

AFM study of the interactions between moisture and the surface of cementitious materials

Doctoral Thesis

Author(s):

Yang, Tianhe

Publication date:

2006

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005165579>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Originally published in:

Research report 14(14)

Doctoral Thesis ETH No. 16534

**AFM Study of the Interactions between Moisture
and the Surface of Cementitious Materials**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

Doctor of Technical Sciences

presented by

Tianhe Yang

Master Degree of Engineering (in Materials Science),
Tongji University, Shanghai, China

born 03. April 1975

citizen of China

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Bruno Keller, examiner
Prof. Dr. Karen Scrivener, co-examiner

2006

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Wechselwirkung der Luftfeuchtigkeit mit den inneren Oberflächen von Zement auf einer molekularen Skala. Dazu mussten zwei Probleme gelöst werden:

1. Es mussten die Hauptkomponenten von Zement: CSH (Calcium-Silikat-Hydrat) und Ca(OH)_2 so präpariert werden, dass sie atomar ebene Oberflächen aufweisen.
2. Es mussten die Untersuchungsmethoden des Rasterkraftmikroskops (AFM) so angepasst werden, dass damit molekulare Wasserfilme auf solchen Oberflächen untersucht werden können.

Die Untersuchung der Benetzung solcher Oberflächen mit dem AFM unter kontrollierter Luftfeuchtigkeit bedingen die Vermeidung eines physischen Kontakts des AFM-Tips mit dem Wasserfilm. Deshalb wurde der Tapping-Modus sowie die AFM-SPFM+KPM (Amplitudenmodulierte Rasterpolarisationsmikroskopie mit Kelvin-Kompensation) angewendet. Letztere benutzt die langreichweitigen Kräfte des elektrischen Feldes um Wasserschichten festzustellen. Gleichzeitig können allfällig vorhandene Oberflächenladungen kompensiert werden (Kelvin-Kompensation). Zudem wurde die Adhäsionskraft zwischen Tip und Oberfläche direkt sowohl bei der Annäherung wie auch bei der Ablösung gemessen, was weiter Auskunft über das Vorhandensein eines Wasserfilms gibt: Hysterese.

Die Probenpräparation konzentrierte sich auf die beiden Hauptkomponenten: CSH und Ca(OH)_2 . Von letzterer konnte durch Aufwachsen auf atomar ebene Glimmerflächen hexagonale Kristallplatten mit atomar ebener Struktur erzeugt werden. Durch Exposition zu einer Atmosphäre mit kontrollierter Zusammensetzung: N_2 , CO_2 und H_2O konnte gezeigt werden dass und wie der Karbonatisierungsprozess von Ca(OH)_2 einsetzt: Erst ab einer relativen Feuchtigkeit von 30% bilden sich molekulare Wasserschichten welche CO_2 lösen und so den Karbonatisierungsprozess bewirken.

Mit dem FIB (Focused ion beam) konnten Lamellen von annähernd atomarer Ebenheit herausgeschnitten werden. Leider wurde aber durch das Bombardement mit Ga-Ionen die Oberfläche wesentlich verändert: Amorphisierung und Implantation von Ga-Ionen.

Deshalb wurde versucht, CSH aus CaCO_3 und Wasserglas Na_2SiO_3 zu züchten. Als Ergebnis erhält man zwar dünne Schichten (20nm) von CSH aber nicht atomar eben sondern mit einer

Zusammenfassung

Blumenkohl-ähnlichen Struktur. Auch das Nachvollziehen der Vorgehensweise einer Gruppe an der Universität Bourgogne (Dijon, France) ergab keine atomar ebenen Flächen mit CSH. Deren Proben, welche uns zur Verfügung gestellt wurden, zeigten überhaupt kein Si-Signal, so dass unserer Ansicht nach die behauptete Existenz von atomar ebenen CSH-Schichten in Frage gestellt ist.

Mit dem Nano-Manipulator konnten aus Gasbeton (AAC: Autoclaved aerated concrete) Tobermorit-Nadeln (CSH) extrahiert werden, welche eine annähernd ebene Oberfläche aufweisen. Die Messung der Adhäsionskräfte unter kontrollierter Luftfeuchtigkeit ergab allerdings das erstaunliche Resultat einer anscheinend hydro-phoben Oberfläche: keine Ausbildung von Wasserschichten. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass bei der Extraktion unter dem REM der Elektronenstrahl des REM die Oberflächenverhältnisse verändert und hydrophobiert. Versuche zur Re-Hydroxylierung führten nicht zum Erfolg.

Mit der vorliegenden Arbeit konnten so die Grenzen dieser Methoden auf Strukturen wie Zement aber auch einige interessante Nebenresultate betreffend Karbonatisierung aufgezeigt werden

Abstract

The work presented in this thesis attempts to study the interaction between moisture and cementitious material surfaces on a molecular scale by means of Atomic Force Microscopy (AFM). There are two key problems to be solved: 1) to prepare samples of cementitious materials with flat surfaces that are suitable for AFM studies on a molecular scale; and 2) to develop appropriate AFM imaging techniques which enable the visualization of moisture condensation and evaporation processes on the surfaces.

The AFM studies of the wetting phenomena on solid surfaces include morphology study and force measurement under controlled relative humidity (RH): 1) To avoid the interference due to a physical contact between the AFM tip and the water film, two AFM imaging modes are applicable, tapping mode AFM and another sophisticated AFM mode, Amplitude-Modulated Scanning Polarization Force Microscopy with Kelvin Probe Microscopy (AM-SPFM+KPM). In AM-SPFM+KPM, the nature of the long-range electrostatic force enables the detection of water molecular film on mica substrate; 2) The adhesion force between the AFM tip and the surface is studied with force-distance measurement at a selected position and with force-volume measurement over a selected area. The adhesion force as a function of RH is used to study the wetting property of the solid surface (hydrophilic and hydrophobic) at precisely defined positions (on nm scale).

The problem of sample preparation is focused on the principal cementitious material, i.e. hydrated cement paste. It consists of a complex mixture of different hydrate phases, of which the major components are represented by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Calcium Silicate Hydrate (C-S-H).

1) The hydrated cement paste was prepared by casting samples against freshly-cleaved mica. It produces flat surfaces of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The surface nano-structure was characterized directly by contact mode AFM under controlled atmospheres. Thereby, carbonation processes of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ could be observed in real-time. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is transformed to CaCO_3 only if CO_2 and H_2O are simultaneously present and if the RH exceeds 30%;

2) Focused Ion Beam (FIB) milling technique was applied to polish flat surfaces and to prepare thin lamella. The FIB-prepared thin lamella enables high resolution Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis. However, FIB-preparation leads to a considerable modification of the surface structure (amorphization) and composition (Ga-implementation);

3) Experiments were repeated to reproduce atomically flat C-S-H micro-domains, following the procedures as described by a group at University of Bourgogne (Dijon, France), whereby freshly-cleaved calcite (CaCO_3) reacted in a concentrated water glass (Na_2SiO_3) solution. Instead of atomically flat micro-domains of C-S-H, this method produced a thin layer (20nm) of C-S-H coverage on the calcite substrate, showing a 'cauliflower'-like structure. Examinations on their samples (which were presents for our test) showed that the flat surface are not C-S-H, since no Si signal is detected in EDX analysis.

4) Nano-manipulators were used to separate individual tobermorite crystals from Autoclaved Aerated Concrete (AAC) in Environmental Scanning Electron microscope (ESEM). The surface nanostructure and its interaction with moisture were studied with the above-mentioned AFM techniques. The surface turns out to have hydrophobic characteristics and no water molecular films on tobermorite surfaces were observed. The hydrothermal experiments didn't succeed in re-hydroxylation of the surface.

AFM studies of the wetting process on 3 solids surfaces show mica and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystal to be hydrophilic while tobermorite to be hydrophobic. From the viewpoint of surface chemistry (crystal structures and chemical compositions), these 3 solids surfaces are all hydrophilic and can form hydrogen bonding with water molecules. The abnormal result of tobermorite is possibly due to the artifacts induced by the electron beam bombardment in ESEM. For future wetting experiments on cement surfaces, it is of essential importance to prepare samples with verified chemical compositions and to avoid the artefacts produced by electron or ion beam.