotuotteet vastaavat monessa suhteessa samoissa reaktio-olosuhteissa muodostuneita  $C_3A$ :n hydrataatiotuotteita. Ferriittifaasin reaktiivisuus voi vaihdella suuresti ja näyttää riippuvan Al/Fe-moolisuhteesta. Reaktiivisuus laskee yleensä Fe-pitoisuuden kasvaessa. Puhdas  $C_4AF$  hydratoituu alkuvaiheessa melko nopeasti, minkä jälkeen reaktionopeus laskee ja reaktio jatkuu tasaisena, kunnes materiaali on hydratoitunut. /1, 4/

Kuten  $C_3A$ :n tapauksessa, kalsiumsulfaatin on todettu hidastavan  $C_4AF$ :n hydrataatiota. Seoksissa, jotka sisältävät kalsiumsulfaattia, ensimmäinen pääreaktiotuote on AFt-faasi  $C_6(A,F)\bar{S}_3H_{32}$  /45–48/. Seuraavassa reaktiovaiheessa AFt-faasi reagoi AFm-faasiksi  $C_4(A,F)\bar{S}_3H_{12}$  /45, 46/. Monosulfaatin ohella voi muodostua myös  $C_2(A,F)H_8$ - ja  $C_4(A,F)H_{13}$ -faaseja /49/. Yleensä muodostuneiden hydraattien Al/Fe-moolisuhde on pienempi kuin alkuperäisessä kalsiumaluminaattiferriitissä ja kasvaa, kun hydratoitumattoman materiaalin rautapitoisuus kasvaa. Se osa raudasta, joka ei sisälly muodostuviin AFt- tai AFm-faaseihin, jää hydratoituvaan materiaaliin amorfisena rautaoksidina, hydroksidina tai kalsiumia sisältävänä faasina. Vähän rautaa sisältävien hydraattien muodostuminen saattaa aiheutua  $Fe^{3+}$ -ionien pienemmästä liikkuvuudesta  $Al^{3+}$ -ioneihin verrattuna /1, 45, 48/.

## 2.3 Portlandsementin hydrataatio

Portlandsementin hydrataatiossa sementtijauheen ja veden muodostama plastinen seos muuttuu vähitellen kiinteäksi materiaaliksi. Hydrataatio koostuu sementin eri komponenttien ja veden välisistä reaktioista, jotka etenevät eri nopeuksilla ja jotka voivat olla sekä samanaikaisia että peräkkäisiä. Eri reaktiot ovat myös toisistaan riippuvaisia.

Kuten edellä on mainittu (luku 2.1) portlandsementin hydrataatioon ottavat osaa seuraavat sementin komponentit: aliitti, beliitti, trikalsiumaluminaatti, kalsiumaluminaattiferriitti, kalsium-, natrium- ja kaliumsulfaatti sekä kalsiumoksidi.

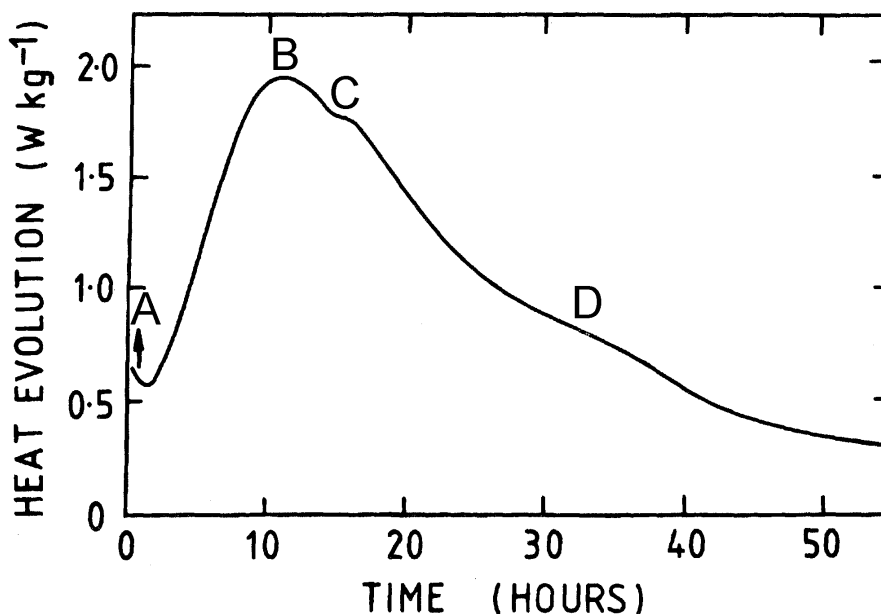
Hydrataation etenemiseen vaikuttavat mm. eri faasien liukenemisnopeudet, muodostuvien hydraattien nukleaatio ja hydraattikiteiden kasvu sekä veden ja liuenneiden ionien diffuusio hydratoituneen materiaalin läpi.

Alkuvaiheessa hydrataatiota kontrolloivat pääasiassa klinkkerifaasien ja kalsiumsulfaatin liukenemisnopeudet. Hydrataation edetessä hydraattifaasien nukleaatio ja kiteiden kasvu alkavat enenevästi hallita reaktionopeutta ja lopulta veden ja liuenneiden ionien diffuusionopeus tulee prosessia hallitsevaksi tekijäksi. Hydrataation kinetiikkaan vaikuttavat mm. klinkkerin valmistusprosessi, klinkkerifaasien koostumus ja niiden sisältämät vieraat ionit, kalsiumsulfaatin määrä ja kemiallinen muoto (dihydraatti  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hemihydraatti  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , anhydriitti  $\text{CaSO}_4$  tai näiden seos), sementin valmistus, sementin hienous, vesi-sementtisuhte, lämpötila, käytetyt lisäaineet sekä jälkihoito-olosuhteet. /1/

Hydratoituneen materiaalin rakenteeseen vaikuttavat alkuperäisen sementin koostumus, vesi-sementtisuhte, hydrataatioaika, lämpötila sekä lisäaineet /1/.

### 2.3.1 Hydrataation eri vaiheet

Portlandsementin hydrataation eri vaiheissa muodostuu lämpöä, ja hydrataation etenemistä voidaan havainnollistaa idealisoidun kalorimetrikäyrän avulla (kuva 9 /4/) kuten  $\text{C}_3\text{S}$ :n hydrataation yhteydessä (luku 2.2.1.1.1). Sementin ja pelkän  $\text{C}_3\text{S}$ :n hydrataation kalorimetrikäyrät muistuttavat toisiaan ja mikrorakenteellisten tutkimusten perusteella ne voidaan tulkita pääosin samalla tavalla /4/.



Kuva 9. Portlandsementtipastan lämmöntuoton nopeus ajan funktiona (20 °C, isoterminen kalorimetria). /4/

Portlandsementin hydrataatio voidaan jakaa neljään eri vaiheeseen, jotka ovat /1/:

*Vaihe 1: Alkuvaihe (ensimmäiset minuutit)*

Sementin joutuessa kosketuksiin veden kanssa, sementistä liukenee välittömästi ioneja nestefaasiin ja hydraattifaasien muodostuminen alkaa. Klinkkerifaaseissa olevat natrium- ja kaliumsulfaatti liukenevat muutamassa sekunnissa suuren liukoisuutensa vuoksi, jolloin liuokseen siirtyy  $\text{Na}^+$ -  $\text{K}^+$ -, ja  $\text{SO}_4^{2-}$ -ioneja. Myös kalsiumsulfaattia liukenee ja liuokseen siirtyy  $\text{Ca}^{2+}$ - ja  $\text{SO}_4^{2-}$ -ioneja, kunnes liuos tulee kylläiseksi niiden suhteen. Kalsiumsulfaatin liukenemisnopeus riippuu mm. rakenteessa olevan kideveden määrästä (liukenemisnopeus kasvaa järjestyksessä anhydriitti < dihydraatti < hemihydraatti).

Trikalsiumsilikaatin liuetessa sen koostumus säilyy ja hydratoitumisen seurauksena sementtipartikkelien pintaan saostuu C-S-H-faasikerros.  $\text{C}_3\text{S}$ -faasin hydratoituessa nestefaasin  $\text{Ca}^{2+}$ - ja  $\text{OH}^-$ -ionikonsentraatio kasvaa. Liuokseen siirtyneiden silikaatti-ionien konsentraatio pysyy pienenä. Alkuvaiheen aikana hydratoituneen  $\text{C}_3\text{S}$ :n osuus on pieni, mahdollisesti välillä 2–10 % /50, 51/.

Trikalsiumalumiinaatti liukenee ja reagoi nestefaasissa olevien  $\text{Ca}^{2+}$ - ja  $\text{SO}_4^{2-}$ -ionien kanssa muodostaen ettringiittiä (AFt-faasi), jota myös saostuu sementtipartikkelien pinnalle. Reagoineen  $\text{C}_3\text{A}$ :n osuus vaihtelee välillä 5–25 % /7, 50–54/. Sulfaattien liukenemisnopeuden ohella  $\text{C}_3\text{A}$ :n reaktionopeuteen vaikuttavat sen kidehilassa olevien  $\text{Na}^+$ - ja  $\text{K}^+$ -ionien määrä ja laatu.  $\text{K}^+$ -ionit lisäävät reaktiivisuutta kun taas  $\text{Na}^+$ -ionit vähentävät sitä /52, 55, 56/.  $\text{Al}^{3+}$ -ionien konsentraatio nestefaasissa pysyy pienenä. Ferriittifaasi reagoi samaan tapaan kuin  $\text{C}_3\text{A}$  ja muodostaa myös AFt-faasia.

Vain hyvin pieni osuus  $\beta$ -C<sub>2</sub>S:sta hydratoituu muodostaen C-S-H-faasia ja vaikuttaen nestefaasin Ca<sup>2+</sup>- ja OH<sup>-</sup>-ionikonsentraatioon.

Kalorimetrikäyrässä (kuva 9) esiintyvä ensimmäinen eksoterminen piikki (A) liittyy alussa tapahtuvaan nopeaan C<sub>3</sub>S:n ja C<sub>3</sub>A:n hydrataatioon. Mahdollinen kalsiumsulfaattihemihydraatin hydratoituminen dihydraatiksi voi myös vaikuttaa tähän piikkiin.

Alussa tapahtuva nopea hydrataatioreaktio hidastuu suojaavan hydraattikerroksen muodostuessa sementtipartikkelien pinnalle, mikä johtaa hydrataation seuraavaan vaiheeseen eli lepovaiheeseen.

#### *Vaihe 2: Lepovaihe (muutamia tunteja)*

Lepovaiheen aikana hydrataatio hidastuu merkittävästi muutamaksi tunniksi. Tässä vaiheessa kaikkien klinkkerimineraalien hydrataatio etenee hyvin hitaasti. Kirjallisuudessa esitettyjä syitä lepovaiheen alkamiseen ja loppumiseen on esitetty yksittäisten klinkkerimineraalien hydrataatiota käsittelevissä luvuissa (2.2.1.1.2 ja 2.2.2.1).

Lepovaiheen aikana nestefaasin kalsiumhydroksidikonsentraatio nousee ja saavuttaa maksimiarvon, minkä jälkeen konsentraatio alkaa vähitellen laskea. On osoitettu /57/, että useimmilla sementeillä nestefaasi kyllästyy Ca(OH)<sub>2</sub>:n suhteen 12 minuutin kuluessa ja että kyllästystekijä (aktiivisuustulo/aktiivisuustulo kylläisessä liuoksessa) saavuttaa kahdessa tunnissa maksimiarvon 2–3.

Nestefaasin SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ionikonsentraatio pysyy vakiona, sillä AFt-faasin muodostukseen kulunut osuus korvautuu kiinteän kalsiumsulfaatin liuetessa.

#### *Vaihe 3: Kiihtyvä vaihe (3–12 tuntia alusta)*

Hydrataation kiihtyvässä vaiheessa hydrataationopeus kasvaa jälleen ja sitä hallitsevat muodostuvien hydrataatiotuotteiden nukleatio ja kasvu. C<sub>3</sub>S:n hydrataatio kiihtyy ja ”toisen vaiheen” C-S-H-faasia alkaa muodostua. On merkkejä siitä, että lepojaksen loppuminen ja pääreaktion alkaminen aiheutuvat ”toisen vaiheen” C-S-H-faasin nukleatiosta nestefaasissa. Myös C<sub>3</sub>S:a hitaammin reagoiva C<sub>2</sub>S alkaa hydratoitua huomattavassa määrin. Kiteistä kalsiumhydroksidia (portlandiitti) alkaa saostua nestefaasista, minkä seurauksena nestefaasin Ca<sup>2+</sup>-ionikonsentraatio vähitellen pienenee. Kalsiumsulfaatti liukenee kokonaan ja nestefaasin SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ionikonsentraatio alkaa pienentyä. Tämä aiheutuu SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ionien siirtymisestä AFt-faaseihin sekä SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ionien mahdollisesta adsorptiosta muodostuneen C-S-H-faasin pintaan.

Kalorimetrikäyrässä (kuva 9) esiintyvä eksoterminen pääpiikki (B) liittyy pääasiassa C<sub>3</sub>S:n hydratoitumiseen sekä C-S-H-faasin ja kalsiumhydroksidin muodostumiseen.

#### *Vaihe 4: Hidastuva vaihe*

Hydrataatio hidastuu vähitellen samalla kun reagoimattoman materiaalin määrä pienee ja diffuusio alkaa hallita hydrataationopeutta.

Sekä  $C_3S$ - että  $\beta$ - $C_2S$  -faasien hydratoituminen jatkuu ja muodostuneen C-S-H-faasin määrä kasvaa vastaavasti. Merkittävä osa  $C_3S$ :sta hydratoituu 28 vrk:n aikana.  $C_3S$ :n reaktiivisuuteen vaikuttavat sen kidehilassa olevien vieraiden ionien määrä ja laatu sekä klinkkerin polttoprosessi. Sementin  $SO_3$ -pitoisuuden kasvaessa  $C_3S$ :n reaktiivisuus kasvaa /50/. Sen sijaan  $\beta$ - $C_2S$ / $C_3S$ -moolisuhteen kasvaessa klinkkerissä  $C_3S$ :n reaktiivisuus laskee /58/.  $\beta$ - $C_2S$ :n osuus C-S-H-faasin muodostukseen kasvaa ajan myötä ja tämän seurauksena kalsiumhydroksidin muodostumisnopeus laskee. 28 vrk:n aikana reagoineen  $\beta$ - $C_2S$ :n osuus on selvästi pienempi reagoineen  $C_3S$ :n osuuteen verrattuna.

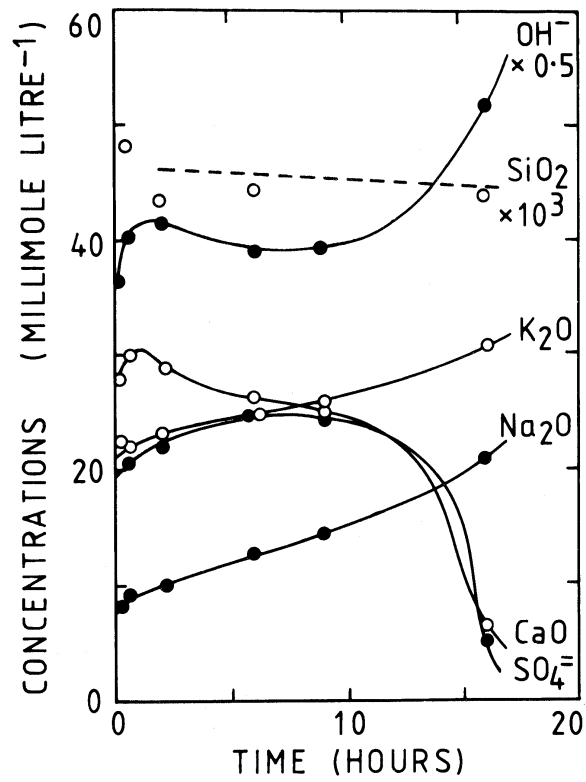
Kun nestefaasissa olevien  $SO_4^{2-}$ -ionien konsentraatio pienenee, muodostunut AFt-faasi alkaa reagoida  $C_3A$ - ja  $C_4AF$ -faasien kanssa muodostaen monosulfaattia. AFt-faasin muutosnopeus AFm-faasiksi riippuu alkuperäisen sementin koostumuksesta ja laskee, kun  $C_4AF$ / $C_3A$ -moolisuhde kasvaa /59/.

Useiden sementtien kalorimetrikäyrässä (kuva 9) voidaan havaita pieni piikki (C) pääpiikin laskevalla osuudella, mikä aiheutuu mahdollisesta ettringiitin uudelleen muodostumisesta /60/. Tällä alueella saattaa esiintyä myös toinen pieni piikki (D), jonka on esitetty liittyvän joko ferriittifaasin hydrataatioon /60/ tai AFt-faasin muuttumiseen monosulfaatiksi /61/.

Mikäli alkuperäinen vesi-sementtisuhde on riittävän korkea, hydrataatio jatkuu, kunnes sementti on reagoinut. Pieni osa suurimmista sementtipartikkeleista saattaa kuitenkin jäädä reagoimatta. Kun alkuperäinen vesi-sementtisuhde on pieni, huomattava määrä hydratoimatonta materiaalia voi olla jäljellä hydrataation pysähtyessä.

Hydrataatioprosessin päätyttyä hydratoitunut materiaali saattaa ikääntyä. Tähän liittyy C-S-H-faasissa olevien  $SiO_4$ -tetraedrien polykondensaatiota, minkä seurauksena  $SiO_4$ -ketjujen keskimääräinen pituus kasvaa.

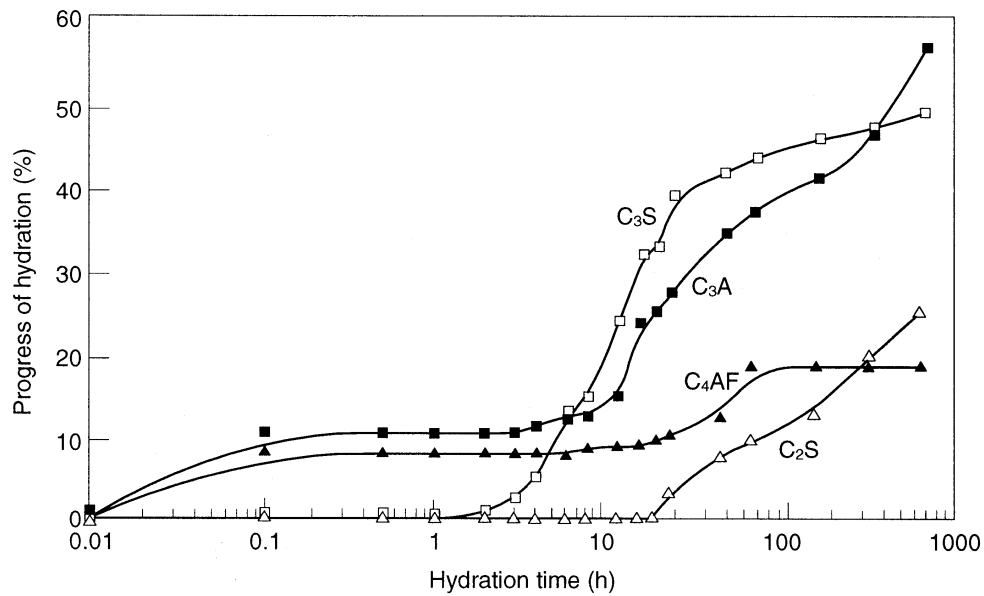
Kirjallisuudessa on esitetty useita tutkimuksia sementtipastojen huokosveden ionipitoisuuksista hydrataation alku- ja keskivaiheilla. Kuvassa 10 /4/ on esitetty tyypillisiä tuloksia. Kuten edellä on mainittu  $Ca^{2+}$ -,  $K^+$ -,  $Na^+$ -,  $SO_4^{2-}$ - ja  $OH^-$ -ionien konsentraatio nousee nopeasti melko korkeaksi. Konsentraatiot muuttuvat suhteellisen vähän 2–12 h:n kuluessa, mikä viittaa tasapainoon sementtifaasien liukenemisen ja hydrataatiotuotteiden saostumisen välillä.  $Ca^{2+}$ - ja  $SO_4^{2-}$ -ionien konsentraatio laskee jyrkästi 12–16 h:n kuluessa, minkä jälkeen nestefaasi sisältää pääasiassa  $Na^+$ -,  $K^+$ - ja  $OH^-$ -ioneja.



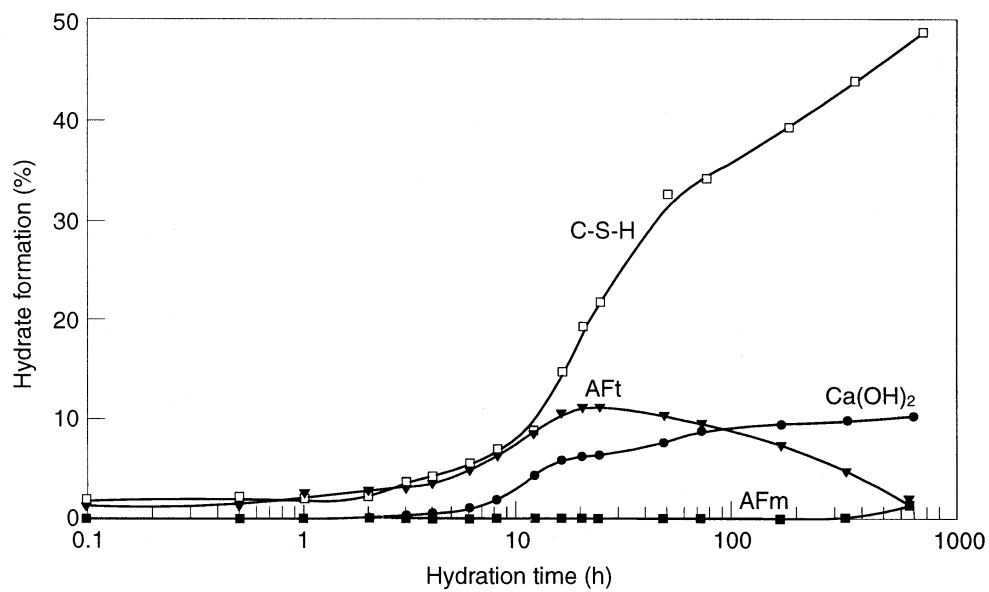
Kuva 10. Portlandsementtipastan (vesi-sementtisuhde 0,5) huokosveden ionipitoisuuksia ajan funktiona. /4/

Kuvassa 11 /1/ on esitetty portlandsementin sisältämien klinkkerifaasien hydratoituminen ja hydrataatiotuotteiden muodostuminen ajan funktiona.





(a)



(b)

Kuva 11. Portlandsementin hydrataatio ajan funktiona: (a) Klinkkerifaasisien hydratoituminen; (b) hydraattien muodostuminen. /1/

### 2.3.2 Mikrorakenteen muodostuminen

Elektronimikroskopiaan perustuen kovettuneen sementtipastan (ikä > 28 vrk) mikrorakenteessa voidaan erottaa alueita, joissa on eri alkuainekoostumus /4/:

- 1) Hydratoitumattomia sementtirakeita ja niiden sisältämiä faaseja.
- 2) *In situ* -muodostunutta, pääasiassa aliitin ja beliitin hydratoituessa muodostunutta C-S-H-faasia ("sisempi C-S-H"), joka havaitaan alussa kehinä hydratoitumattoman materiaalin ympärillä ja joka lopulta korvaa ko. materiaalin hydrataation edetessä.
- 3) Kalsiumhydroksidia, jota on muodostunut alunperin veden täyttämiin alueisiin.
- 4) Materiaalia, jota nimitetään usein "ulommaksi" tuotteeksi tai matriisimateriaaliksi, johon edellä mainitut alueet ovat hautautuneet. Materiaali sisältää alunperin veden täyttämään tilaan muodostuneita hydrataatiotuotteita, kokonaan hydratoituneiden pienien sementtirakeiden hydrataatiotuotteita sekä huokosia. Mikroanalyyseiden perusteella materiaali koostuu alueista, jotka ovat C-S-H-faasin ja kalsiumhydroksidin tai AFm-faasin seoksia.

Sementti- ja C<sub>3</sub>S-pastojen mikrorakenteen kehittymisen välillä on monia yhteisiä piirteitä, mutta myös joitakin tärkeitä eroja esiintyy /4/. Prosessin etenemistä voidaan tarkastella kuten edellisessä luvussa jakamalla se ajallisesti toisiaan seuraaviin kolmeen vaiheeseen: 1) varhaisvaihe (0–3 h), 2) keskivaihe (3–24 h) ja myöhäisvaihe (> 24 h) /61/. Esitetyt aikarajat ovat vain suuntaa antavia, sillä monet tekijät, kuten esim. lämpötila, vaikuttavat niihin. Kuvassa 12 /61/ on esitetty useita mineraaleja sisältävän sementtirakkeen hydrataation eteneminen vaiheittain Schrivenerin /61/ mukaan.

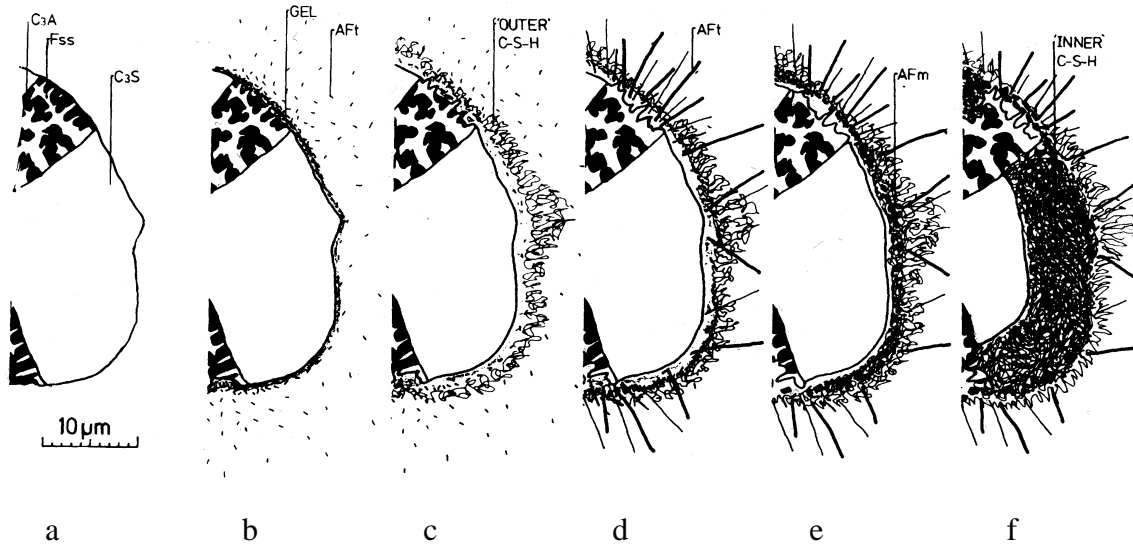
#### 1) *Varhaisvaihe (0–3 h)*

Geelimäisen kerroksen on havaittu muodostuvan sementtirakeiden pinnalle nopeasti veden sekoituksen jälkeen /62–64/. Kerros on mahdollisesti amorfinen ja kolloidinen. Kerros, jonka koostumus vaihtelee alla olevan pinnan mukaan, sisältää runsaasti alumiini- ja piioksidia sekä kalsiumia ja sulfaattia. Noin 10 minuutin kuluttua hydrataation alusta on havaittu myös sauvamaista AFt-faasia, jota esiintyy sekä rakeiden pinnalla että niiden lähistöllä nestefaasissa /65–66/ (kuva 12 b). Faasia esiintyy mahdollisesti enemmän aluminaattifaasin lähistöllä, ja sen arvellaan ydintyvän sekä liuoksessa että geelikerroksen ulkopinnalla.

Varhaisvaiheen tuotteet eroavat täten sekä koostumukseltaan että morfologialtaan C<sub>3</sub>S-pastojen hydrataation yhteydessä havaitusta kalvomaisesta tai kennomaisesta C-S-H-faasista /4/.

Uudemmat tutkimukset eivät tue C<sub>3</sub>S:n hydrataation yhteydessä mainittua kalvo-osmoosimallia (luku 2.2.1.1.2) /4/. Aiemmissä tutkimuksissa (korkea vesi-sementtisuhte) havaittiin sementtirakeista ulospäin suuntautuvia onttoja putkimaisia muodostelmia, joiden selitettiin muodostuvan "silikaattipuutarhamekanismilla". Myöhemmin on osoitettu,

että muodostelmat sisälsivät runsaasti kalsiumia, alumiinia ja rikkiä, jolloin koostumus on lähempänä AFt- ja AFm-faaseja kuin C-S-H-faasia /67/. Putkimaisia muodostelmia ei ole havaittu pelkän C<sub>3</sub>S:n hydrataation yhteydessä eikä sementin hydrataatiota käsittelevissä uudemmissä tutkimuksissa, joissa on käytetty normaalia vesi-sementtisuhdetta /4/.



Kuva 12. Sementtirakeen hydrataation eteneminen vaiheittain. Vaiheet a–f on selitetty tekstissä. /61/

## 2) Keskivaihe (3–24 h)

Keskivaiheeseen liittyy nopeaa C-S-H-faasin ja Ca(OH)<sub>2</sub>:n muodostusta. C-S-H-faasilla on kalvomainen morfologia /60, 66/, joka muuttuu materiaalin kuivuessa kuitumaiseksi (tyyppi I C-S-H), mikäli faasin ympärillä on riittävästi tilaa. Muussa tapauksessa morfologia muuttuu kennomaiseksi tai verkkomaiseksi (tyyppi II C-S-H). Pienet sementtirakeet, jotka mahdollisesti sisältävät vain aliittia, hydratoituvat nopeasti muodostaen kuivuneessa materiaalissa havaittuja pallomaisia kuitujen muodostamia aggregaatteja.

C-S-H muodostaa paksuuntuvan kerroksen (”ulompi” C-S-H) sementtirakeiden ympärille, joka sulkee sisäänsä AFt-sauvoja ja mahdollisesti ydintyy niiden muodostaman rungon päälle (kuva 12 c). Hydraattikehät kasvavat ulospäin ja n. 12 tunnin kuluttua niiden paksuus on 0,5–1,0 µm ja vierekkäisiä rakeita ympäröivät kehät alkavat kasvaa yhteen. Tätä vaihetta kutsutaan koheesiopisteeksi. Suurin piirtein samaan aikaan lämmöntuotto saavuttaa maksimiarvon, ja sementtipastan sitoutuminen päättyy /4/. On esitetty, että toisiinsa liittyneiden kehien muodostama rakenne vaikuttaa merkittävästi pastan mekaanisiin ja muihin ominaisuuksiin, jotka täten riippuvat sementin partikkelikoko-kaumasta /66/.

Sementin hydratoituessa rakeiden ja niiden ympärille muodostuvien hydraattikehien väliin muodostuu rako (kuva 12 c) /61, 68, 69/. Tässä suhteessa sementin hydrataatio poikkeaa C<sub>3</sub>S:n hydrataatiosta, missä C-S-H-faasi kasvaa suoraan C<sub>3</sub>S:n pinnalle eikä erottamista ole havaittavissa /4/. 12 tunnin kuluttua raot ovat leveydeltään ≤ 0,5 µm. Ne ovat todennäköisesti täynnä konsentroitua tai kolloidista liuosta. Kehät ovat rakenteeltaan

niin huokoisia, että ionit pääsevät kulkeutumaan niiden läpi. Rakojen esiintyminen osoittaa, että hydrataatio etenee liukenemisen ja saostumisen kautta.

Kalsiumhydroksidia saostuu massiivisina heksagonaalina kiteinä alun perin veden täyttämään tilaan. Kasvavat kiteet saattavat sulkea sisäänsä joitakin pienistä sementtirakeista.

Keskivaiheen loppupuolella AFt-faasia alkaa muodostua uudelleen (kuva 12 d). Neulamaisia ja aiemmin muodostuneita huomattavasti pidempiä kiteitä kasvaa C-S-H-kerroksen läpi. Ne ovat tyypillisesti 1–2 µm pituisia, joskus jopa 10 µm. Kemialliset muutokset, jotka aiheuttavat aluminaattifaasin sekundäärireaktion liittyvät mahdollisesti aliitin reaktioon.

Keskivaiheen loppuun mennessä n. 30 % sementistä on reagoinut /4/ ja sementtirakeet, jotka olivat läpimitaltaan pienempiä kuin n. 5 µm, ovat täysin hydratoituneet.

### 3) *Myöhäisvaihe (> 24 h)*

Kun hydraattikehät tulevat paksummiksi, niiden läpäisevyys pienenee ja aliitin jatkuva reagointi johtaa C-S-H-faasin muodostumiseen kehän sisäpuolelle ("sisempi" C-S-H). Koska muodostuneen C-S-H-faasin tilavuus on suurempi kuin reagoivan aliitin, prosessi pienentää kehän ja rakeen pinnan välistä etäisyyttä. Mikäli rakeet ovat riittävän suuria tämä etäisyys häviää n. 7 päivän kuluttua hydrataation alusta, jolloin kehä on n. 8 µm paksu ja koostuu pääasiassa kehän sisäpinnalle muodostuneesta materiaalista (kuva 12 e ja 12 f).

Kun aluminaattifaasi reagoi muodostaen AFt-faasia, kehän sisällä olevan liuoksen sulfaattikonsentraatio pienenee nopeasti. Tämän seurauksena aluminaattifaasi reagoi edelleen kehän sisälle muodostuneen AFt-faasin kanssa, jolloin muodostuu heksagonaalista AFm-faasia. Samassa näytteessä on voitu havaita AFm-faasia kehän sisäpuolella ja AFt-faasia kehän ulkopuolella. Pastaan saattaa jäädä huomattavia määriä AFt-faasia, joka on todennäköisesti kehien ulkopuolelle saostunutta materiaalia. Mikäli sulfaatti-ionien konsentraatio kehien ulkopuolella laskee ennen kuin kehät ovat riittävästi eristäneet hydratoituvat rakeet, suhteellisen suuria AFm-faasin muodostamia kiteitä voi muodostua kaikkialle pastaan.

Kun tila kehien ja rakeiden välillä on täyttynyt, hydratoitumaton materiaali reagoi hitaasti muodostaen lisää "sisempää" C-S-H-faasia (kuva 12 f). Ilmeisesti pintakemiallinen mekanismi säätelee reaktion etenemistä.

Vanhoissa pastoissa voidaan erottaa kolme C-S-H-faasin muodostamaa aluetta täysin hydratoituneen sementtirakeen kohdalla /70/. Uloin näistä on ohut kerros (n. 1 µm), joka koostuu C-S-H-faasista, joka on saostunut liuoksesta alunperin veden täyttämään tilaan. Tämän kerroksen sisäpuolella on n. 8 µm paksu kerros, joka on myös saostunut liuoksesta, kun hydraattikehä ja rae olivat vielä erillään. Tämä kerros täyttää osan alkuperäisen sementtirakeen täyttämästä tilasta. Kolmas eli sisin alue on muodostunut pintakemiallisesti. Kuten C<sub>3</sub>S-pastoilla, C-S-H-faasilla on todennäköisesti kalvomainen morfologia, joka modifioituu kuivauksen seurauksena ja käytettävissä olevan tilan mukaan /4/.

Edellä esitetty mikrorakenteen kehittyminen kuvaa pääasiassa yksittäisten sementtirakeiden ympärillä tapahtuvia paikallisia muutoksia hydrataation edetessä. Hydratoituvan sementtipastan yleiseen mikrorakenteeseen vaikuttavat 1) sementtirakeiden sisältämät faasit ja niiden jakauma rakeissa, 2) sementin raekokojakauma, 3) sementin hydrataatioaste sekä 4) vesi-sementtisuhte /61/.

Raekoko yhdessä hydrataatioasteen kanssa vaikuttaa oleellisesti C-S-H-faasin jakamaan mikrorakenteessa. Rakeet, jotka ovat pienempiä kuin  $5\ \mu\text{m}$  (n. 6 p-%) hydratoituvat kokonaan keskivaiheen loppuun mennessä muodostaen ”ulompaa” C-S-H-faasia alunperin veden täyttämiin tiloihin. Rakeet, jotka ovat kooltaan n.  $5\text{--}15\ \mu\text{m}$  (n. 30 p-%) reagoivat n. 7 vrk:n kuluessa muodostaen ulompaa ja liuoksesta saostunutta ”sisempää” C-S-H-faasia. Vain edellisiä suurempien rakeiden ( $> 15\ \mu\text{m}$ ) ydinosat hydratoituvat pintakemiallisesti muodostaen ”sisempää” C-S-H-faasia. /61/

Hydrataation alkuvaiheessa alkuperäinen vesi-sementtisuhte vaikuttaa oleellisesti partojen murtumistapaan. Kun vesi-sementtisuhte on  $\geq 0,5$ , murtuminen tapahtuu partikkelien välistä, kun taas selvästi pienemmillä arvoilla (0,3) rakeet ovat lähempänä toisiaan ja enemmän sitoutumista on tapahtunut, minkä seurauksena murtumista tapahtuu enemmän hydrataatiokehien kautta. Myöhemmällä iällä vesi-sementtisuhteen vaikutus mikrorakenteeseen ei ole yhtä selvä. /61/

### 2.3.3 Sementtipastan sitoutuminen

Sementin sitoutumisella tarkoitetaan plastisen sementtipastan muuttumista jäykäksi ja murtuvaksi materiaaliksi. Sitoutuminen on fysikaalinen seuraus sementin eri komponenttien ja veden välisistä kemiallisista reaktioista. Kovettuminen eli varsinaiset lujittumisreaktiot alkavat sitoutumisen päätyttyä. /5/

Muutamien minuuttien kuluttua sekoituksesta veden kanssa tapahtuu sementtipartikkelien koaguloitumista ja pastan viskositeetti kasvaa /1, 71, 72/. Koaguloitumisen syyksi on esitetty mm. partikkelien välisiä heikkoja van der Waals- ja sähköstaattisia voimia /1, 72/.

Koaguloitumisen jälkeen sementtipasta alkaa jäykistyä hydrataation kiihtyvän vaiheen aikana, jolloin hydratoituneen materiaalin määrä kasvaa nopeasti ja nestefaasin tilavuus pienenee. Hydraattikerroksen peittämien yksittäisten sementtipartikkelien kontaktikohdista muodostuu kemiallisia sidoksia. Hydratoituneen materiaalin määrän kasvaessa myös partikkelien välisten kontaktien määrä kasvaa ja lopulta pastaan muodostuu kiinteän materiaalin muodostama jatkuva kolmiulotteinen verkko, jolloin pasta menettää plastisuutensa (sitoutuminen). Välittömästi sitoutumisen jälkeen kontaktien määrä on vielä pieni ja materiaalin lujuus on heikko. Prosessin edetessä hydratoituneen materiaalin osuus kasvaa vedellä täyttyneen huokostilan kustannuksella ja sidokset kiinteiden partikkelien välillä vahvistuvat, mikä johtaa sitoutuneen pastan lujuuden asteittaiseen kasvuun. /1/

Useimmat tutkijat esittävät C-S-H-faasin muodostumisen olevan pääasiallinen syy sementin sitoutumiseen /4, 5, 73–75/. On myös esitetty, että sitoutuminen aiheutuu koaguloituneiden sementtipartikkelien muodostaman verkkorakenteen jäykistymisestä kontak-

tialueiden lähelle muodostuneiden hydraattien vaikutuksesta, eikä erillisten partikkelien silloittumisesta toisiinsa hydraattien välityksellä /71/. On myös esitetty, että sitoutuminen aiheutuu mikrokiteisen ettringiitin uudelleen kiteytymisestä isommiksi kiteiksi /76/. Luvussa 2.3.2 esitetyn mikrorakenteen muodostumisen perusteella ettringiitin määrässä tai sen morfologiassa ei tapahdu oleellista muutosta kiihtyvän vaiheen aikana vaan sekundäärinen ettringiitti muodostuu vasta myöhemmin. Myös sementtipastan ja pelkän C<sub>3</sub>S-pastan sitoutumisen ja mikrorakenteen kehittymisen samankaltaisuus viittaa siihen, että sitoutuminen aiheutuu pääasiassa silikaattireaktioista /4/.

Kalsiumsulfaatti säätelee sementin sitoutumista. Mikäli nestefaasi sisältää riittävästi Ca<sup>2+</sup>- ja SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ioneja, alkuvaiheen aikana hydratoituneen C<sub>3</sub>A:n ja C<sub>4</sub>AF:n osuus pienenee ja AFt-faasia saostuu sementtirakeiden pinnalle. Tämän seurauksena pastan plastisuus säilyy lepojaksen aikana ja normaali sitoutuminen alkaa vasta kiihtyvän vaiheen aikana. Mikäli nestefaasi sisältää liian vähän kalsiumsulfaattia, pastaan muodostuu levymäisten AFm-kiteiden verkko, mikä johtaa pikasitoutumiseen. Seurauksena on yleensä myös heikentynyt lujuuskehitys, mahdollisesti AFm-levyjen mikrorakennetta heikentävän vaikutuksen vuoksi. /1, 4/

Reagoivien komponenttien suhteellisten määrien sijasta niiden reaktiivisuus (liukenemisnopeus) on oleellisempi reaktioiden kulun kannalta. Koska C<sub>3</sub>A:n reaktiivisuus vaihtelee eri sementeissä, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ionien liukenemisnopeuden tulee olla riittävä Al<sup>3+</sup>-ionien liukenemisnopeuteen nähden. Kalsiumsulfaatin liukenemisnopeuteen vaikuttavat mm. sen kemiallinen muoto (dihydraatti CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, hemihydraatti CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O, anhydriitti CaSO<sub>4</sub> tai näiden yhdistelmä) sekä partikkelikokojakauma. Myös sementtiklinkkerin sisältämä liukoinen natrium- ja kaliumsulfaatti vaikuttavat nestefaasin ionikonsentraatioihin. /4/

Mikäli kalsiumsulfaattia esiintyy liikaa hemihydraatin muodossa, saattaa seurauksena olla valesitoutuminen, mikä aiheutuu hemihydraatin hydratoitumisesta dihydraatiksi (sekundäärinen kipsi). Valesitoutumisessa, toisin kuin pikasitoutumisessa, seoksen plastisuus palautuu sekoituksen jälkeen sekundäärisen kipsin liuetessa eikä lujuuden kehityksessä tapahdu mainittavaa heikkenemistä. Kipsin dehydrataatiota hemihydraatiksi voi tapahtua jauhatuksen aikana. /1/

SO<sub>3</sub>-pitoisuus, joka vähintään tarvitaan sitoutumisen säätämiseen, on tyypillisesti n. 2 % /4/. Suurin sallittu SO<sub>3</sub>-pitoisuus on n. 3–4 %, jonka ylittyminen voi johtaa ettringiittilaajenemiseen hydrataation myöhemmässä vaiheessa /1/.

### 2.3.4 Hydratoituneen sementtipastan koostumus

Hydratoitunut sementtipasta on huokoista materiaalia, jonka kiinteä matriisi on sekä amorfisten että kiteisten hydrataatiotuotteiden seos. Sementtipastan approksimatiivinen koostumus on esitetty taulukossa 3 /5/. Päätuote on C-S-H-faasi, jonka osuus kiinteästä faasista on n. kaksi kolmasosaa. Muita hydrataatiotuotteita ovat kalsiumhydroksidi sekä AFt- ja AFm-faasi. Näiden lisäksi voi muodostua pieniä määriä muita faaseja. Pastan ominaisuudet riippuvat sen komponenttien ominaisuuksista sekä pastan mikrorakenteesta.

Taulukko 3. Hydratoituneen sementtipastan koostumus (portlandsementti: tyyppi I, vesi-sementtisuhte 0,5). /5/

Komponentti	Approksimatiivinen tilavuusprosentti	Mainintoja
C-S-H	50	Amorfinen, sis. mikrohuokoisuutta
Ca(OH) <sub>2</sub>	12	Kiteinen
AFm*	13	Kiteinen
Huokokset	25	Riippuu vesi-sementtisuhteesta

\* Oletetaan C<sub>3</sub>A:n ja C<sub>4</sub>AF:n lopulliseksi hydrataatiotuotteeksi.

### C-S-H-faasi

Sementin hydrataatiossa muodostuneen C-S-H-faasin keskimääräinen CaO/SiO<sub>2</sub>-moolisuhde voi vaihdella sementin koostumuksen, vesi-sementtisuhteen ja hydrataatiolämpötilan mukaan /1/. Samassa pastassa CaO/SiO<sub>2</sub>-moolisuhde voi vaihdella alueesta toiseen. Tyypillisesti tämä suhde on 1,2–2,3 /77–80/. C-S-H-faasin keskimääräinen Ca/Si-moolisuhde ei riipu pastan iästä /1, 4/. C-S-H-faasi voi sisältää myös pieniä määriä vieraita ioneja kuten Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> tai SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> /1, 4/. Vieraat ionit voivat olla joko rakenteessa substituentteina tai faasin pintaan adsorboituneina. Osa ioneista voi sisältyä myös muihin faaseihin, jotka ovat sekoittuneet C-S-H-faasiin /4/.

C-S-H-faasi on rakenteeltaan samantyyppinen kuin puhtaan trikalsium- ja dikalsiumsiliikaatin hydrataatiossa muodostunut C-S-H-faasi. Materiaali on pääasiassa amorfista. Taylorin esittämän mallin mukaan C-S-H-faasi koostuu vääristyneiden tobermoriitti- ja jenniitti-tyyppisten kerrosten yhdistelmästä (luku 2.2.1.1.3) /28, 29/. Vieraiden ionien sisältyminen tobermoriitti- tai jenniittiketjuihin on rajoitettua /1, 4/. On kuitenkin esitetty, että Al<sup>3+</sup>-ionit voivat korvata Si<sup>4+</sup>-ioneja C-S-H-faasin rakenteessa /4, 77, 81/. Osa SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ioneista, joista suurin osa sitoutuu AFt- ja AFm-faaseihin, voi adsorboitua C-S-H-faasin pinnalle /4, 82, 83/. Na<sup>+</sup>- ja K<sup>+</sup>-ionit esiintyvät pääosin huokosvedessä, mutta pieniä määriä voi esiintyä myös C-S-H-faasissa kerrosten välisissä tiloissa /4/.

Kuten C<sub>3</sub>S:n hydrataatiossa myös sementin hydrataatiossa muodostuvassa C-S-H-faasissa olevat alunperin monomeeriset silikaattiyksiköt polymeroituvat hydrataation edetessä /1, 4/. Polymeroitumisprosessissa muodostuu ensin dimeerejä, minkä jälkeen muodostuu lineaarisia ketjuja, joista pääosa koostuu viidestä toisiinsa liittyneestä silikaattitetraedristä /4/.

## *Ca(OH)<sub>2</sub>*

Kiteinen kalsiumhydroksidi (portlandiitti) esiintyy hydratoituneissa portlandsementtipastoissa suhteellisen suurina aggregaateina, jotka ovat muodostuneet alunperin veden täyttämiin tiloihin. Kalsiumhydroksidikiteet voivat sulkea sisäänsä pieniä sementtirakeita /1, 4/. Toisin kuin C<sub>3</sub>S-pastoissa, pieni osa kalsiumhydroksidista esiintyy sementtipastoissa mikrokiteisenä ja sekoittuneena C-S-H-faasiin /84, 85/.

## *AFt- ja AFm-faasit*

AFt- ja AFm-faasien määrä riippuu mm. alkuperäisessä sementissä olleiden trikalsiumalumiinaatti- ja ferriittifaasien määristä sekä hydrataatioasteesta /1, 4/. Saavutettuaan maksimiarvonsa AFt-faasin määrä pastassa laskee ja AFm-faasin määrä vastaavasti kasvaa hydrataation edetessä. Lopuksi muodostuneella AFm-faasilla on monosulfaatin koostumus vain mikäli SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-moolisuhde on 1,0. Sementeillä, joiden SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-moolisuhde on suhteellisen korkea, ettringiittiä saattaa jäädä jäljelle. Mikäli kyseinen suhde on pieni, monosulfaatissa saattaa tapahtua anionin vaihtoa, minkä seurauksena muodostuu kiinteää liuosta, jossa SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ionit ovat osittain korvautuneet OH<sup>-</sup>-ioneilla. AFt- ja AFm-faasien Al<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-moolisuhde saattaa vaihdella ja riippuu alkuperäisen sementin koostumuksesta. Sementtipastassa esiintyvistä ettringiitistä ainakin osa on hyvin kiteytyntä. Suuri osa AFm-faasista on heikosti kiteytyntä ja kiteisyyden on havaittu laskevan ajan funktiona /4/.

## *Muut kiinteät komponentit*

Hydratoitunut portlandsementti voi sisältää myös seuraavia faaseja: heikosti kiteytyntä hydrogranaattifaasia, joka sisältää huomattavan osan alunperin ferriittifaasiin sisällyneestä raudasta /29, 86/, hydrotalkiittityyppistä faasia [Mg<sub>3</sub>Al(OH)<sub>8</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub>·2H<sub>2</sub>O, joka sisältää suuren osan Mg<sup>2+</sup>-ioneista /29, 77/ ja brusiittia Mg(OH)<sub>2</sub>, jota muodostuu, kun klinkkeri sisältää vapaata periklaasia (MgO).

## *Huokoset*

Edellä mainittujen kiinteiden aineiden ohella kovettunut portlandsementtipasta sisältää huokosia. Huokosten koko (halkaisija) vaihtelee laajalla alueella (< 1 nm–1 µm). Pienet, kolloidista kokoa olevat huokoset luetaan kuuluviksi hydratoituneen materiaalin rakenteeseen ja niitä kutsutaan geelihuokosiksi. Niiden osuus täysin hydratoituneessa pastassa on n. 0,2–0,3 ml/g(sementtiä). Edellisiä suurempia huokosia kutsutaan kapillaarihuokosiksi. Edellä mainittujen kategorioiden välillä ei kuitenkaan esiinny selvää rajaa. /1/

Yleisesti ottaen huokoisuus kasvaa, kun alkuperäinen vesi-sementtisuhte kasvaa ja laskee hydrataation edetessä, kun yhä suurempi osuus kokonaisvesimäärästä ”sitoutuu” muodostuviin faaseihin. Huokosjakaumakäyrän maksimiarvo (määritettynä elohopeaporosimetrillä) siirtyy kohti suurempia arvoja vesi-sementtisuhteen kasvaessa ja kohti pienempiä arvoja hydrataation edetessä /1/. Kun alkuperäinen vesi-sementtisuhte on pieni, hydratoituneen pastan kapillaarihuokosten koko voi olla 10–50 nm. Suurilla vesi-sementtisuhteen arvoilla pastojen kapillaarihuokosten koko voi hydrataation alkuvaiheessa olla jopa 3–5 µm /2/. On esitetty, että huokoskokojakaumalla on suurempi vaikutus kuin kokonaishuokoisuudella kovettuneen pastan ominaisuuksiin /2, 5/. Kapillaarihuo-



koset, jotka ovat suurempia kuin n. 50 nm (makrohuokokset), heikentävät materiaalin lujuutta ja lisäävät sen läpäisevyyttä. Sen sijaan huokokset, jotka ovat kooltaan pienempiä kuin n. 50 nm (mikrohuokokset), ovat mahdollisesti haitallisempia kuivumiskutistuman ja viruman kannalta /2/.

### *Vesi*

Vesi voi esiintyä hydratoituneessa sementtipastassa eri muodoissa. Luokittelu eri esiintymismuotoihin perustuu siihen, miten helposti tai vaikeasti vesi on poistettavissa pastasta. Koska vettä poistuu tasaisesti sementtipastasta ympäröivän ilman suhteellisen kosteuden laskiessa, eri esiintymismuotojen välillä olevat rajat eivät ole jyrkkiä. Pastassa esiintyvä vesi voidaan luokitella mm. seuraavasti /2/:

1) Kapillaarinen vesi: Vesi, joka esiintyy huokosissa, joiden koko on suurempi kuin n. 5 nm. Tähän luokkaan kuuluvien vesimolekyylien ja kiinteiden pintojen välillä ei esiinny vetovoimia.

2) Adsorboitunut vesi: Fysikaalisten voimien (vetysidokset) vaikutuksesta vesimolekyylit ovat adsorboituneet kiinteiden aineiden pinnoille. Pääosa tästä vedestä poistuu 30 %:n suhteellisessa kosteudessa.

3) Kerrosten välissä oleva vesi: On esitetty, että C-S-H-faasin rakenteessa eri kerrosten välillä esiintyy monomolekulaarinen vesikerros, joka on kiinnittynyt tiukasti rakenteeseen vetysidosten välityksellä. Kerrosten välinen vesi poistuu vain voimakkaan kuivauksen seurauksena (alle 11 %:n suhteellisessa kosteudessa).

4) Kemiallisesti sitoutunut vesi: Vesi, joka esiintyy sementin hydrataatio tuotteiden molekyyli-rakenteissa. Tämä vesi ei poistu kuivauksessa vaan kuumennuksen seurauksena hydraattien hajotessa.

Kovettuneeseen portlandsementtipastaan ”sitoutuneen” veden määrä riippuu alkuperäisen sementin koostumuksesta, hydrataatioasteesta sekä käytetystä ”sitoutuneen” veden määritelmästä ja mittausmenetelmästä /1/. Koska veden eri esiintymismuotojen välillä ei ole selvää rajaa, voidaan kemiallisesti sitoutuneen veden määritelmään sisällyttää myös kerrosten välissä oleva vesi /4/. Tällöin kemiallisesti sitoutunut vesi vastaa approksimatiivisesti näytteeseen jäänyttä vettä, kun näyte on tasapainossa 11 %:n suhteellisessa kosteudessa. Kemiallisesti sitoutuneen veden osuus täysin hydratoituneissa sementtipastoissa on n. 32 p-% hehkutetusta massasta /87/.

## 3 Suomessa tuotettujen sementtien hydrataatio-ominaisuuksista

Kokeellisen tutkimuksen tavoitteena oli selvittää Finnsementti Oy:n kahden tehtaan tuottamien portlandsementtien hydrataatio-ominaisuuksia. Tutkimusta varten valittiin Mega-tyypin (CEM I) sementti, johon ei lisätä seosaineita lukuun ottamatta lujuuden säätöön käytettävää kalkkikiveä.

### 3.1 Sementtiklinkkerit

Finnsementti Oy valmistaa kolmea sementtiklinkkeriä kahdella tehtaalla. Paraisten ja Lappeenrannan tehtailla tuotetaan portlandklinkkeriä ja Lappeenrannan tehtaalla lisäksi sulfaatinkestävää (SR) portlandklinkkeriä.

#### 3.1.1 Klinkkerin raaka-aineet ja pääkomponentit

Klinkkerin pääraaka-aine on kalkkikivi, joka koostuu pääasiassa kalsiumkarbonaatista ( $\text{CaCO}_3$ ). Klinkkerimineraalien muodostumiseen tarvitaan myös piidioksidia ( $\text{SiO}_2$ ), rautaoksidia ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ja alumiinioksidia ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Näitä saadaan tehtaiden yhteydessä olevien kalkkivilouhosten sivukivistä ja muun teollisuuden sivutuotteista.

Klinkkerin koostumusta säädetään analysoimalla säännöllisesti uunisyötteen ja klinkkerin kemiallista koostumusta, laskemalla näiden avulla tietyt suhdeluvut, ja muuttamalla raaka-aineiden syötösuhteita haluttuun suuntaan. Määritettävät suhdeluvut ovat kalkki-standardi, silikaattimoduuli ja alumiinimoduuli (taulukko 4). Näiden avulla pystytään laskemaan kalkkimäärä, joka enimmillään voi reagoida happamien oksidien kanssa polton aikana optimaalisissa valmistusolosuhteissa [1]. Suhdelukuja voidaan käyttää sekä uunisyötteen että klinkkerin koostumuksen määrittämiseen.

*Taulukko 4. Kalkki-standardi, silikaattimoduuli ja alumiinimoduuli mm. Finnsementti Oy:n käyttämien laskentakaavojen mukaan ja niiden keskimääräisiä vaihtelurajoja [1].*

	Laskentakaava	Vaihtelurajat
Kalkki-standardi KS	$100 \text{ CaO} / (2,8 \text{ SiO}_2 + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3)$	94–104
KorjKS (korjattu vapaan kalkin määrällä)	$100 (\text{CaO}-v\text{CaO}) / (2,8 \text{ SiO}_2 + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3)$	
Silikaattimoduuli SM	$\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$	2,4–2,7
Alumiinimoduuli AM	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$	1–4

Kun kalkkistandardi ylittää arvon 100, kalkin määrä on suurempi kuin teoreettisesti on mahdollista sitoutua. Korkeimpia kalkkistandardeja käytettäessä klinkkeriin jää sitoutumatonta, ”vapaata” kalkkia (CaO). Suhdeluvut eivät ota huomioon komponentteja, joita esiintyy klinkkerissä pieninä määrinä. Esimerkiksi sitoutumaton kaliumoksidi, K<sub>2</sub>O, näyttää pienentävän sitä kalkkimäärää, joka enimmillään voi sitoutua /1/. Vapaa kalkki ja magnesiumoksidi, MgO, voivat aiheuttaa paisumista ja säröilyä kovettuneessa betonissa. Siksi niiden määrää valvotaan asettamalla vaatimukset tilavuuden pysyvyydelle /90/.

Klinkkeriin syntyvät päämineraalit ovat trikalsiumsilikaatti, dikalsiumsilikaatti, trikalsiumaluminaatti ja tetrakalsiumalumiinaattiferriitti. Klinkkerimineraaleista käytettävät lyhenteet on esitetty taulukossa 5.

*Taulukko 5. Klinkkerimineraalit ja niiden lyhenteet.*

<b>Klinkkerimineraali</b>	<b>Kemiallinen kaava</b>	<b>Lyhenne</b>
Trikalsiumsilikaatti	3 CaO·SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S
Dikalsiumsilikaatti	2 CaO·SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S
Trikalsiumalumiinaatti	3 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A
Tetrakalsiumalumiinaattiferriitti	4 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF

Varsinaisten raaka-aineiden lisäksi polttoaineena käytetystä kivihielestä peräisin oleva tuhka reagoi raaka-aineiden kanssa ja muuttaa klinkkerin koostumusta. Tuhka koostuu pääasiassa silikaatti-, alumiini- ja rautaoksidoista. Tuhka lisää klinkkerin heterogeenisuutta. Polttovyöhykkeessä tuhka on sulaa ja osa siitä voi adsorboitua klinkkerinodulien pinnoille, missä se reagoi klinkkerimineraalien kanssa. Trikalsiumsilikaattia muuttuu dikalsiumsilikaatiksi, ja reaktiossa vapautuva kalkki reagoi tuhkakerroksen kanssa muodostaen dikalsiumsilikaattia. Polttoaineesta peräisin olevalla sulfaatilla voi olla merkitystä klinkkerin mineraalikoostumukselle ja klinkkeristä jauhattavan sementin hydrataatio-ominaisuuksille.

### **3.1.2 Klinkkerin valmistusprosessi**

Klinkkerin valmistusprosessi käsittää useita kivien louhinnan, murskauksen, lajittelun, homogenisoinnin ja hienomurskauksen vaiheita, joiden jälkeen raakajauhe esilämmittetään sykloneissa. Varsinainen sementtiklinkkerin poltto tapahtuu kiertouunissa n. 1400°C:n lämpötilassa, jolloin eri yhdisteet reagoivat keskenään ja sintraantuvat klinkkeriksi. Klinkkeri jäähdytetään nopeasti ilman avulla vajaan 200°C:n lämpötilaan, minkä jälkeen klinkkeri varastoidaan. Varsinainen sementti valmistetaan jauhamalla klinkkeriä kuulamyllyssä eri lisä- ja seosaineiden kanssa. Jauhatusvaiheessa raaka-aineeseen lisätään ainakin kipsiä sitoutumisajan säätämiseksi, kalkkikiveä lujuudenkehityksen säätämiseksi ja rautasulfaattia pelkistämään allergisoiva kromi.

Lappeenrannan tehtaalla rakennetaan eri raaka-aine-eristä siiloon kerroksellinen panos (1500–1600 tn), jossa raaka-aineen koostumus vaihtelee kerroksesta toiseen. Joka kerroksesta lasketaan erikseen moduulit ja näistä keskimääräiset moduulit. Kerrosten koostumusta muutetaan siten, että koko panokselle saadaan haluttu keskimääräinen koostumus. Panos tyhjenetään yläsiilosta välisiiloon useiden aukkojen kautta paineilman avulla, ja samalla eri kerrokset sekoittuvat. Samoin välisiilosta lasketaan panos alasii- loon, josta materiaali menee uuniin. Uutta panosta aletaan rakentaa välittömästi yläsii- lon tyhjennyttyä. Myös klinkkerityypin vaihto normaaliklinkkeristä SR-klinkkeriin tai päinvastoin käy kätevästi panosmenetelmällä, koska uunia ei tarvitse pysäyttää klinkke- rityypin muututtua. Paraisilla raaka-ainetta syötetään jatkuvatoimisesti raakamyllyn ja syklonien kautta suoraan uuniin.

Paraisten kiertouunin halkaisija on 4,75 m ja pituus 75 m. Pääpolttimena käytetään 1– kanavapoltinta sekä jäähdetyksessä 10 kpl satelliittijäähdyttäjiä. Polttoaineena käytetään hiili-petrokoksiseosta. Hiilen ja koksen tuhka reagoi syntyvien sementtimineraalien kanssa. Savukaasujen ohivirtaus- eli bypass-järjestelmällä pystytään vähentämään osa savukaasujen haitallisista komponenteista kuten klorideista.

Uunisyötteen lämpötila on n. 800–900°C uuniin menessään. Poltto tapahtuu suipolla akseliliekillä, joka lienee yli 30 m pitkä. Kuumin kohta uunissa on 5 m:n päässä poltti- mesta. Varsinainen polttovyöhyke on lähes yhtä pitkä kuin liekkikin. Syötteen läpime- noajaksi on arvioitu 0,5–1 h.

Lappeenrannassa on kaksi klinkkeriuunia, joista käytetään useimmiten vain yhtä. Uunin halkaisija on 3,9 m ja pituus 95 m. Uunisyötteen lämpötila on n. 700°C uuniin menses- sään. Pääpoltin on samanlainen kuin Paraisilla, ja jäähdetyksessä on 11 kpl satelliitti- jäähdyttimiä. Polttoaineena käytetään hiili-petrokoksiseosta. Polttovyöhykkeen pituus uunissa on n. 15 m.

Paraisilla raaka-aineet jauhetaan raakamyllyssä siten, että 90 µm:n seulajäännös on noin 10–15 %. Jäähdytystornin ja sähkösuotimien pöly sekoitetaan raaka-aineeseen, minkä jälkeen uunisyötteen määrä on 130 tn/h, ja klinkkeriä syntyy runsas 80 tn/h.

Lappeenrannassa uunisyötteen määrä on 48 tn/h ja valmista klinkkeriä saadaan 30–31 tn/h. Polttoaineesta muodostuva tuhka (10–15 %) reagoi klinkkerimineraalien kanssa.

Lappeenrannassa klinkkeriä varastoidaan vain sisävarastossa, Paraisilla klinkkeriä va- rastoidaan sekä klinkkerisiilossa että ulkona.

### 3.1.3 Näytteenotto

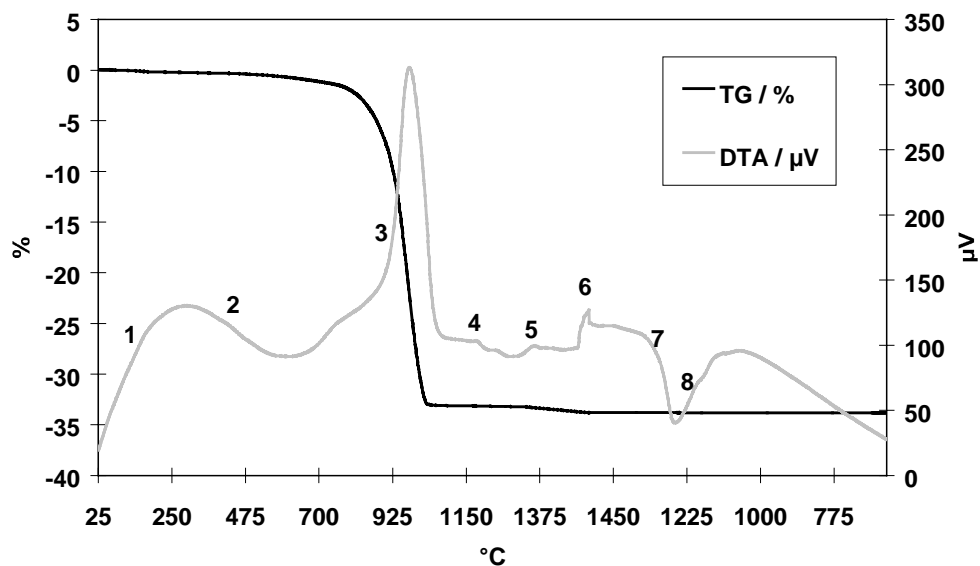
Jokaisesta klinkkerityypistä otettiin n. 50 kg:n näyte. Paraisten klinkkeri otettiin 29.3.1996, Lappeenrannan sulfaatinkestävä klinkkeri 15.4.1996 ja Lappeenrannan nor- maaliklinkkeri 22.4.1996. Klinkkeriä ei voitu ottaa suoraan klinkkerin purkautuessa uu- nista, vaan syöttövirrasta jäähtyvän siilon kautta tai hihnakuljettimelta. Klinkkeriä vas- taavat sementtierät (á n. 200 kg) otettiin, kun klinkkeri oli jauhettu kuulamyllyssä yh- dessä kipsin ja kalkkikiven kanssa.

### 3.1.4 Uunisyötteen terminen käyttäytyminen

Lappeenrannan normaaliklinkkeriä vastaavan uunisyötteen (25.4.1996) käyttäytymistä kiertouunissa analysoitiin laboratoriossa termovaa'an avulla, jossa syöte ensin kuumentettiin kontrolloidusti n. 1500°C:n lämpötilaan ja sitten välittömästi jäädytettiin. Termovaaka rekisteröi koko ajan näytteen painohäviötä (TG) sekä näytteeseen sitoutuvaa (endoterminen) tai näytteestä vapautuvaa (eksoterminen) energian määrää (DTA). DTA:n endotermitiset piikit osoittavat termovaaka-ajon tulostuksessa ylöspäin ja eksotermitiset alaspäin.

Termovaaka-ajossa lämpötilan nostonopeus oli 20°C/min. Maksimilämpötilaan ajo kesti n. 2 h ja jäähdytykseen meni vajaa 3 h. Kuvaan 13 on numeroilla merkitty prosessin eri vaiheet, jotka on tulkittu seuraavasti:

- 1 adsorboituneen veden haihtumista, muutoksia ominaislämmöissä
- 2 paluu peruskäyrälle, mineraalien kidejärjestelmien muutoksia, vesipitoisten mineraalien hajoamista
- 3 karbonaattimineraalien kalsinointi, johon liittyy voimakas painohäviö, ”olkapää” johtuu mahdollisesti eri kalkkikivityypeistä (esim. hieno tai karkea tai kalsiitti tai dolomiitti)
- 4 vapaan kalkin hidas reagointi silikaattien kanssa beliitiksi, sulan muodostumista aluminaatti- ja ferriittifaaseissa
- 5 beliitin reagointi edelleen vapaan kalkin kanssa aliitiksi
- 6 aluminaatti- ja ferriittifaasien lisäksi myös muissa klinkkerifaaseissa (silikaatit) alkaa tapahtua sulamista
- 7 aluminaatti- ja ferriittifaasien kiteytyminen jäähtymisvaiheessa
- 8 paluu peruskäyrälle, mahdollisesti klinkkerimineraalien kidejärjestelmien muutoksia.



Kuva 13. Klinkkerin muodostumisen vaiheet termovaa'alla analysoituina. DTA = sitoutuva tai vapautuva energia, TG = painohäviö. Numerointi kts. teksti.

Aliittia alkaa syntyä beliiitistä ja vapaasta kalkista n. 1270°C:n lämpötilassa. Aliitin synnyn päävaihe tapahtuu n. 1335°C:ssa. Klinkkerin muodostumisen kannalta aliitin syntyy on kaikkein tärkein ja eniten energiaa kuluttava vaihe. Tehtaan kiertoounissa vaihe 6 jää pois, koska silikaatteja ei koskaan ajeta täysin suliksi. Vain aluminaatti- ja ferriittifaasit ovat sulia, ja aliitin ja beliiitin reaktiot tapahtuvat korvautumisreaktioiden kautta kiteisessä tilassa.

### 3.1.5 Klinkkerin kemiallinen koostumus

Klinkkerien kemiallinen koostumus on määritetty röntgenfluoresenssimenetelmällä (XRF) tehtailta lukuun ottamatta vapaan kalkin (vCaO) määrää, joka on määritetty titraamalla sekä kalium- ja natriumoksideja. Ne taas on määritetty atomiabsorptiospektrofotometrisesti (AAS) (taulukko 6). Lisäksi taulukossa on esitetty kemiallisen koostumuksen perusteella lasketut kalkkistandardi (KS), silikaattimoduuli (SM) ja alumiinimoduuli (AM). Kalkkistandardi on laskettu myös korjattuna vapaan kalkin määrällä.

Taulukko 6. Klinkkerien kemiallinen koostumus ja klinkkereistä lasketut moduulit.

XRF	Parainen 29.3.1996	Lappeenranta SR 15.4.1996	Lappeenranta 22.4.1996
SiO <sub>2</sub>	20,34	20,92	20,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,87	2,80	3,99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,73	4,25	2,56
CaO	65,01	64,94	64,42
MgO	3,33	1,13	1,51
vCaO (kem. anal.)	1,30	2,00	1,30
SO <sub>3</sub>	1,40	1,30	1,95
K <sub>2</sub> O (AAS)	1,08	0,42	0,59
Na <sub>2</sub> O (AAS)	0,92	0,65	1,10
Na <sub>2</sub> O-ekvivalentteina*	1,63	0,93	1,49
KS	100,8	100,5	99,6
KS (korj. vCaO)	98,8	97,4	97,6
SM	2,68	2,97	3,18
AM	1,78	0,66	1,56

\* 1 mol K<sub>2</sub>O : 1 mol Na<sub>2</sub>O = 0,658 p-% K<sub>2</sub>O: 1,000 p-% Na<sub>2</sub>O

### 3.1.6 Klinkkerin mineraalikoostumus

Syntyvien klinkkerimineraalien määrät lasketaan klinkkerin kemiallisen analyysin perusteella Boguen kaavojen avulla (taulukko 7). Päämineraalit voidaan laskea myös ottamalla huomioon korjauskertoimen vapaan kalkin (vCaO) määrä.

Taulukko 7. Klinkkerimineraalien laskeminen Boguen kaavojen avulla.

C <sub>3</sub> S	4,07 CaO - (7,60 SiO <sub>2</sub> + 6,72 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,43 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
C <sub>3</sub> S (korj.)	4,07 CaO - 4,07 vCaO - (7,60 SiO <sub>2</sub> + 6,72 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,43 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
C <sub>2</sub> S	2,87 SiO <sub>2</sub> - 0,754 C <sub>3</sub> S
C <sub>2</sub> S (korj.)	2,87 SiO <sub>2</sub> - 0,754 C <sub>3</sub> S + 3,07 vCaO
C <sub>3</sub> A	2,65 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1,69 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>4</sub> AF	3,04 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Kuitenkin raaka-aineen koostumuksen, raekoon ja prosessiolojen vuoksi todelliset klinkkerimineraalien määrät saattavat poiketa huomattavastikin lasketuista määristä. Todelliset klinkkerimineraalien määrät voidaan määrittää pintavalomikroskopian avulla laskemalla. Taulukossa 8 on esitetty Boguen kaavoilla lasketut tutkittavien klinkkerien mineraalikoostumukset. Yhteistä kaikille kolmelle klinkkerille oli erittäin suuri aliitin

määrä, beliittiä oli selvästi alle 10 %. Vapaan kalkin määrä saadaan suoraan kemiallisesta määrittämisestä. Vapaan magnesiumoksidin määrä on kirjallisuuden mukaan suunnitteen sama kuin kokonais-MgO (%) miinus yksi prosenttiyksikkö /88/.

*Taulukko 8. Mineraalikoostumukset laskettuna Boguen kaavoilla korjattuna vapaan kalkin määrällä.*

	<b>Parainen 29.3.1996</b>	<b>Lappeenranta SR 15.4.1996</b>	<b>Lappeenranta 22.4.1996</b>
	%	%	%
C <sub>3</sub> S	73,5	72,4	68,2
C <sub>2</sub> S	2,9	5,4	8,2
C <sub>3</sub> A	8,3	0,2	6,2
C <sub>4</sub> AF	8,3	12,9	7,8
vCaO*	1,3	2,0	1,3
vMgO**	2,3	0,1	0,5

\* vCaO määrä kemiallisen analyysin tuloksesta

\*\* vMgO määrä XRF-analyysin tulos miinus 1 %-yksikkö

## 3.2 Sementit

### 3.2.1 Sementtien koostumus

Finnsementti Oy valmisti viittä erityyppistä sementtiä kahdella tehtaalla keväällä 1996 (taulukko 9). Valkosementtiä ei valmisteta Suomessa vaan Tanskassa, josta se tulee Finnsementti Oy:lle valmiiksi jauhattuna. Lisäksi taulukossa on esitetty käytettävien seosaineiden (kalkkikivi, masuunikuona, silika) vaihtelurajat standardin /91/ mukaan. Seosaineiden avulla sementin valmistaja säätää sementin lujuusluokan vaadituksi. Tutkimukseen otettiin tässä projektissa Mega-tyypin (sekä Parainen että Lappeenranta) tai SR-tyypin (Lappeenranta) sementit, joihin ei lisätä kuonaa.

*Taulukko 9. Finnsementti Oy:n tuottamat sementtityypit, niiden valmistuspaikat sekä seosaineiden vaihtelurajat standardin /91/ mukaan keväällä 1996.*

<b>Sementti</b>	<b>Parainen</b>	<b>Lappeenranta</b>	<b>Seosaineita %</b>
CEM II A 42,5 (Yleis)	x	x	6–20*
CEM II A 42,5 R (Rapid)	x	x	6–20*
CEM II A 52,5 R (Pika)	x	x	6–20*
CEM I 42,5 R (Mega)	x		0–5
CEM I 42,5 R (SR)		x	0–5
CEM I 52,5 R (Valko)	x (tuonti)	x (tuonti)	0–5

\* Silikaa enintään 10 %



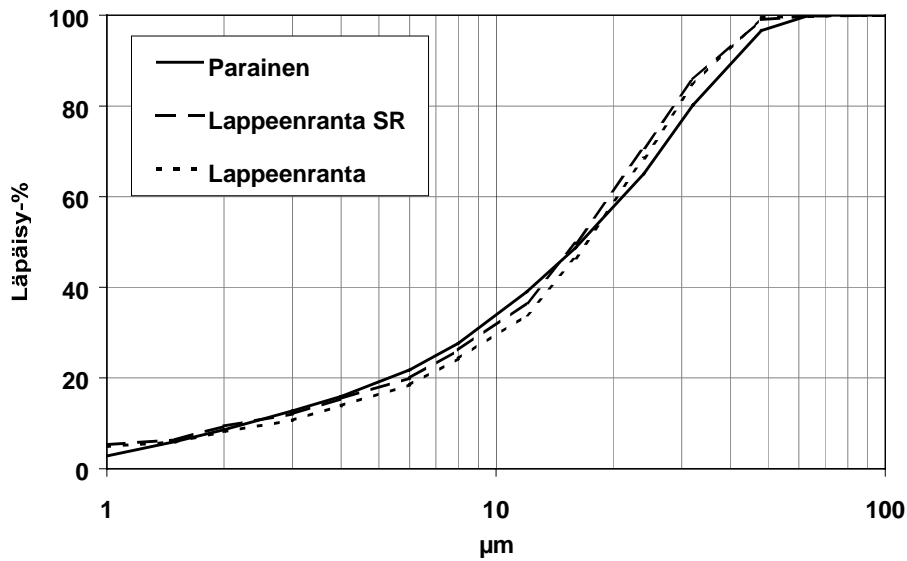
Taulukossa 10 on esitetty tutkittujen sementtien koostumus. Jauhatuksen yhteydessä klinkkerin joukkoon lisätään kipsiä hidastamaan alkureaktioita, kalkkikiveä lujuuden säätämiseksi ja rautasulfaattia,  $\text{FeSO}_4$ , pelkistämään voimakkaasti allergisoiva kuudenarvoinen kromi kolmenarvoiseksi. Taulukossa on esitetty myös kokonaissulfaattimäärät laskettuna  $\text{SO}_3$ :na. Sulfaattia tulee sementtiin itse klinkkeristä (raaka-aineista sekä polttoaineesta) sekä sementin joukkoon sekoitettavista kipsistä ja  $\text{FeSO}_4$ :sta.

*Taulukko 10. Sementtien koostumus ja kokonaissulfaattimäärät.*

	<b>Parainen 29.3.1996</b>	<b>Lappeenranta SR 15.4.1996</b>	<b>Lappeenranta 22.4.1996</b>
	%	%	%
Klinkkeri	90,7	91,4	91,4
Kipsi	4,1	5	3,5
Kalkkikivi	4,7	3	4
$\text{FeSO}_4$	0,6	0,6	0,6
Kokonais- $\text{SO}_3$	3,4	3,4	3,5
Ominaispinta-ala	396 m <sup>2</sup> /kg	398 m <sup>2</sup> /kg	369 m <sup>2</sup> /kg

### 3.2.2 Hienous ja ominaispinta-ala

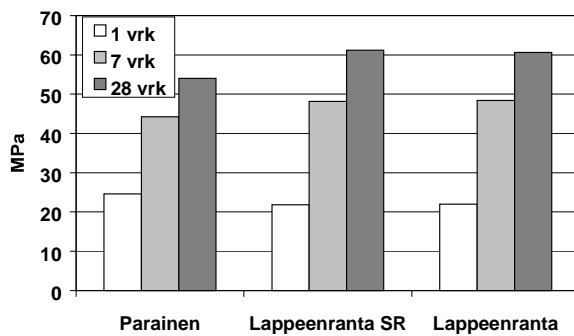
Sementtien hienoudet on määritetty Cilas-menetelmällä tehtailla (kuva 14 ja taulukko 10). Lappeenrannan SR-tyypin sementti jauhetaan normaalisti karkeammaksi kuin Mega-tyypin sementti, mutta tähän projektiin SR-sementti jauhettiin erikseen samaan hienouteen kuin Mega-tyypin sementti. Lappeenrannassa ei myöskään tuoteta Mega-tyypin normaalisementtiä, mutta tähän tutkimukseen sitäkin jauhettiin erikseen normaalia portlandklinkkeristä. Tutkimuksessa mukana olevista Lappeenrannan sementeistä normaali-Mega-sementti on hieman karkeampaa kuin SR-Mega-sementti.



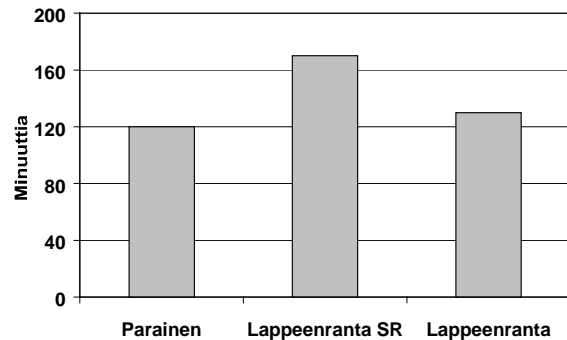
Kuva 14. Tutkimuksessa käytettyjen sementtien hienoudet.

### 3.2.3 Lujuudet ja sitoutumisajat

Tutkittuja klinkkereitä vastaavat sementtien puristuslujuudet on määritetty tehtailla (kuva 15a) standardin mukaisesti /89/. Sitoutumisajat on määritetty standardin /90/ mukaan (kuva 15b).



Kuva 15a. Sementtien puristuslujuudet.



15b. Sementtien sitoutumisajat.

## 3.3 Sementtipastat

### 3.3.1 Valut

Vesi-sementtisuhde valuissa oli 0,4, ja vetenä käytettiin tislattua vettä. Hobart-sekoittimeen kaadettiin ensin pohjalle vesi, sitten sementtijauhe ja sekoitettiin aluksi n. 10 sekuntia nopeudella 1 ja loput yhden minuutin sekoitusajasta nopeudella 2. Pastan ikää alettiin mitata sementin lisäyksestä.

Sekoituksen jälkeen pasta kauhottiin 40 mm x 40 mm x 160 mm:n kokoisiin prisma-muotteihin, jotka suljettiin muovipussiin. Vuorokauden iässä muotit purettiin, ja näytteet siirrettiin muovipusseissa kosteushuoneeseen (RH 95 %, 20°C).

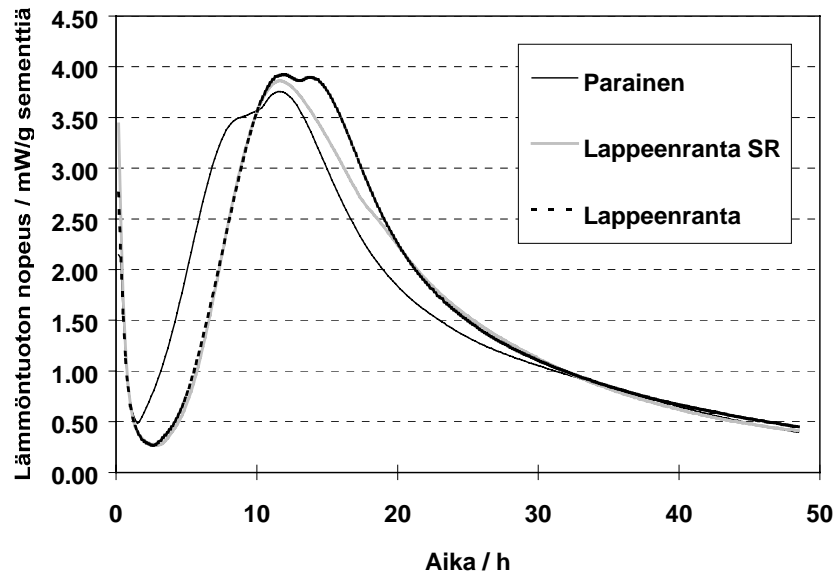
### 3.3.2 Sementtipastojen lämmöntuotto

Kirjallisuusosassa (luku 2.3.1 kuva 9) on esitetty isotermisellä kalorimetrillä määritetty tyypillisen portlandsementtipastan lämmöntuoton nopeus ajan funktiona. Taylorin /4/ mukaan kuvaan merkityt numerot on tulkittu eri julkaisujen perusteella seuraavasti:

- A vettymisestä johtuva eksotermisen reaktion sekä alkuvaiheen reaktiot, jotka aiheuttavat geelimäisen pinnoitteen sementtirakeiden pinnalle sekä lyhyiden, sauvamaisten ettringiittikiteiden muodostumisen
- B kiihtyvän vaiheen reaktioihin liittyvä pääpiikki, jonka aikana muodostuu runsaasti kalsiumsilikaattihydraattia (C-S-H) sekä kalsiumhydroksidia  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- C monissa sementeissä n. 16 h:n iässä tavattu piikki, joka liittyy ettringiitin uudelleen muodostumiseen
- D heikommin havaittavissa oleva piikki, joka liittyy ferriittifaasin hydrataatioon tai ettringiitin muuttumiseen monosulfaatiksi.

Leif Fjällberg Tukholman Cement och Betong Institutista analysoi sementit isotermisellä kalorimetrillä +20°C:en lämpötilassa. Seuranta-aika oli 48 h.

Kuvaan 16 on koottu kaikkien kolmen sementin lämmöntuoton nopeus ajan funktiona. Lappeenrannan SR-sementissä pääpiikki muodostui yhdestä piikistä, kun taas muissa kahdesta lähekkäin olevasta piikistä. Paraisten sementillä lämmöntuotto pääreaktiossa alkoi kiihtyä varhain. Paraisten sementillä oli myös nopea varhaislujuuden kehitys. Lappeenrannan SR-sementissä on havaittavissa heikko piikki n. 18 h:n kohdalla, mikä vastannee kuvan 9 neljättä piikkiä (D). Se liittyy AFt-faasin muuttumiseen monosulfaatiksi /4/. Taylorin /4/ mukaan pääpiikin ensimmäinen osa liittyy C-S-H-faasin ja  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :in muodostumiseen ja jälkimmäinen osa ettringiitin uudelleen muodostumiseen.



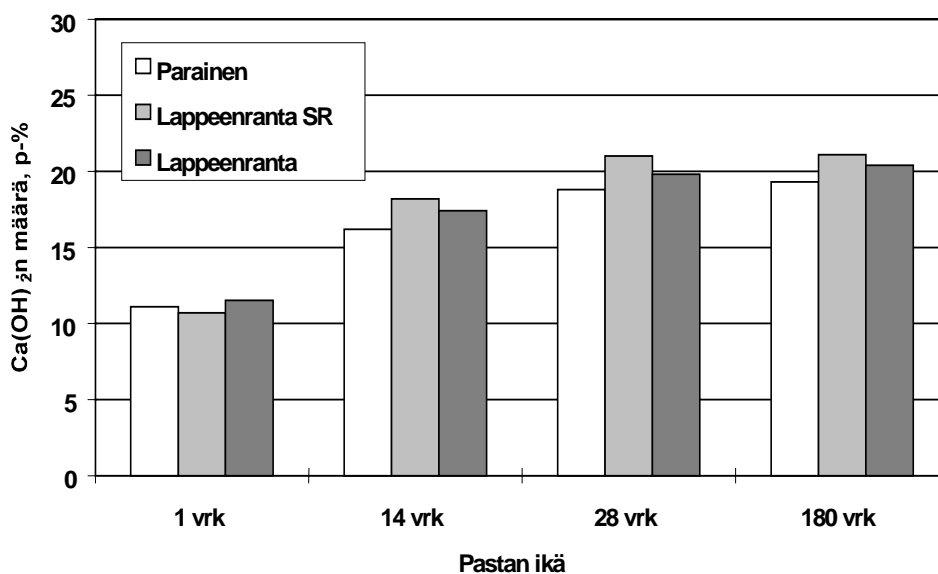
Kuva 16. Sementtipastojen lämmöntuoton nopeus ajan funktiona.

### 3.3.3 Hydrataatioaste

Hydrataatioaste määritettiin termovaa'alla ajamalla kukin näyte ilma-atmosfäärissä 1000°C:n lämpötilaan (lämmitysnopeus 5°C/min). Kosteushuoneessa säilytetyistä prismoista otettiin näytteet 1, 14, 28 ja 180 vrk:n iässä murskaamalla kovettunutta pastaa. Pastan reaktio pysäytettiin upottamalla murske asetoniin, jossa sitä säilytettiin 1 vrk. Tämän jälkeen murske jauhettiin huumareessa ja kuivatettiin 1 h:n ajan lämpökaapissa 40°C:ssa. Lämpökaapista jauhe siirrettiin pieniin muovipusseihin, ja näytteitä säilytettiin eksikaattorissa, kunnes ne ajettiin termovaa'alla. Näytteet karbonatoituivat hie-man, kun asetonissa olleet murskeet jauhettiin huumareessa ja kuivatettiin lämpökaapissa. 28 ja 180 vrk:n ikäiset pastat pääsivät karbonatoitumaan muita enemmän pitempien lämpökaappikäsittelyjen ja säilytysaikojen takia.

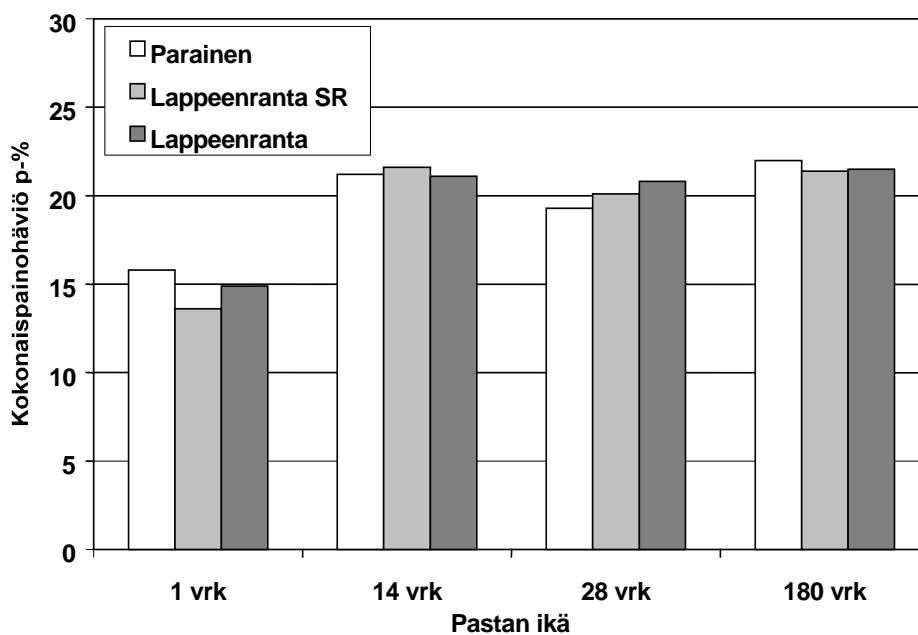
Termokäyrissä havaittu näytteiden painohäviö jaettiin viiteen peräkkäiseen vyöhykkeeseen. Painohäviövyöhykkeiden rajalämpötilat vaihtelivat jonkin verran eri näytteissä. Kalsiumhydroksidin hajoamisen huippu kolmannella vyöhykkeellä sattui eri näytteissä välille 484–513°C sekä karbonaattihajoamisen huippu viidennellä vyöhykkeellä välille 743–773°C.

Kuvaan 17 laskettiin kalsiumhydroksidin määrä korjattuna ottaen huomioon ”ylimääräinen” karbonatoituminen. Korjaukset tehtiin olettamalla, että kunkin pastan CaCO<sub>3</sub>:n määrä 1 vrk:n kohdalla oli yhtä suuri kuin sementtiin jauhatuksen yhteydessä lisätty CaCO<sub>3</sub>:n määrä. Erotus verrattuna pastojen 14 vrk:n, 28 vrk:n ja 180 vrk:n CaCO<sub>3</sub>:n määriin muunnettiin laskemalla Ca(OH)<sub>2</sub>:ksi, joka lisättiin analysoidun Ca(OH)<sub>2</sub>:n määrään. Näin lasketun Ca(OH)<sub>2</sub>:n määrän voidaan tulkita riippuvan sementtipastan hydratoitumisasteesta.



Kuva 17. Kalsiumhydroksidin määrä eri-ikäisissä pastoissa. Tulokset on korjattu ottaen huomioon pastan karbonatisoituminen.

Kokonaispainohäviö korjattiin vähentämällä siitä painoero, joka syntyi kun karbonatisoitumisessa syntynyt  $\text{CaCO}_3$  muutettiin  $\text{Ca(OH)}_2$ :ksi. Kokonaispainohäviö (kuva 18) kasvoi selvästi näytteen ikääntyessä yhdestä vuorokaudesta 14 vrk:een, minkä jälkeen kokonaispainohäviö tasaantui. Pidentyneiden säilytysaikojen ja lämpökaappikäsittelyjen vuoksi vapaata vettä ja mahdollisesti myös sitoutunutta vettä pääsi haihtumaan enemmän 28 vrk:n ikäisistä pastoissa.



Kuva 18. Sitoutuneen veden määrä määritettynä kokonaispainohäviönä. Tulokset on korjattu ottaen huomioon pastan karbonatisoituminen.

## 4 Yhteenveto

Portlandsementin hydrataatio on monimutkainen prosessi, ja siihen vaikuttavat erityyppiset tekijät. Prosessi koostuu useista sekä samanaikaisista että toisiaan seuraavista kemiallisista reaktioista, jotka ovat myös toisistaan riippuvaisia. Sementin hydrataatiota ja siihen liittyviä kemiallisia reaktioita on tutkittu laajasti. Tietämys hydrataation kulusta on huomattavasti lisääntynyt viimeisten kahdenkymmenen vuoden aikana etenkin analyysimenetelmien kehityksen myötä.

Prosessin monimutkaisuuden vuoksi hydrataatiokemiaa on selvitetty pääasiassa tutkimalla sementin sisältämien yksittäisten komponenttien reaktioita. Useita toisistaan poikkeavia teorioita on esitetty hydrataation eri vaiheille, mutta yleisesti hyväksyttyä selitystä hydrataation kulusta ei ole pystytty esittämään.

Mekanististen teorioiden kehittämistä vaikeuttaa etenkin se, että eri laboratorioissa saatujen kokeellisten tulosten suora vertailu on hankalaa. Syynä ovat mm. käytettyjen lähtöaineiden reaktiivisuuserot sekä se, että eri tutkimusryhmät keskittyvät tutkimaan vain hydrataation yksittäisiä vaiheita tai käyttävät erityyppisiä mittaumenetelmiä. Etenkin mikroskopiaan perustuvissa materiaalin rakenne- ja morfologiatutkimuksissa näytteen esikäsittelyllä voi olla merkittävää vaikutusta saatuihin tuloksiin. Myös eri tutkimuksissa käytetyt kojärjestelyt saattavat poiketa toisistaan. Tästä on esimerkkinä vesi-sementtisuhte, jolla on oleellista merkitystä hydrataation kululle.

Tämän tutkimuksen kirjallisuusosassa hydrataatiota on tarkasteltu lähinnä kemialliselta kannalta ja tavoitteena on ollut antaa yleiskuva hydrataation vaiheittaisesta etenemisestä ja eri vaiheisiin liittyvistä reaktioista. Myös muodostuneiden reaktiotuotteiden koostumusta, rakennetta ja morfologiaa on käsitelty. Taulukossa 11 on esitetty yhteenvetona portlandsementin hydrataation päävaiheet, niihin liittyvät kemialliset ja fysikaaliset prosessit sekä näiden prosessien vaikutus sementtipastan mekaanisiin ominaisuuksiin.

Tutkimuksen kokeellisessa osassa vertailtiin suomalaisten sementtien hydrataatio-ominaisuuksia. Paraisten Mega-sementin varhaislujuus kehittyi hieman nopeammin kuin Lappeenrannan sementeillä, ja loppulujuus jäi jonkin verran alhaisemmaksi. Lujuuden kehitys oli puolestaan jonkin verran nopeampaa Lappeenrannan sementeillä 7 vrk:sta alkaen. Lappeenrannan SR-sementti sitoutui selvästi hitaammin kuin tutkitut normaalit portlandsementit. Vastaavasti sitoutuneen veden määrä 1 vrk:n iässä oli pienin SR-sementtipastassa.

Isotermisellä kalorimetrillä mitatut lämmöntuoton nopeudet ajan funktiona korreloivat hyvin varhaislujuuden kehityksen kanssa. Paraisten sementillä lämmöntuotto pääreaktiossa alkoi kiihtyä varhain, ja sillä oli myös nopea varhaislujuuden kehitys. Sama suuntaus näkyi myös  $\text{Ca(OH)}_2$ :n määrän kasvussa pastan vanhetessa. Muodostuneen  $\text{Ca(OH)}_2$ :n ja sitoutuneen veden määrien perusteella eri sementtipastojen hydratoitumisasteessa ei ollut merkittävää eroa tutkitulla aikavälillä (180 vrk).

Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon, että kokeellisessa osassa tutkittiin yksittäisiä näytteitä. Samankin tehtaan klinkkereissä ja sementeissä esiintyy normaalia raaka-aineista ja prosessista johtuvaa vaihtelua. Lisäksi sementtien lujuuden kehitykseen ja

hydrataatioasteeseen vaikuttavat monet tekijät, esimerkiksi pienet erot sementtien hienoudessa tai lämpötilassa. Tutkimus osoitti kuitenkin, että Suomen kahden eri sementtitehtaan kolmen portlandsementin hydrataatio-ominaisuuksissa ei ollut merkittävää eroa.

*Taulukko 11. Portlandsementin hydrataation eri vaiheet ja niihin liittyvät kemialliset ja fysikaaliset prosessit.*

Reaktiovaihe	Kemiallinen prosessi	Reaktion kinetiikka ja fysikaalinen prosessi	Merkitys mekaanisille ominaisuuksille
Alkuvaihe (ensimmäiset minuutit)	Ionien nopeaa liukenemistä; C <sub>3</sub> S:n hydratoitumista; AFt-faasin muodostumista	Kemiallinen kontrolli, nopea reaktio; suuri lämmöntuoton nopeus	Muutokset nestefaasin koostumuksessa voivat vaikuttaa sitoutumiseen
Lepovaihe (ensimmäiset tunnit)	Ionien liukeneminen jatkuu; Ca <sup>2+</sup> -ionikonsentraatio nousee ja ylittää kyllästysasteen; Ca(OH) <sub>2</sub> :n ja C-S-H:n ydintyminen alkaa	Nukleaatiokontrolli, hidas; alkuvaiheen hydrataatio tuotteiden muodostumista, alhainen lämmöntuoton nopeus, jatkuva viskositeetin kasvu	AFt- ja AFm-faasien muodostuminen voi vaikuttaa sitoutumiseen ja työstettävyyteen
Kiihtyvä vaihe (n. 3–12h)	C <sub>3</sub> S:n nopea hydratoituminen tuottaa C-S-H-faasia ja Ca(OH) <sub>2</sub> :a; Ca <sup>2+</sup> -ionikonsentraatio laskee	Kemiallinen kontrolli, nopea; Nopea hydraattien muodostuminen johtaa pastan kiinteytymiseen ja huokoisuuden laskuun, suuri lämmöntuoton nopeus	Muutos plastisesta jäykkään muotoon, alkulujuuden kehittyminen
Hidastuva vaihe ja loppuvaihe	C-S-H-faasin ja Ca(OH) <sub>2</sub> :n muodostuminen jatkuu; Ettringiitti reagoi monosulfaatiksi; C <sub>2</sub> S:n hydratoituminen tulee merkittäväksi, C-S-H-faasin polymeroitumista	Kemiallinen ja diffuusiokontrolli, hidas; Huokoisuuden jatkuva lasku, partikkelien välisten sidosten muodostumista, lämmöntuoton nopeus laskee	Lujuus kasvaa, hydratoituneen pastan huokoisuus ja morfologia vaikuttavat mm. loppulujuuteen

## Lähdeluettelo

- /1/ *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Toim. Peter C. Hewlet, 4. p., Lontoo: Arnold, 1998. 1053 s.
- /2/ Mehta, K. M. & Monteiro, J. M. *Concrete*. 2. p., NJ: Inkwell Publishing Services, 1993. 548 s.
- /3/ *Suomalainen sementti*. Finnsementti Oy, 1996. 36 s.
- /4/ Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*. 2. p., Lontoo: Thomas Telford Publishing, 1997. 459 s.
- /5/ Jawed, I., Skalny, J. & Young, J. F. Hydration of Portland Cement. Teoksessa: *Structure and Performance of Cements*. Toim. P. Barnes. Lontoo: Applied Science Publishers, 1983. s. 237–317.
- /6/ Taylor, H. F. W., Barret, P., Brown, P.W., Double, D. D., Frohnsdorff, G., Johansen, V., Ménétrier-Sorrentino, D., Odler, I., Parrott, L. J., Pommersheim, J. M., Regourd, M. & Young, J. F. The Hydration of Tricalcium Silicate. *Matér. Constr.* Vol. **17** (1984) s. 457–468.
- /7/ Gartner, E. M. & Gaidis, J. M. Hydration Mechanisms I. Teoksessa: *Materials Science of Concrete I*. Toim. J. P. Skalny. Westerville, OH: American Ceramic Society, 1989. s. 95–124.
- /8/ Brown, P. W., Franz, E., Frohnsdorff, G. & Taylor H. F. W. Analyses of the Aqueous Phase During Early C<sub>3</sub>S Hydration. *Cem. Concr. Res.* Vol. **14** (1984) s. 257–262.
- /9/ Wu, Z.-Q. & Young, J. F. Formation of Calcium Hydroxide from Aqueous Suspensions of Tricalcium Silicate. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **67** (1984) 48–51. Viitteen /4/ kautta.
- /10/ Damidot, D. & Nonat A. Investigations of the C<sub>3</sub>S Hydration Process During the First Hours of Hydration. Teoksessa: *Hydration and Setting of Cement*. Toim. A. Nonat & C. Mutin, E. & F.N. Spon. GB: 1992. s. 23–34.
- /11/ Barret, P., Ménétrier, D. & Bertrandie, D. Mechanism of Dissolution and Problem of the Congruency in the Very Initial Period and Later on. *Cem. Concr. Res.* Vol. **13** (1983) s. 728–738.
- /12/ Grutzeck, M. W. & Ramachandran, A. R. An Integration of Tricalcium Silicate Hydration Models in Light of Recent Data. *Cem. Concr. Res.* Vol. **17** (1987) s. 164–170.
- /13/ Barret, P., Ménétrier, D. & Bertrandie, D. Comparative Study of C-S-H Formation from Supersaturated Solutions and C<sub>3</sub>S Solution Mixtures. *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement*, Paris, **II** (1980). S. II 261–266.



- /14/ Barret, P., Ménétrier, D., Bertrandie, D. & Regourd, M. Thermodynamic and Kinetic Aspects of  $C_3S$  Passage in Solution and C-S-H Formation. *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement*, Paris, **II** (1980). S. II 279–284.
- /15/ Tadros, M. E., Skalny, J. & Kalyoncu R. S. Early Hydration of Tricalcium Silicate. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **59** (1976) s. 344–347.
- /16/ Young, J. F., Tong, H. S. & Berger, R. L. Compositions of Solutions in Contact with Hydrating Tricalcium Silicate Pastes. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **60** (1977) s. 193–198.
- /17/ Skalny J. & Young., J. F. Mechanisms of Portland Cement Hydration. *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement*, Paris, **I** (1980). S. II 1/3–1/45.
- /18/ Tattersall, G. H. & Banfill, P. F. G. *The Rheology of Fresh Concrete*. Pohjois-Irlanti: Pitman Books, 1983. 356 s.
- /19/ Regourd, M., Thomassin, J. H., Baillif, P. & Touray J. C. Study of the Early Hydration of  $Ca_3SiO_5$  by X-ray Photoelectron Spectrometry. *Cem. Concr. Res.* Vol. **10** (1980) s. 223–230.
- /20/ Jennings, H. M. Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **69** (1986) s. 614–618.
- /21/ Brown, P. W., Pommersheim, J. & Frohnsdorff. G. A Kinetic Model for the Hydration of Tricalcium Silicate. *Cem. Concr. Res.* Vol. **15** (1985) s. 35–41.
- /22/ Double, D. D. New Developments in Understanding the Chemistry of Cement Hydration. *Phil. Trans. R. Soc. London.* Vol. **A310** (1983) s. 52–66. Viitteen /4/ kautta.
- /23/ Birchall, J. D., Howard, A. J. & Double, D. D. Some General Considerations of a Membrane/Osmosis Model for Portland Cement Hydration. *Cem. Concr. Res.* Vol. **10** (1980) s. 145–155.
- /24/ Dent Glasser, L. S. Osmotic Pressure and the Swelling of Gels. *Cem. Concr. Res.* Vol. **9** (1979) s. 515–517.
- /25/ Odler, I. & Dörr, H. Early Hydration of Tricalcium Silicate, II. The Induction Period. *Cem. Concr. Res.* Vol. **9** (1979) s. 277–284.
- /26/ Fierens, P. & Verhaegen, J. P. Hydration of Tricalcium Silicate in Paste – Kinetics of Calcium Ions Dissolution in the Aqueous Phase. *Cem. Concr. Res.* Vol. **6** (1976) s. 337–342.
- /27/ Brough, A. R., Dobson, C. M., Richardson, I. G. & Groves, G. W. In Situ Solid-State NMR Studies of  $Ca_3SiO_5$ : Hydration at Room Temperature and at Elevated Temperatures Using  $^{29}Si$  Enrichment. *J. Mater. Sci.* Vol. **29** (1994), s. 3926. Viitteen /1/ kautta.

- /28/ Taylor, H. F. W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **69** (1986) s. 464–467.
- /29/ Taylor, H. F. W. Nanostructure of C-S-H: Current Status. *Adv. Cem. Based Mater.* Vol. **1** (1993) s. 38–46. Viitteen /4/ kautta.
- /30/ Diamond, S. Cement Paste Microstructure – an Overview at Several Levels. *Proc. Conf. Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties*, Slough. Cem. Concr. Assoc. (1976) s. 2–30. Viitteen /4/ kautta.
- /31/ Jennings, H. M., Dalgeish, B. J. & Pratt, P.L. Morphological Development of Hydrating Tricalcium Silicate as Examined by Electron Microscopy Techniques. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **64** (1981) s. 567–572. Viitteen /4/ kautta.
- /32/ Pritts, I. M. & Daugherty, K. E. The Effect of Stabilizing Agents on the Hydration Rate of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. *Cem. Concr. Res.* Vol. **6** (1976) s. 783–796.
- /33/ Kantro, D.L. & Weise, C. H. Hydration of Various Beta-Dicalcium Silicate Preparations. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **62** (1979) s. 621–626.
- /34/ Fujii, K & Kondo W. Rate and Mechanism of Hydration of  $\beta$ -Dicalcium Silicate. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **62** (1979) s. 161–167.
- /35/ Colleparidi, M., Baldini, G., Pauri, M. & Corradi M. Tricalcium Aluminate Hydration in the Presence of Lime, Gypsum or Sodium Sulfate. *Cem. Concr. Res.* Vol. **8** (1978) s. 571–580.
- /36/ Pommersheim, J. & Chang, J. Kinetics of Hydration of Tricalcium Aluminate in the Presence of Gypsum. *Cem. Concr. Res.* Vol. **18** (1988) s. 911–922.
- /37/ Colleparidi, M., Baldini, G., Pauri, M. & Corradi, M. Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Calcium Sulfate. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **62** (1979) s. 33–35.
- /38/ Mehta, P. K. Scanning Electron Micrographic Studies of Ettringite Formation. *Cem. Concr. Res.* Vol. **6** (1976) s. 169–182.
- /39/ Schrivener, K. L. & Pratt, P. L. Microstructural Studies of the Hydration of C<sub>3</sub>A and C<sub>4</sub>AF Independently and In Cement Paste. *Br. Ceram. Proc.* Vol. **35** (1984) 207–220. Viitteen /4/ kautta.
- /40/ Bailey, J. F. & Hampson, C. J. The Microstructure and Chemistry of Tricalcium Aluminate Hydration. *Phil. Trans. R. Soc. London.* Vol. **A310** (1983) s. 105–111. Viitteen /4/ kautta.
- /41/ Kuzel, H.-J. & Pöllmann, H. Hydration of C<sub>3</sub>A in the Presence of Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub>. *Cem. Concr. Res.* Vol. **21** (1991) s. 885–895.
- /42/ Chatterji, S. Mechanisms of Retardation of C<sub>3</sub>A: a Critical Evaluation. *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement*, Paris. Vol. **IV** (1980) s. 465–470.

- /43/ Plowman C. & Cabrera, J. G. Mechanism and Kinetics of Hydration of C<sub>3</sub>A and C<sub>4</sub>AF, Extracted from Cement. *Cem. Concr. Res.* Vol. **14** (1984) s. 238–248.
- /44/ Skalny, J. & Tadros, M. E. Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Sulfates. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **60** (1977) s. 174–175.
- /45/ Brown, P. W. Early Hydration of Tetracalcium Aluminoferrite in Gypsum and Lime-Gypsum Solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **70** (1987) s. 493–496.
- /46/ Fukuhara, M., Goto, S., Asuga, K., Daimon, M. & Kondo, R. Mechanisms and Kinetics of C<sub>4</sub>AF Hydration with Gypsum. *Cem. Concr. Res.* Vol. **11** (1981) s. 407–414.
- /47/ Ramachandran, V. S. & Beaudoin, J. J. Hydration of C<sub>4</sub>AF + Gypsum: Study of Various Factors. *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement, Paris.* Vol. **II** (1980) s. II 25– II 30.
- /48/ Tong, L. & Yang, N. Hydration Products of Calcium Aluminoferrite in the Presence of Gypsum. *Cem. Concr. Res.* Vol. **24** (1994) s. 150–158.
- /49/ de Jong, J. G. M., Stein, H. & Stevels, J. M. Mutual Interaction of C<sub>3</sub>A and C<sub>3</sub>S During Hydration. *Proc. 5th Int. Congr. Chem. Cement, Tokyo.* Vol. **II** (1968) s. 311–320. Viitteen /1/ kautta.
- /50/ Locher, F. W., Richartz, W. & Sprung S. Setting of Cement. *Zement-Kalk-Gips.* Vol. **29** (1976) s. 435–442.
- /51/ Chen. Y. & Odler I. The Progress of Portland Cement Hydration: Effect of Clinker Composition. *Proc. 9th Int. Congr. Chem. Cement, New Delhi.* Vol. **IV** (1992) s. 24–30. Viitteen /1/ kautta.
- /52/ Odler, I. & Wonnemann, R. Effects of Alkalies on Portland Cement Hydration I. Alkali Oxides Incorporated into the Crystalline Lattice of Clinker Minerals, II. Alkalies Present in Forms of Sulphates. *Cem. Concr. Res.* Vol. **13** (1983) s. 477–482. s. 771–777.
- /53/ Odler I. & Abdul-Maula, S. Reactivity of Industrial Clinkers. *Zement-Kalk-Gips.* Vol. **37** (1984) s. 311–315.
- /54/ Gartner, E. M. & Gaidis, J. M. Hydration Mechanisms II. Teoksessa: *Materials Science of Concrete II.* Toim. J. P. Skalny. American Ceramic Society Inc., 1991. S. 9–39.
- /55/ Regourd, M. Crystallisation and Reactivity of Tricalcium Aluminate in Portland Cements. *Il Cemento.* Vol. **75** (1978) s. 323–336.
- /56/ Regourd, M., Hornain, H. & Montureux, B. Hydration of C<sub>3</sub>A in Synthetic Mixtures and in Industrial Portland Cements. *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement, Paris.* Vol. **IV** (1980) s. 477–482.

- /57/ Gartner, E. M., Tang, F. J. & Weiss, S. J. Saturation Factors for Calcium Hydroxide and Calcium Sulfates in Fresh Portland Cement Pastes. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **68** (1985) s. 667–673.
- /58/ Osbaeck, B. & Jones, E. S. The Influence of the Content and Distribution of Alkalies on the Hydration Properties of Portland Cement. *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement*, Paris. Vol. **II** (1980). S. II 135–II 140.
- /59/ Odler, I. & Abdul-Maula, S. Investigations on the Relationship between Porosity Structure and Strength of Hydrated Cement Paste. III. Effect of Clinker Composition and Gypsum Addition. *Cem. Concr. Res.* Vol. **17** (1987) s. 22–30.
- /60/ Pratt, P. L. & Ghose, A. Electron Microscopy Studies of Portland Cement Microstructures during Setting and Hardening. *Phil. Trans. R. Soc. London.* Vol. **A310** (1983) s. 93–103. Viitteen /4/ kautta.
- /61/ Schrivener, K. L. The Microstructure of Concrete. Teoksessa: *Materials Science of Concrete I*. Toim. J. P. Skalny. Westerville OH: American Ceramic Society Inc., 1989. s. 127–161.
- /62/ Double, D. D., Hellowell, A. & Perry, S. J. The Hydration of Portland Cement. *Proc. R. Soc. London.* Vol. **A359** (1978) s. 435–51.
- /63/ Jennings, H. M. & Pratt, P. L. On the Reactions Leading to Calcium Silicate Hydrate, Calcium Hydroxide and Ettringite during the Hydration of Cement. *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement*, Paris. Vol. **II** (1980). S. II 141–II 146.
- /64/ Groves, G. W. Portland Cement Clinker Viewed by TEM. *J. Mater. Sci.* Vol. **16** (1981) s. 1063–1070. Viitteen /4/ kautta.
- /65/ Dalgleish, B. J., Pratt, P. L. & Toulson, E. Fractographic Studies of Microstructural Development in Hydrated Portland Cement. *J. Mater. Sci.* Vol. **17** (1982) s. 2199–2207.
- /66/ Dalgleish, B. J., Ghose, A., Jennings, H. M. & Pratt, P. L. The Correlation of Microstructures with Setting and Hardening in Cement Paste. *International Conference on Concrete at Early Ages*, Paris. Vol. **I** (1982) s. 137–143.
- /67/ Barnes P., Ghose, A. & Mackay, A. L. Cement Tubules – Another Look. *Cem. Concr. Res.* Vol. **10** (1980) s. 639–645.
- /68/ Schrivener, K. L. & Pratt, P. L. Characterisation of Portland Cement Hydration by Electron Optical Techniques. Teoksessa: *Electron Microscopy of Materials*. Toim. W. Krakow, D. A. Smith & L. W. Hobbs. Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. **31** (1983) s. 351–368.
- /69/ Kjellsen, K. O., Jennings, H. M. & Lagerblad, B. Evidence of Hollow Shells in the Microstructure of Cement Paste. *Cem. Concr. Res.* Vol. **26** (1996) s. 593–599.
- /70/ Schrivener, K. L. A Study of the Microstructure of Two Old Cement Pastes. *Proc. 8th Int. Congr. Chem. Cement*, Rio de Janeiro. Vol. **III** (1986) s. 389–393.

- /71/ Jiang, S. P., Mutin, J. C. & Nonat, A. Studies on Mechanism and Physico-Chemical Parameters at the Origin of the Cement Setting. I. The Fundamental Processes Involved during the Cement Setting. *Cem. Concr. Res.* Vol. **25** (1995) s. 779–789.
- /72/ Jiang, S. P., Mutin, J. C. & Nonat, A. Studies on Mechanism and Physico-Chemical Parameters at the Origin of the Cement Setting. II. Physico-Mechanical Parameters Determining the Coagulation Process. *Cem. Concr. Res.* Vol. **26** (1996) s. 491–500.
- /73/ Uchikawa, H., Ogawa, K. & Hanehara, S. Influence of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaSO}_4$  on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning Degree. *Cem. Concr. Res.* Vol. **14** (1984) s. 645–656.
- /74/ Uchikawa, H., Ogawa, K. & Uchida, S. Influence of Character of Clinker on the Early Hydration Process and Rheological Property of Cement Paste. *Cem. Concr. Res.* Vol. **15** (1985) s. 561–572.
- /75/ Chen, Y. & Odler, I. On the Origin of Portland Cement Setting. *Cem. Concr. Res.* Vol. **22** (1992) s. 1130–1140. Viitteen /1/ kautta.
- /76/ Locher, F. W. Hydration of Pure Portland Cements. *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement*, Paris, **IV** (1980) s. 49–54.
- /77/ Richardson, I. G. & Groves J. W. Microstructure and Microanalysis of Hardened Ordinary Portland Cement Pastes. *J. Mater. Sci.* Vol. **28** (1993) s. 265–277. Viitteen /1/ kautta.
- /78/ Rayment, D. L. & Majumbar, A. J. The Composition of the C-S-H Phases in Portland Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.* Vol. **12** (1982) s. 753–764.
- /79/ Rayment, D. L. & Lachowski, E. E. The Analysis of OPC Pastes: A Comparison between Analytical Electron Microscopy and Electron Probe Microanalysis. *Cem. Concr. Res.* Vol. **14** (1984) s. 43–48.
- /80/ Taylor, H. F. W. & Newbury, D. E. An Electron Microprobe Study of Mature Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.* Vol. **14** (1984) s. 565–573.
- /81/ Richardson, I. G. & Groves J. W. The Incorporation of Minor and Trace Elements into Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gel in Hardened Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.* Vol. **23** (1993) s. 131–138.
- /82/ Odler, I. Interaction between Gypsum and the C-S-H Phase Formed in  $\text{C}_3\text{S}$  Hydration. *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement*, Paris. Vol. **IV** (1980) s. 493–495.
- /83/ Fu, Y. & Beaudoin, J. J. Mechanisms of Delayed Ettringite Formation in Portland Cement Systems. *ACI Materials Journal*. Vol. **93** (1996) s. 327–333.
- /84/ Viehland, D., Li, J.-F., Yuan, L.-J. & Xu, Z. Mesostructure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels in Portland Cement Paste: Short-Range Ordering, Nanocrystallinity, and Local Compositional Order. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **79** (1996) s. 1731. Viitteen /4/ kautta.

- /85/ Groves, G. W. Microcrystalline Calcium Hydroxide in Portland Cement Pastes of Low Water/Cement Ratio. *Cem. Concr. Res.* Vol. **11** (1981) s. 713–718.
- /86/ Rodger, S. A. & Groves, G. W. Electron Microscopy Study of Ordinary Portland Cement and Ordinary Portland Cement-Pulverized Fuel Ash Blended Pastes. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **72** (1989) s. 1037–1039.
- /87/ Taylor, H. F. W. Bound Water in Cement Pastes and Its Significance for Pore Solution Compositions. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **85** (1987) s. 47–54.
- /88/ Fundal, E. Microscopy of Cement Raw Mix and Clinker. FLS-review 25. F.L. Smidth Laboratories.
- /89/ SFS-EN 196–1. Sementin testausmenetelmät. Lujuuden määrittäminen. 1992. 2 + 32 s. (Voimaansaattamisilmoitus).
- /90/ SFS-EN 196–3. Sementin testausmenetelmät. Sitomisajan ja tilavuuden pysyvyyden määrittäminen. 1992. 1–12 s. (Voimaansaattamisilmoitus).
- /91/ SFS 3165. Rakennussementit. 1993. 7 s.



Tekijä(t) Virola, Heli & Raivio, Paula			
Nimeke <b>Portlandsementin hydrataatio</b>			
Tiivistelmä <p>Tämä tutkimus käsittelee portlandsementin hydrataatiota. Sementin hydrataatiolla tarkoitetaan sementin reagoitua veden kanssa, mikä johtaa kemiallisiin ja fysikaalisiin muutoksiin sementin ja veden seoksessa.</p> <p>Portlandsementti on hydraulinen sideaine. Veteen sekoitettaessa se muodostaa sementtipastan, joka sitoutuu ja kovettuu ja säilyttää lujuutensa ja stabiilisuutensa myös vedessä. Portlandsementti on käytetyin sementti. Se koostuu pääasiassa jauhetusta portlandklinkkeristä, johon on lisätty kipsiä sementin sitoutumisajan säätämiseksi. Sementtiin voidaan lisätä myös seosaineita.</p> <p>Portlandsementin hydrataatio koostuu sarjasta kemiallisia reaktioita, jotka voivat tapahtua sekä samanaikaisesti että peräkkäin. Reaktiot ovat myös toisistaan riippuvaisia. Tämän tutkimuksen kirjallisuusosa keskittyy portlandsementin pääklinkkerikomponenttien hydrataatioreaktioihin sekä -mekanismeihin. Lisäksi selvitetään hydrataatiossa muodostuvien reaktiotuotteiden koostumusta, rakennetta ja morfologiaa.</p> <p>Sementin hydrataatioreaktiot ja niissä muodostuvien yhdisteiden koostumus, rakenne ja morfologia vaikuttavat kovettuneen sementtipastan mikrorakenteeseen ja täten kovettuneen sementtipastan ja betonin ominaisuuksiin. Tämän vuoksi hydrataatioreaktioiden tunteminen ja hallitseminen on oleellista sementin ja betonin ominaisuuksia kehitettäessä.</p> <p>Kirjallisuusosa antaa teoriapohjaa kokeellisille tutkimuksille, joiden tarkoituksena on betonin ominaisuuksien parantaminen ja optimointi eri käyttösovelluksia varten.</p> <p>Tutkimuksen kokeellisessa osassa selvitettiin kahden suomalaisen sementtitehtaan valmistamien portlandsementtien hydrataatio-ominaisuuksia. Tutkimusta varten valittiin Mega-tyyppin (CEM I) portlandsementti. Kokeiden perusteella Suomessa tuotettujen kahden normaalin ja yhden sulfaatinkestävän portlandsementin hydrataatio-ominaisuuksissa ei ole merkittävää eroa.</p>			
Avainsanat Portland cement, hydration, cement paste, clinker, composition, reactions, microstructure, morphology, properties, Finland			
Toimintayksikkö VTT Rakennustekniikka, Rakennusmateriaalit ja -tuotteet sekä puutekniikka, Kemistintie 3, PL 1805, 02044 VTT			
ISBN 951-38-5762-X (nid.) 951-38-5763-8 (URL: <a href="http://www.inf.vtt.fi/pdf/">http://www.inf.vtt.fi/pdf/</a> )		Projektinumero R7SU00488 & R6SU00331	
Julkaisu-aika Joulukuu 2000	Kieli suomi, engl. tiiv.	Sivuja 61 s.	Hinta B
Projektin nimi Dendriittinen jähmettymisprosessi Sementin varhaiset hydrataatioreaktiot		Toimeksiantaja(t) Finnsementti Oy, Suomen akatemia, Teknologian kehittämisskeskus (Tekes), Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT),	
VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1235-0605 (nid.) 1455-0865 (URL: <a href="http://www.inf.vtt.fi/pdf/">http://www.inf.vtt.fi/pdf/</a> )		VTT Tietopalvelu PL 2000, 02044 VTT Puh. (09) 456 4404 Faksi (09) 456 4374	



Author(s) Virola, Heli & Raivio, Paula			
Title <b>Hydration of Portland cement</b>			
Abstract <p>This study deals with hydration of Portland cement. Hydration of cement consists of reactions of cement with water which lead to chemical and physical changes in the mixture of cement and water.</p> <p>Portland cement is a hydraulic binder. When mixed with water, it forms a cement paste, which sets and hardens maintaining its strength and stability also in water. Portland cement is the most used cement type. It consists mainly of ground Portland clinker with some gypsum to adjust the setting time. Also, blend components may be added.</p> <p>Hydration of Portland cement involves a series of chemical reactions which may occur both simultaneously and successively. The reactions are also dependent on each other. The literature part of this study focuses on the hydration reactions and the mechanisms of the main clinker components of Portland cement. In addition, the composition, structure and morphology of the reaction products formed during hydration are discussed.</p> <p>The hydration reactions of cement and the composition, structure and morphology of the reaction products formed during hydration effect the microstructure of the hardened cement paste and consequently the properties of concrete. For these reasons, it is essential to understand the hydration reactions, which enables their control while developing the properties of cement and concrete.</p> <p>The literature part of this study gives theoretical background to experimental studies that strive to improve and optimise the properties of concrete for different applications.</p> <p>In the experimental part the characteristic hydration properties of the Finnish Portland cements from two factories were studied. Portland cement of the type CEM I was chosen for the study. On the basis of the experiments there was no significant difference in the hydration properties of the two normal and one sulphate resistant Portland cements produced in Finland.</p>			
Keywords Portland cement, hydration, cement paste, clinker, composition, reactions, microstructure, morphology, properties, Finland			
Activity unit VTT Building Technology, Building Materials and Products, Wood Technology, Kemistintie 3, P.O.Box 1805, FIN-02044 VTT, Finland			
ISBN 951-38-5762-X (soft back ed.) 951-38-5763-8 (URL: <a href="http://www.inf.vtt.fi/pdf/">http://www.inf.vtt.fi/pdf/</a> )		Project number R7SU00488 & R6SU00331	
Date December 2000	Language Finnish, Engl. abstr.	Pages 61 p.	Price B
Name of project Dendriittinen jähmettymisprosessi Sementin varhaiset hydrataatioreaktiot		Commissioned by Finnsementti Oy, The Academy of Finland, The National Technology Agency (Tekes), Technical Research Centre of Finland (VTT),	
Series title and ISSN VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1235-0605 (soft back ed.) 1455-0865 (URL: <a href="http://www.inf.vtt.fi/pdf/">http://www.inf.vtt.fi/pdf/</a> )		Sold by VTT Information Service P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland Phone internat. +358 9 456 4404 Fax +358 9 456 4374	



## VTT TIEDOTTEITA – MEDDELANDEN – RESEARCH NOTES

### VTT RAKENNUSTEKNIikka – VTT BYGGNADSTEKNIK – VTT BUILDING TECHNOLOGY

- 1981 Hakkarainen, Tuula (ed.) Smoke gas analysis by Fourier transform infrared spectroscopy. The SAFIR project. 1999. 81 p.
- 1988 Lahdenperä, Pertti. Ajatuksia ST-urakasta. Suomalaisen suunnittelu ja toteutus -menettelyn kehittäminen amerikkalaisten oppien pohjalta. 1999. 40 s. + liitt. 2 s.
- 1990 Keski-Rahkonen, Olavi & Björkman, Jouni. Palotilastoja Suomesta ja ulkomailta toiminnallisten palosäädösten perusteiksi. 1999. 56 s.
- 1991 Kokko, Erkki, Ojanen, Tuomo, Salonvaara, Mikael, Hukka, Antti & Viitanen, Hannu. Puurakenteiden kosteustekninen toiminta. 1999. 160 s.
- 1994 Leppänen, Pekka, Pulakka, Sakari, Saari, Mikko & Viitanen, Hannu. Life-cycle-cost optimised wooden multi-storey apartment building. Nordic Wood, Phase 2, Project P-2. Final report. 1999. 73 p.
- 1997 Jokinen, Petri, Lahtinen, Reima & Lehmus, Eila. Teräsrakenteiden suojaus kaariruiskutetulla sinkkipinnoitteella. 1999. 50 s. + liitt. 14 s.
- 2001 Haakana, Maarit & Soitinaho, Ulla. Kiinteistöhoitohenkilöstön motivointi energiansäästöön. Kokemukset koulukohteista. 1999. 43 s. + liitt. 14 s.
- 2002 Andstén, Tauno, Juutilainen, Hemmo, Vaari, Jukka & Weckman, Henry. Test method for actuating and safety devices of portable fire extinguishers. Nordtest Project No. 1435-99. 1999. 40 p. + app. 25 p.
- 2003 Vainio, Terttu, Riihimäki, Markku & Mäkelä, Pekka. Rakennuskustannusindeksi 2000. 1999. 70 s. + liitt. 2 s.
- 2005 Baroudi, Djebar, Kokkala, Matti & Weckman, Henry. Savuilmaisimien toiminta-aikojen laskentaohjelma PALDET 2.1S. 1999. 37 s. + liitt. 1 s.
- 2013 Tillander, Kati & Keski-Rahkonen, Olavi. Palokunnan saatavuuden merkitys rakennuksen paloriski-tarkastelussa. 2000. 213 s. + liitt. 55 s.
- 2025 Riihimäki, Markku & Lehtinen, Erkki. Talopakettien asuinrakentamisessa. Valmisosien yleisyys toimituksissa. 2000. 44 p.
- 2027 Hietaniemi, Jukka, Hostikka, Simo, Lindberg, Liisa & Kokkala, Matti. Vyöhykemalliohjelman CFAST-kelpoisuuden arviointi. 2000. 51 s. + liitt. 14 s.
- 2028 Kokkala, Matti. Rakennusten paloturvallisuussuunnittelu. Toiminnallinen lähestymistapa. 2000. 63 s. + liitt. 15 s.
- 2029 Helenius, Antti. Shear strength of clinched connections in light gauge steel. 2000. 40 p. + app. 13 p.
- 2030 Rantamäki, Jouko, Kääriäinen, Hannu, Tulla, Kauko, Viitanen, Hannu, Kalliokoski, Pentti, Keski-kuru, Timo, Kokkoti Helmi & Pasanen, Anna-Liisa. Rakennusten ja rakennusmateriaalien homeet. 2000. 40 s. + liitt. 6 s.
- 2041 Virola, Heli & Raivio, Paula. Portlandsementin hydrataatio. 2000. 61 s.
- 2047 Leivo, Markku. Betonin pakkasenkestävyyden varmistaminen. Osa 2. Laadunvalvonta ja -varmistus. 2000. 13 s. + liitt. 25 s.
- 2048 Kuosa, Hannele. Älykkäät betonit ja betonirakenteet. 2000. 35 s. + liitt. 9 s.
- 2049 Lehtinen, Jari. Rakennushankkeen turvallisuusjohtaminen. Korkea rakennuskohde. 2000. 77 s. + liitt. 16 s.
- 2051 Karhu, Vesa & Loikkanen, Kaisu. Japanese and Chinese construction and facilities management software markets. Preliminary study. 2000. 58 p. + app. 4 p.
- 2053 Luoma, Marianna & Pasanen, Pertti. Ilmanvaihtojärjestelmien puhdistus 15 toimistorakennuksessa. Puhdistuksen ja säädön vaikutus toimistotilojen kanavien puhtauteen, ilmanvaihtuvuuteen, tuloilman laatuun ja työntekijöiden työoloihin. 2000. 43 s. + liitt. 6 s.
- 2054 Riihimäki, Markku & Lehtinen, Erkki. Luonnonkiviteollisuuden markkinat. 2000. 57 s. + liitt. 19 s.
- 2056 Kuosa, Hannele & Vesikari Erkki. Betonin pakkasenkestävyyden varmistaminen. Osa 1. Perusteet ja käyttöikämitoitus. 2000. 141 s.