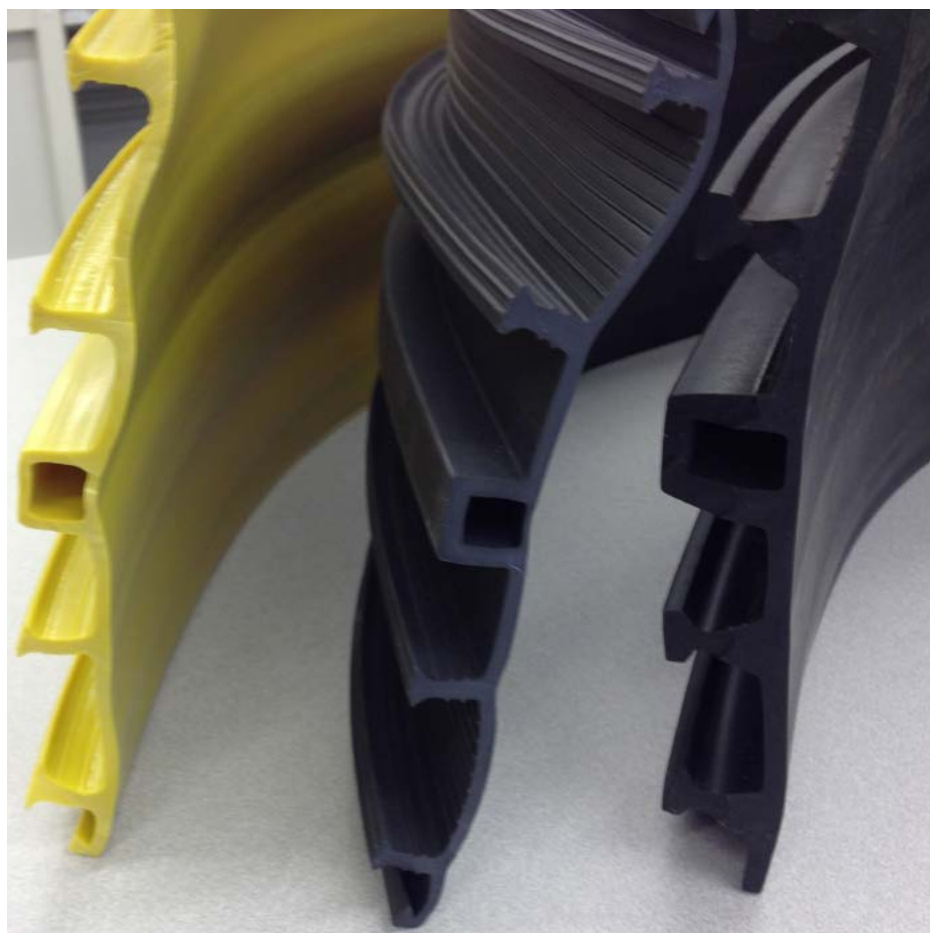
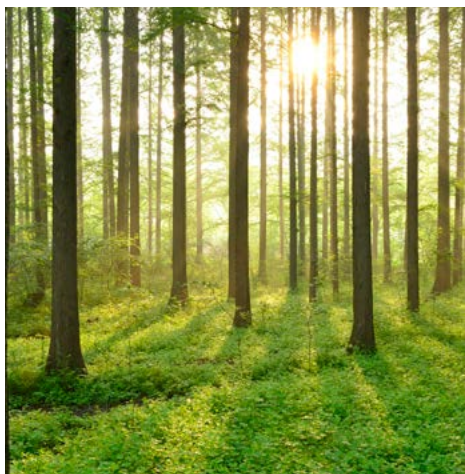


PROVNING OCH ANALYS AV NYA OCH ÅLDRADE FOGBAND

RAPPORT 2016:240



Provning och analys av nya och åldrade fogband

Fogband bestående av PVC och/eller elastomer

KARIN JACOBSON, SVANTE NORDÄNGER OCH DINKO LUKES

ISBN 978-91-7673-240-3 | © 2016 ENERGIFORSK

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Fogband av polymera material mellan betongelement i konstruktionerna förekommer i både kärnkraftverk och vattenkraftverk.

Materialsammansättningen varierar kraftigt mellan olika produkter. Det är av intresse att veta mer om vilka material som är lämpliga och mindre lämpliga i aktuell tillämpning.

Rapporten beskriver provningar och analyser av nya, icke exponerade fogband och fogband som varit utsatta för olika typer av accelererade exponeringsmiljöer. En del av resultaten jämförs med resultat från fogband som varit i drift ute på något verk. En slutsats är att alla typer av ftalatmjukgörare i PVC kommer att hydrolyseras i alkalisk miljö vilket leder till att materialet hårdnar och blir sprödare med tiden. PVC med mjukgörare som inte är hydrolyskänslig har därmed förutsättningar att bibehålla sina egenskaper även i alkalisk miljö under lång tid.

Ett viktigt syfte med projektet har varit att göra prover på ett antal fogband som också valts ut för naturlig åldring i fältförsök i fältstationen på Vattenfall i Älvkarleby. Proverna kommer att nyttjas för utvärdering av dessa fogband efter exponering genom jämförelser med opåverkade och accelererat åldrade fogband.

Energiforsk driver forskningsprogram om betongkonstruktioner i vatten- och kärnkraftverk, och detta projekt har drivits gemensamt av dessa två program. Projektet har utförts av Swerea/KIMAB med Svante Nordäng som projektledare.

Betongtekniskt program kärnkraft finansieras av E.ON, Fortum, Karlstads Energi, Skellefteå Kraft, Strålsäkerhetsmyndigheten (SSM), Teollisuuden Voima Oy (TVO) samt Vattenfall.

Betongtekniskt program vattenkraft finansieras av Vattenfall AB, Fortum Generation AB, E.ON Vattenkraft Sverige AB, Statkraft Sverige AB, Skellefteå Kraft AB, Jämtkraft AB, Sollefteåforsens AB, Karlstads Energi AB, Jönköping Energi AB

Energiforsk oktober 2015

Monika Adsten

Områdesansvarig Kärnkraft

Cristian Andersson

Områdesansvarig Vattenkraft

Sammanfattning

Analyser av olika fogband, både från långtidsdrift (ca 30 år i Ringhals och ca 30 år i Stenkullafors) och långtidsexponering på labb (20 år i alkalisk lösning i rumstemperatur) samt accelererad provning på labb, visar att alla typer av ftalatmjukgörare i PVC kommer att hydrolyseras i alkalisk miljö och leda till ett hårdare och sprödare material. PVC med mjukgörare som inte är lika hydrolyskänsliga, t ex av typen Mesamoll, kommer dock att kunna behålla många av sina egenskaper under lång tid även i alkalisk miljö (minst 20-30 år).

Fogband av PVC tycks inte påverkas nämnvärt av torr värme, fuktig värme, varmt vatten eller UV + värme när det gäller hårdhet och glasomvandlings-temperatur (glastransitionstemperatur). Dock så kan man se att värme och främst UV-strålning påverkar draghållfasthet och brotttjöning negativt. Den alkaliska miljön som finns i betong tycks inte påverka draghållfastheten negativt för PVC-band, men brotttjöningen minskar däremot avsevärt.

Fogband av elastomeren SBR (styren-butadien gummi) kommer inte att uppföra sig på samma sätt som mjukgjord PVC. Då det är brist på långtidserfarenhet samt att gummimaterial kan variera mycket i komposition och egenskaper är det svårt att dra slutsatser om vad det är som kommer att begränsa livslängden på dessa material i en betongkonstruktion. Det är även svårt att bedöma hur en accelererad provning skall göras.

När det gäller elastomererna så tycks deras hårdhet och mekaniska egenskaper påverkas mer av torr värme, fuktig värme och varmt vatten än PVC-banden. Det negativa bidraget från den alkaliska miljön och eventuell UV-strålning är relativt ringa.

Vad gäller statusbedömning av fogband i drift är en viktig fråga som först måste besvaras vad det är som begränsar ett fogbands funktion. Om man kan utgå ifrån att de kriterier som Vattenfall R & D - tillsammans med Vägverket, fogbandsleverantörer samt expertis inom polymera material – satt upp vad gäller en minsta tillåtna draghållfasthet och brotttjöning är relevanta, så måste de uppmätta egenskaperna kunna relateras till dessa hållfasthetsegenskaper.

För fogband som är *utanpåliggande* är FTIR (en typ av IR-spektroskopi) och hårdhetsmätning oförstörande metoder som tillsammans kan ge relativt mycket information om ett fogbands status och även materialsammansättning. Ändringar i materialsammansättning, vid t ex åldring, kan också fastställas om man jämför nytt fogband med ett som varit i drift. Metoderna ger dock ingen allmängiltig uppskattning av de mekaniska egenskaperna utan dessa måste erfarenhetsmässigt relateras till varje materialtyp.

FTIR i kombination med EDS (elementanalys) har i denna undersökning visat sig kunna användas för att ta reda på om fogband av PVC innehåller mjukgöraren ftalat, som hydrolyseras i alkalisk miljö, eller den mindre hydrolyskänsliga typen alkylsulfonsyrafenylester.

Genom DMA (dynamisk mekanisk analys) kan man ta reda på ett materials glastransitionstemperatur, T_g. Denna temperatur kan indikera om ett material förändrats p g a åldring i en viss miljö. För fogband bestående av PVC mjukgjort med ftalater kan man tydligt se en ökning i T_g om fogbandet påverkats av alkalisk miljö.

När det gäller statusbedömning av *ingjutna* fogband är detta mycket svårare. Oförstörande provningstekniker (eng NDT; non destructive testing), såsom ultraljud, röntgen och radar skulle möjligen gå att använda för att studera fogband ingjutna i betong. Det är möjligt att flexibilitets- och eventuell densitetsskillnad mellan bra och dåligt material skulle kunna utnyttjas för att ge en indikation om åldringen, då det resulterar i olika ljudhastighet och kanske även röntgenopacitet. Störst potential att se något är det dock antagligen om åldringen av fogbandet ger upphov till luftspalter mellan fogbandet och betongen. Återigen är det dock svårt att bedöma vilka acceptanskriterier som skall sättas upp.

Summary

Analyses of various sealing strips from both long-term operation (approximately 30 years at Ringhals and 30 years in Stenkullafors) and long-term exposure in the laboratory (20 years in alkaline solution at room temperature) and accelerated testing in the lab, show that all types of phthalates in PVC will be hydrolysed in an alkaline environment. This will result in harder and more brittle materials. PVC plasticizers that are not as sensitive to hydrolysis, such as the Mesamoll type will, however, maintain most of its properties even in alkaline environments for a long time (at least 20-30 years).

PVC sealing strips do not seem to be affected that much of dry heat, moistened heat, warm water or UV light + heat when it comes to hardness and glass transition temperature. However, heat and especially UV light negatively affect tensile strength and elongation to break. The typical alkaline concrete environment does not seem to negatively affect the tensile strength, but the elongation to break is drastically reduced.

Sealing strips of the elastomer SBR (styrene-butadiene rubber) will not behave in the same way as plasticised PVC, but since there is a lack of long-term experience and since rubber material can vary so much in composition and properties, it is difficult to draw conclusions about what will limit the lifetime of these materials in a concrete structure. Due to this it is also difficult to assess how an accelerated testing should be done.

Elastomers are more affected by dry heat, moistened heat and warm water than the sealing strips of PVC when it comes to hardness and mechanical properties. The negative contributions from the alkaline environment and UV light seem to be little for elastomers.

As for the status assessment of sealing strips in operation, an important question that must first be answered is: What it is that limits the function of the sealing strip? If one can assume that the criteria previously set up by Vattenfall R & D - and some other Swedish authorities - with regard to a minimum tensile strength and elongation are relevant, the properties that are measured must be able to relate to those criteria.

For external sealing strips that are accessible, FTIR and hardness measurement are non-destructive methods that together can provide relatively much information about the status and material composition. Changes in material composition, for instance by ageing, can also be determined if you compare a new sealing strip to one being in operation. However, the methods do not provide universally applicable estimation of the mechanical properties. These will have to be empirically related to each type of sealing material.

FTIR in combination with EDS has in this investigation been shown to be used to determine if a sealing strip of PVC contains ftalates, which are hydrolysed in alkaline environment, or the less hydrolysis sensitive type alkyl sulfonic acid fenyl ester.

Through DMA (dynamic mechanical analysis) you can find out the glass transition temperature, T_g. This temperature can indicate if a material has changed depending on ageing mechanisms in a special environment. For sealing strips of PVC plasticized with ftalates, you can clearly see an increase in T_g if the strips have been affected by alkaline environment.

Status assessment of internal sealing strips that are moulded into the concrete is much more difficult than assessment of external strips. NDT techniques, such as Ultrasound, X-ray and Radar might possibly be usable for studying sealing strips embedded in concrete. It is possible that the differences in flexibility and density between good and bad material could be used to give an indication of the ageing as it results in different sound speeds and perhaps even radio-opacity. The greatest potential to see something is probably if the ageing of the sealing strips creates air gaps between the sealing strip and the concrete. However, again, it is difficult to assess the acceptability criteria to be set up.

Innehåll

1	Bakgrund	11
2	Experimentellt	15
2.1	Material och exponering	15
2.1.1	Äldre fogband	15
2.1.2	Nya fogband	16
2.1.3	Exponering	17
2.2	Dynamisk mekanisk analys (DMA)	18
2.3	Hårdhetsmätning (mikroshore A)	18
2.4	FoURIER Transform INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR)	18
2.5	Ultraljud	18
2.6	MEKANISK PROVNING	19
3	Resultat och diskussion	20
3.1	Äldre Fogband	20
3.2	Nya fogband	22
3.2.1	FTIR	22
3.2.2	Mekanisk provning	25
3.2.3	Hårdhet och DMA	27
3.3	Äldre och Nya fogband - jämförelser	28
4	Slutsatser	32
5	Förslag på fortsatt arbete	34
6	Referenser	35

APPENDICES:

- 1A. EDS-analys på fogband av PVC som varit i drift i Stenkullafors under 30 år
- 1B. EDS-analys på nytt fogband av PVC (nytt fogband nr 4)
- 2-6. FTIR-kurvor för icke exponerade fogband och fogband som exponerats i labbmiljö

1 Bakgrund

Fogband är vanligt förekommande mellan betongblock i vattenvägarna på vatten- och kärnkraftverk. Fogband i mjukgjord PVC (PVC-P) används ofta och åldras främst genom en förlust av mjukgörare. En förstudie inom det tidigare projektet visade att vissa mjukgörare utsätts för nedbrytning i den tuffa alkaliska miljön som råder i betongkonstruktioner [1]. Det visade sig också att det saknas en tillförlitlig metod för statusbedömning av ett fogband i drift. En metod för att analysera statusen på befintliga fogband behöver därför tas fram för att kunna bedöma ett installerat fogbands status. Här behöver man arbeta fram lämpliga analysmetoder samt kriterier som speglar fogbandets förmåga att täta samt om möjligt relatera resultatet till en förväntad återstående livslängd.

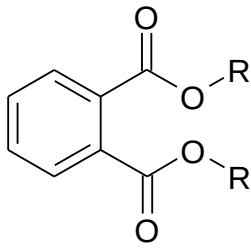
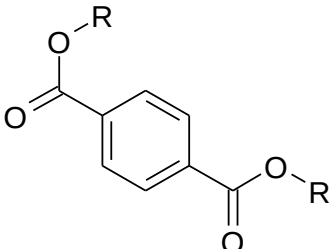
Idag används en accelererad metod för bedömning av alkalibeständigheten hos fogband enligt "Regler för certifiering av fogband av polyvinylklorid (PVC)" framtagen av Vattenfall Utveckling AB, Vägverket, fogbandsleverantörer och expertis inom polymerområdet [2]. Kort innebär detta test att materialet exponeras i en 10 %-ig alkalilösning vid $65 \pm 2^\circ\text{C}$ under 42 dygn enligt VU-SC:6. Efter exponering provas materialet med avseende på viktnedskningen (max 10 vikts-%), samt draghållfastheten och brottöjningen vid $+20^\circ\text{C}$ (min 8,5 MPa respektive 170 %). Det har uttryckts önskemål att utvärdera denna accelererade metod för att se om resultatet från testet ger relevant information om fogbandets långtidsegenskaper samt om möjligt relatera resultatet från testet till en förväntad livslängd. Idag saknas en sådan återkoppling från fogband som suttit i fält.

Vidare finns önskemål om framtagande av ett snabbtest. Detta är aktuellt exempelvis vid pågående installation av fogband, då 42 dygn är för lång tid att vänta på provsvar.

De frågor som skall belysas är sammanfattningsvis:

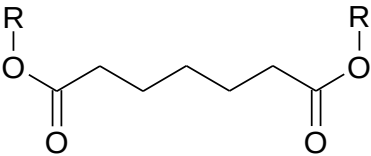
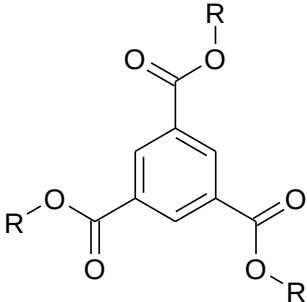
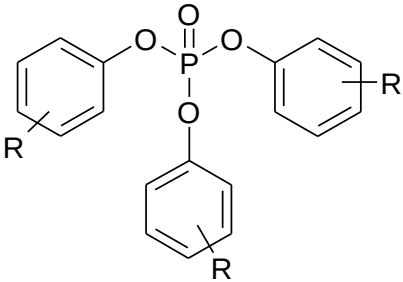
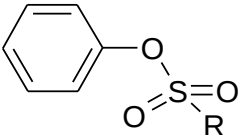
- Hur skall en bedömning av ett fogbands lämplighet för användning i en betongkonstruktion göras?
- Finns det någon lämplig metod för tillståndskontroll eller övervakning som kan användas på fogband som är i drift?
- Är de befintliga metoderna beskrivna i "Regler för certifiering av fogband av polyvinylklorid (PVC)" relevanta?
- Finns det snabbare och enklare sätt att utvärdera fogbandens lämplighet än den befintliga (som innefattar 42 dygns exponering)?

Den typ av mjukgörare som normalt sett används i PVC med mjukgörare (PVC-P) är någon typ av ftalat, ofta någon typ av ortoftalat men även tereftalat förekommer, se Figur 1. Tereftalaterna anses inte lika hälsovådliga som ortoftalaterna. PVC som mjukgjorts med tereftalater definieras därför som ftalatfria. Båda typer innehåller dock en estergrupp och denna är känslig för hydrolys i alkalisk miljö. Den grupp som i Figur 1 betecknas med R, varierar mellan olika typer av mjukgörare. Hur stor och bulkig den är avgör hur lätt den flyttar sig, migrerar ut, från det material som den skall mjukgöra. När det gäller alkalisk hydrolys är det dock inte bara en rent fysikalisk förlust av mjukgöraren som är ett problem utan även att den kommer att brytas ner. De kvarvarande komponenterna, d v s en alkohol och karboxylatet (ftalatet) kommer att kunna finnas kvar i materialet om det inte är mer gynnsamt att migrera ut till omgivningen.

	
(Orto)ftalat	Tereftalat

Figur 1. Exempel på ftalater i PVC.

Andra mjukgörare som används i PVC inkluderar alifatiska estrar som adipater (adipinsyra estrar), citrater (citronsyra estrar), trimellitater, fosfatsyra estrar och alkylsulfonsyrafenyl estrar (typ Mesamoll I och II), Figur 2.

	
Adipinsyra estrar	Trimellitater
	
Fosfatsyra estrar	Alkylsulfonsyrafenyl estrar

Figur 2. Exempel på estrar i PVC.

Av dessa har alla utom fosfaterna och alkylsulfonsyrafenylestrarna lätthydrolyserade karbonylestergrupper. Fosfaterna fungerar inte bara som mjukgörare utan även som flämskyddsmedel. Inte sällan är detta deras främsta uppgift. Alkylsulfonsyrafenyl estrar som Mesamoll I och II är framtagna för att vara ett ftalatfritt alternativ till de traditionella mjukgörarna och rekommenderas dessutom för att användas i kontakt med vatten och alkalier på grund av sin alkaliresistens.

Sika har fasat ut vissa av de äldre PVC-P fogbanden (bl a de som innehåller ftalaterna DOP och DIDP) och ersatt dessa med PVC-band med andra mjukgörare och Tricomer, vilket är PVC-P med en viss mängd NBR (elastomeren nitril-butadien gummi) samt vid

höga krav med fogband av enbart elastomer. Normalt sett är fogband av enbart elastomer av typen SBR (styren-butadien gummi), men även andra typer av gummi förekommer.

Vid en genomgång av litteraturen går det inte att hitta speciellt mycket på just fogband och livslängd i betongkonstruktioner, förutom en kort notis i en IAEA-rapport [3] om att PVC-fogband kan krympa upp till 3 % under de första 20 åren i drift och att åldringen visar sig genom förlust av mjukgörare, krympning, försprödning och sprickor. Det finns dock en hel del gjort på migration av mjukgörare från PVC-kablar och många av dessa studier är gjorda med fokus på kärnkraftsindustrin [4-5]. Av dessa studier är dock de flesta inte så relevanta för fogbanden då de inte behandlar problematiken kring den alkaliska hydrolysen i kontakt med betong utan fokuserar på migration. Det närmaste man kommer i litteraturen är studier på PVC-mattor på betonggolv. Här har man studerat den alkaliska hydrolysen och dess påverkan på inomhusklimatet av de alkoholer som avspjälkas, exempelvis 2-ethylhexanol från DOP [6-13].

I den tidigare studien av PVC-fogband som gjordes så nämndes en kalorimetrisk metod som potentiellt intressant för att studera hydrolysreaktioner. Metoden bygger på att alkalisk hydrolys resulterar i en viss konstant värmeutveckling per "hydrolys-event". Detta beror på att hydrolysen har värmeutveckling nära noll, men att hydrolys i alkalisk miljö alltid leder till neutralisation av den syra (oftast karboxylsyra) som bildas, och att neutralisationen har en hög och i det närmaste konstant värmeutveckling. Den kalorimetriska metoden går ut på att direkt studera värmen från nedbrytningsprocessen. Det är dock vår bedömning i dagsläget att denna metod är för ospecifik för att ge någon verklig input till livslängd av fogband i betongkonstruktioner.

När det gäller statusbedömning kan det vara av vikt att särskilja mellan tillståndskontroll och övervakning. Peter Ulriksen som är docent i Teknisk geologi på Lund tekniska högskola presenterade följande två definitioner från Elforskdagen 2015 och 2009:

- Tillståndskontroll (NDT) innebär att man i ett utvalt område, vid ett valt tillfälle på tidslinjen, skaffar sig information för att kunna göra en bedömning av konstruktionsdetaljens funktion
- Övervakning (SHM) innebär att man observerar konstruktionen kontinuerligt längs tidslinjen och alltså kan observera händelser och tillståndsförändringar samt etablera ett normaltillstånd från vilket avvikelser lättare kan konstateras.

Det är generellt mycket lättare med övervakning än med tillståndskontroll eftersom det är lättare att detektera en relativ förändring än att kunna ge ett absolut värde på en egenskap. Acceptanskriterier måste också sättas och det kan vara svårt att översätta t ex en förlust av mjukgörare eller en ökad hårdhet i kvarvarande livslängd.

Den föreliggande studien har haft som mål att studera fogband som varit i drift för att bedöma vad det är för status på dem och för att avgöra vilka åldringsmekanismer som är relevanta att efterhärma i en accelererad provningsmetod. Tyvärr har det dock visat sig mycket svårt att få tag i sådant material.

Studien har istället inriktat sig på att titta närmare på de två fogband som varit i drift och som analyserats tidigare [1] samt de provbitar från åtta olika fogband som åldrats i 10 % alkalilösning vid rumstemperatur i 20 år hos Vattenfall Research and

Development i Älvkarleby. Dessutom har en undersökning med olika typer av accelererad provning av sju stycken nya fogband lagts till studien. Bland dessa sju ingår tre fogband som Vattenfall i Älvkarleby valt ut för framtida, långåriga fältstudier.

Tanken med de accelererade testerna är att undersöka om det är främst den alkaliska miljön (pH-värdet), temperaturen eller fukten som har mest inverkan på förändringen av materialet. Även inverkan av UV-ljus undersöks. Anledningen till att UV-ljus tas med i studien är att en del fogband används utvändigt och kan bli exponerade för solljus. Genom studien skulle man alltså kunna få information om vilka parametrar som är viktiga för att kunna accelerera åldringen för olika material.

De metoder som studerats för att se om de skulle kunna användas för statusbedömning av fogband är dynamisk mekanisk analys (DMA), hårdhetsmätning enligt Shore-metoden (mikro shore A), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) och mekanisk provning. Dessutom har några kortare tester med ultraljusprovning utförts. Från början var även tanken att Differential Scanning Calorimetry (DSC) skulle användas för att bestämma T_g , men efter några inledande tester valdes enbart DMA ut för detta ändamål.

2 Experimentellt

2.1 MATERIAL OCH EXPONERING

2.1.1 Äldre fogband

Materialen som undersökts i denna studie innefattar bland annat de material som undersöktes i "Utvärdering av egenskaperna hos fogband i mjukgjord PVC för betongkonstruktioner – Korrelation mellan accelererad åldring, långtidsexponering och fogband i drift" [1]. Detta material innefattar:

- Provbitar från åtta olika fogband som åldrats i 10 % alkalilösning vid rumstemperatur i 20 år. Dessa prov erhöles från Vattenfall Research and Development i Älvkarleby.
- Ett rött fogband som varit ingjutet i Stenkullafors i 30 år, Figur 3.
- Ett svart fogband från en av vattenvägarna i Ringhals kraftverk där det suttit i ca 30 år, Figur 4.
- Referensprov på ett nytt fogband.



Figur 3. Fogband i en betongkonstruktion. Betongblocket på bilden kommer från en gammal dammkonstruktion i Stenkullafors, där fogbandet suttit i ca 30 år.



Figur 4. Ett gammalt PVC-fogband från kylvattenvägarna på Ringhals. Fogbandet kändes mycket styvt och hade förlorat sin flexibilitet.

2.1.2 Nya fogband

Nya fogband har också undersökts. Vattenfall Research and Development i Älvkarleby (VÄ) har för sina fältstudier valt ut fogband från två olika leverantörer; ett fogband av PVC och ett av elastomeren SBR (styren-butadien gummi) från en leverantör (leverantör B) samt ett fogband av PVC från en annan leverantör (leverantör C). VÄ har valt ut fogband som ur konstruktionssynpunkt är lämpliga för invändiga rörelsefogar (mellan två block).

KIMAB har också valt ut fogband från två olika leverantörer; från leverantör B och leverantör A. Från båda dessa har tre olika kvalitéer valts ut; PVC, PVC+NBR (nitril-butadien gummi) och ett fogband av enbart gummi (SBR).

KIMAB har tagit hem fogband för såväl invändiga som utvändiga rörelsefogar (benämnda I respektive U i Tabell 1 nedan). I materialprovningarna användes dock endast en typ (I eller U), då dessa har likadan materialsammansättning.

Tabell 1. Nya fogband som beställts hem för denna studie.

Benämning	Leverantör Art nr	Bredd	Typ	Applikation
1I.	Leverantör A aaa	240	PVC	Inv.rörelsefogar
1U.	Leverantör A aab	240	PVC	Utv. rörelsefogar
2U.	Leverantör A aac	240	PVC + NBR	Utv. rörelsefogar
3I.	Leverantör A aad	250	SBR	Inv.rörelsefogar
3U.	Leverantör A aae	250	SBR	Utv. rörelsefogar
4I.	Leverantör B baa	240	PVC	Inv.rörelsefogar
4U.	Leverantör B bab	240	PVC	Utv.rörelsefogar
5I.	Leverantör B bac	240	PVC+NBR	Inv.rörelsefogar
5U.	Leverantör B bad	240	PVC+NBR	Utv. rörelsefogar
6I.	Leverantör B bae	250	SBR	Inv.rörelsefogar
6U.	Leverantör B baf	250	SBR	Utv. rörelsefogar
7I.	Leverantör C caa	240	PVC	Inv. rörelsefogar

2.1.3 Exponering

I Tabell 2 är de olika åldringsmiljöerna listade. All exponering varade i 1 000 timmar förutom åldringen med UV-ljus + värme. UV-exponeringen kan nämligen endast utföras på en sida i taget. Den totala exponeringstiden i UV-kammaren per sida blev därför 500 timmar. UV-exponeringen vid 65 °C innefattar dessutom omväxlande en kondenseringsperiod vid 50 °C. Var fjärde timma växlas det mellan UV-bestrålning och kondensering under totalt 500 timmar per sida.

Tabell 2. Åldringsmiljöer i labstudien.

Åldringsmiljö	Temperatur (°C)	Fuktighet (RF, %)	Beskrivning av medium
Icke exponerat (referens)	20	50	Referensprov
Varmt	65	Torrt	Ugn
Varmt och fuktigt	65	90	Klimatkammare
UV-ljus + värme	65/50	UV/100	UV-kammare
Vattenfallsmetoden, VU-SC:6 (5 vikts-% NaOH + 5 vikts-% KOH)	65	100	Alkali
Neddoppning + värme	65	100	Vatten

2.2 DYNAMISK MEKANISK ANALYS (DMA)

DMA mäter ett materials modul som en funktion av temperaturen. En polymers mekaniska egenskaper beror på temperaturen och för PVC även på andelen mjukgörare.

Genom DMA-mätningar kan man få fram glastransitionstemperaturen T_g , som är den temperatur vid vilken ett material övergår från ett hårdare "glastillstånd" till ett mjukare tillstånd ("mjukningstemperatur"). En styv, icke mjukgjord PVC, har en T_g på ca 80 °C, medan mjukgjord PVC kan nå ned till T_g på ca -50 °C med tillräcklig mängd mjukgörare.

DMA utfördes med en Tritec 2000 DMA från Perkin Elmer, USA. Ändringarna i dynamisk modul analyserades mellan -80 °C och 60 °C med en uppvärmning av 2 °C/min.

I denna undersökning användes DMA enbart för att ta fram T_g . Detta berodde på att det var svårt att ur de erhållna fogbanden få fram likvärdiga och bra producerade provkroppar (provgeometrier). Detta behövs för att kunna jämföra de mekaniska resultaten på ett tillfredsställande sätt.

2.3 HÄRDHETSMÄTNING (MIKROSHORE A)

Hårdheten mättes med ett instrument som gav hårdhetsgrad enligt skalan (mikro)shore A. Här innebär A att den intryckningskropp som används är i form av en stympad kon och lämpar sig för "normalmjukt" gummi. Graden av hårdhet anges mellan 0 och 100 grader, där 0 innebär att deformationen vid en specificerad belastning går genom hela materialet och 100 att det inte blir någon deformation alls.

Hårdheten mättes i 15 sekunder med BS06 micro shore A mätare från Bareiss, GmbH, Tyskland. Värdet anges som ett medelvärde av tre mätningar.

2.4 FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR)

FTIR är en spektroskopisk mätmetod som används för att identifiera kemiska föreningar i ett material. Principen är att man mäter och jämför den absorberade energin från en infraröd energikälla vid ett antal olika frekvenser. Olika föreningar absorberar vid olika frekvenser.

FTIR-analyser av fogbanden gjordes med en Perkin Elmer Spotlight 200 Automated FTIR Microscope System. Alla mätningar har gjorts med ATR på en Frontier UATR Diamond/KRS5.

2.5 ULTRALJUD

Ultraljudsmätningar gjordes med en RITEC Advanced Measurements System RAM-5000-SNAP med en 1 MHz mätprob.

Mätningar utfördes endast på ett fåtal material. Syftet var att se om tekniken är tänkbar att använda för att bedöma status på fogbanden.

2.6 MEKANISK PROVNING

Vattenfall R & D i Älvkarleby (VÄ) valde för sina fältstudier ut tre olika fogband. I samband med detta bestämdes att Swerea KIMAB skulle exponera dessa tre fogbandstyper i olika åldringsmiljöer enligt Tabell 2 ovan. Därefter skulle dragprovning för att bestämma draghållfasthet och brottöjning (enligt VU-SC: 19) på exponerade och icke exponerade prover utföras.

För den mekaniska provningens togs provkroppar i form av "hundben" fram (enligt VU-SC:20). Detta utfördes av VÄ.

KIMAB utförde därefter exponeringen av hundbenen i de olika miljöerna inklusive torkning och vägning av proverna. Själva dragprovningen utfördes sedan av VÄ.

3 Resultat och diskussion

3.1 ÄLDRE FOGBAND

I Tabell 3 ses en sammanställning av några av resultaten som presenterades i den tidigare studien, "Utvärdering av egenskaperna hos fogband i mjukgjord PVC för betongkonstruktioner – Korrelation mellan accelererad åldring, långtidsexponering och fogband i drift" [1]. Precis som konstaterats i den tidigare rapporten går det att utläsa att en stor viktsförlust leder till en ökad densitet (d v s materialet krymper), hårdhet och glastransitionstemperatur.

Det går också att dela in fogband 1-8 i två olika grupper baserat på deras egenskaper. Fogband 1-3 och 7 har haft en mindre förlust av mjukgörare, har en lägre densitet, hårdhet och alla utom fogband 7 också ett lägre Tg. Fogbanden 4-6 och 8 visar istället indikationer på att materialen har haft en högre mjukgörarförlust med relativt höga Tg och hårdheter. Det går också att se att det fogband som suttit ingjutet i ett betongblock i Stenkullafors i ca 30 år har mycket bra egenskaper vad gäller densitet, hårdhet och glastransition. Detta material känns också mycket flexibelt. Det som suttit i ca 30 år i en av vattenvägarna i Ringhals kraftverk är däremot stenhårt, har hög densitet, hårdhet och Tg.

Tabell 3. Egenskaperna hos fogbanden i den tidigare studien.

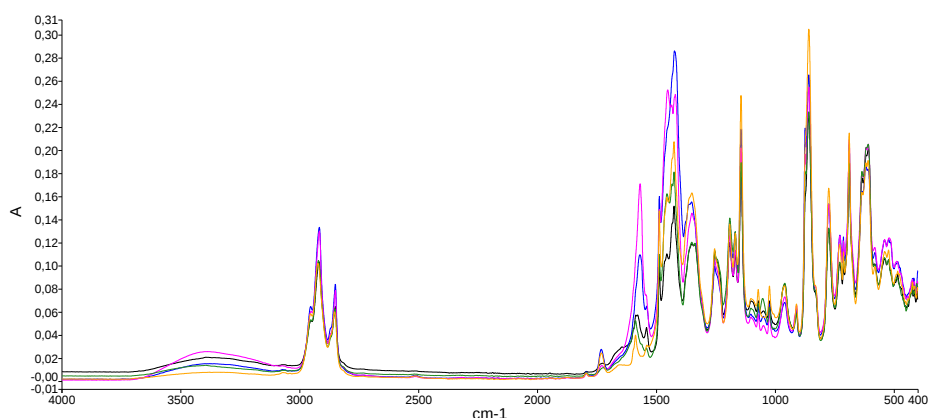
Prov	Viktminskning efter ca 20 år i basisk lösning i rumstemperatur	Densitet	Hårdhet	Glastransitions-temperatur, Tg
	[%]	[g/cm ³]	[shore A, 15 s]	[°C]
Fogband 1	6,0	1,37	88	-40
Fogband 2	4,9	1,34	83	-37
Fogband 3	3,6	1,34	85	-47
Fogband 4	10,0	1,48	96	-13
Fogband 5	8,8	1,38	97	-1
Fogband 6	14,3	1,41	99	14
Fogband 7	6,7	1,37	89	-10
Fogband 8	9,7	1,38	96	-2
Stenkullafors		1,33	69	-43
Icke exp. fogband		1,34	69	<-50
Ringhals		1,53	97	15

FTIR-undersökning av fogbanden visar att fogbanden 1-3 samt nr 7 och det som suttit i Stenkullafors alla har samma typ av FTIR-spektra, Figur 5. En analys av topparna i spektra visar att dessa fogband är PVC med mjukgörare av typen alkylsulfonsyrafenylester samt kalciumkarbonat som fyllmedel.

En EDS-analys (elementanalys) på fogbandets yta bekräftar förekomsten av kol, syre, klor, svavel och kalcium för fogbandet som suttit i Stenkullafors, se Appendix 1A.

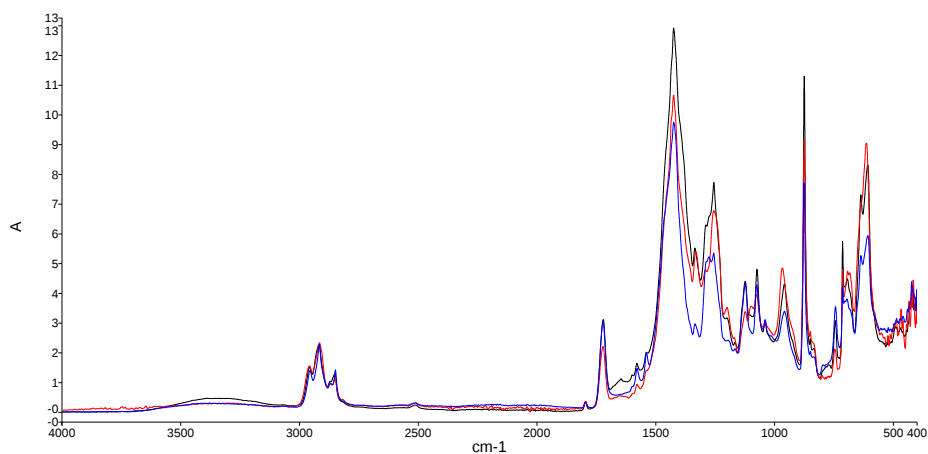
Svavlet kommer med stor sannolikhet från mjukgöraren alkylsulfonsyrafenylester, se Figur 2.

Vid motsvarande EDS-analys för ett *nytt*, icke exponerat fogband (fogband 4 beskrivet i avnitt 2.1.2-3) kan konstateras att detta fogband är fritt från svavel, åtminstone där EDS-analysen är gjord (på ytan), d v s fogbandet har troligtvis en annan mjukgörare, se Appendix 1B. En EDS-analys som utfördes i *tvärsnittet* på det nya fogbandet 4 påvisade heller inget svavel vilket med största sannolikhet bekräftar att en annan mjukgörare än alkylsulfonsyrafenylester använts i det nya fogbandet 4.



Figur 5. FTIR-spektra av fogband 1-3, 7 och det från Stenkullafors. Alla dessa är av samma typ, men har varierande mängd kalciumkarbonat (topparna vid 875 och 1425 cm⁻¹).

Fogband 4, 5, 6, 8, det icke exponerade fogbandet (kallat "bra fogband" i den tidigare rapporten) och det som suttit i Ringhals är av en annan typ än fogbanden i Figur 5, se Figur 6. En analys av FTIR-spektra visar att dessa fogband innehåller ftalatmjukgörare och kalciumkarbonat. EDS-analys av dessa material visar kol, klor, syre och kalcium, men inget svavel.

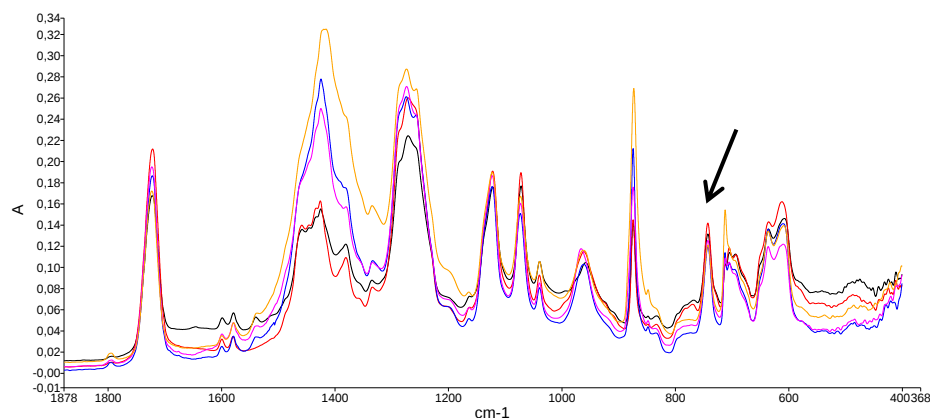


Figur 6. FTIR-spektra av fogband 4-6, 8 och det som exponerats i Ringhals. Alla dessa är av samma typ, men har varierande mängd kalciumkarbonat (topparna vid 875 och 1425 cm⁻¹).

3.2 NYA FOGBAND

3.2.1 FTIR

Studien av nya fogband visar att alla de nya PVC-fogbanden, inklusive de med tillsats av elastomer (NBR), innehåller någon typ av ftalatmjukgörare, Figur 7. Det är framförallt toppen vid 741 cm^{-1} , vilken är markerad med en pil i figuren, som är karakteristisk för ortofteralater [14].

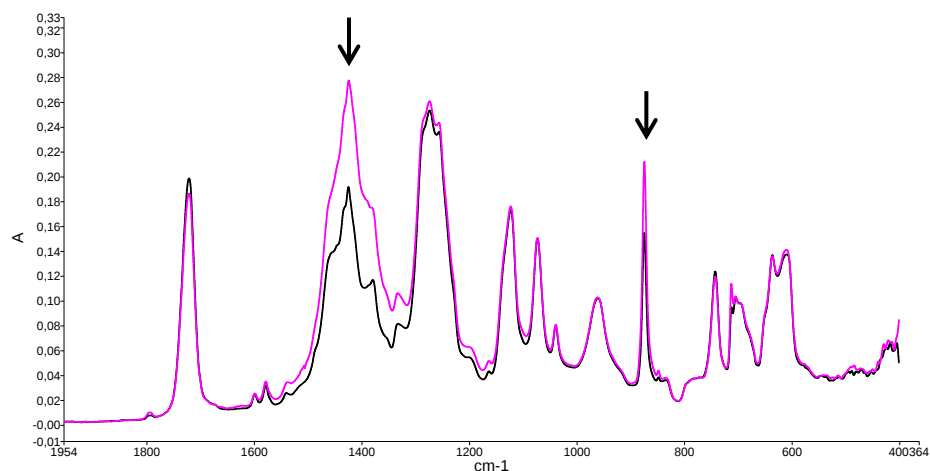


Figur 7. FTIR-spektra av de nya, icke exponerade fogbanden 1, 2, 4, 5 och 7. Pilen i figuren visar toppen för ortofteralater.

De stora skillnaderna i absorption vid 875 och 1425 cm^{-1} beror på att materialen innehåller olika mycket kalciumkarbonat (fyllmedel).

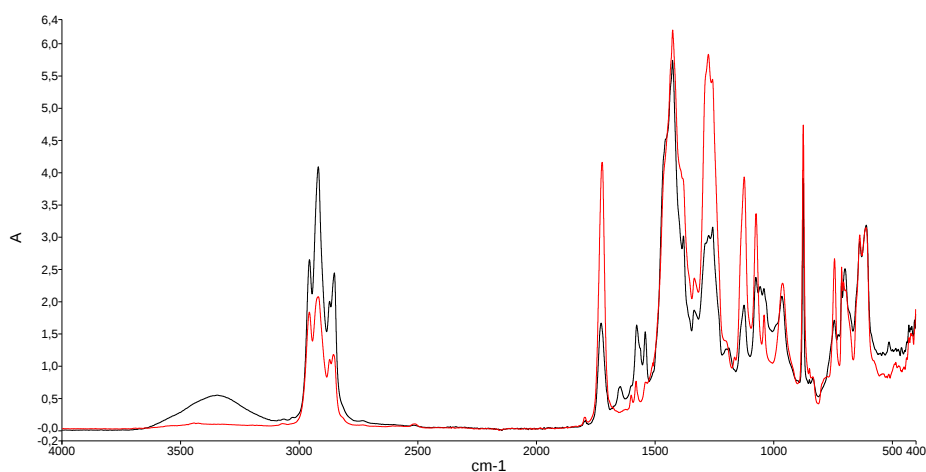
I Appendix 2 finns ett spektrum som tydligt visar att de tre testade PVC-materialen har olika halter mjukgörare respektive kalciumkarbonat i icke exponerat tillstånd. Fogband 1 innehåller t ex mest mjukgörare, men minst kalciumkarbonat. Fogband 7 innehåller minst mjukgörare men mest kalciumkarbonat.

Efter exponering i vatten vid 65°C ser man en tydlig nedgång i absorptionen vid just kalciumkarbonat topparna, vilket tyder på att detta lakas ut, se Figur 8.



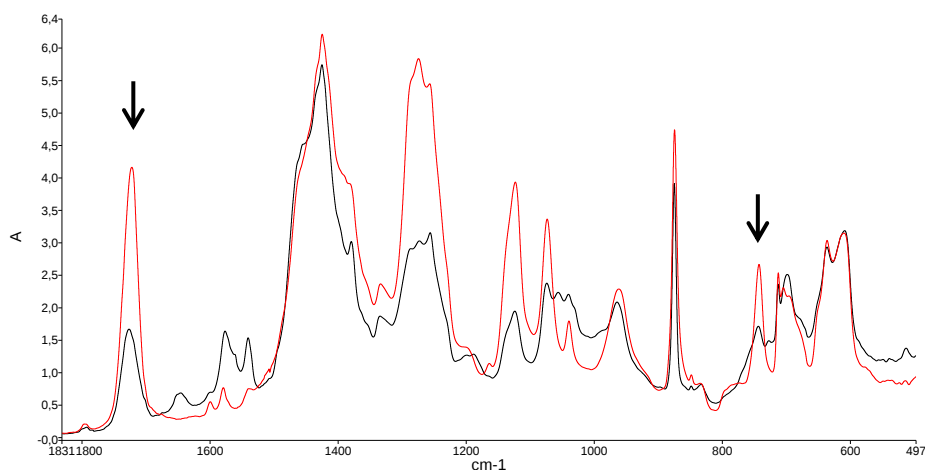
Figur 8. FTIR-spektra av det nya fogbandet nr 4 före och efter exponering för 65°C vatten i 1000 timmar, rosa respektive svart kurva. Pilarna indikerar nedgång i kalciumkarbonat vid topparna 875 och 1425 cm^{-1} .

När materialet exponeras i den alkaliska lösningen erhålls en mycket större förändring av spektrum, se spektra för fogband 4 före och efter exponering i alkaliska lösningen (5 vikts-% NaOH+ vikts-% KOH) vid 65 °C i 1000 h i Figur 9.



Figur 9. FTIR-spektra för fogband 4 före och efter exponering (röd respektive svart kurva) i den alkaliska lösningen (5 vikts-% NaOH+ vikts-% KOH) vid 65 °C i 1000 timmar.

En in-zoomning av "fingeravtrycksområdet" kan ses i Figur 10. Här syns inte någon nedgång i kalciumkarbonattopparna, men tydlig nedgång av 741 cm⁻¹ toppen för ortofothalaten samt karbonyltoppen vid 1720 cm⁻¹. En hel del andra förändringar kan också ses, som t ex 1540 och 1575 cm⁻¹, vilka är typiska för karboxylater, d v s ett resultat av en basisk hydrolys av estergruppen, d v s saponifiering (förtvålning).



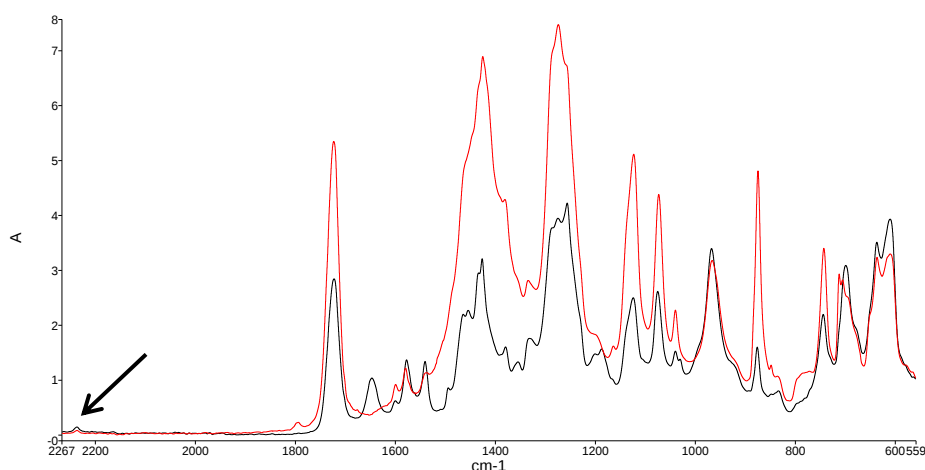
Figur 10. Samma spektra som i Figur 9 men in-zoomat till "fingeravtrycksområdet". Pilarna indikerar nedgång av karbonyltoppen (1720 cm⁻¹) och ortofothalattoppen (741 cm⁻¹) vid exponering i alkalisk lösning

I Appendix 3 visas en jämförelse mellan de tre olika PVC-materialen som alla utsatts för varm alkali. Här kan man konstatera att fogband 1 nu har lägre andel mjukgörare än fogband 7, som innehöll minst mjukgörare från början. Fogband 1 har således tappat mer mjukgörare genom exponering i alkali. I samma spektra kan man se att "dubbeltopparna" kring 1550 cm⁻¹ blivit betydligt större efter alkaliexponering,

speciellt för fogband 1. Det är ett tecken på att det skett en kemisk nedbrytning av mjukgöraren; ju större nedbrytning, desto högre andel nedbruten mjukgörare.

I hårdhetsresultaten (se Tabell 5) kan man också se att fogband 1 har ökat i hårdhet betydligt mer än de andra två PVC-fogbanden efter den alkaliska exponeringen. Det överensstämmer med ovan nämnda konstaterande att fogband 1 tappat mycket i mjukgörare.

Det går inte att se någon större skillnad i kemisk förändring mellan det PVC-fogband som innehåller NBR som tillsats (fogband 5) och de som inte har det (fogband 4) i hur de påverkas av exponeringen i varken varmt vatten eller den alkaliska lösningen. En skillnad som ses är dock en ny topp vid 1650 cm^{-1} som kan vara dubbelbindningar, Figur 11. Nitrilgruppen från NBR ses som en liten topp vid 2238 cm^{-1} , vilket markeras med pilen i figuren. Den toppen förändras inte nämnvärt vid exponering.



Figur 11. FTIR-spektra av nya fogband 5 före och efter exponering (röd respektive svart kurva) i den alkaliska lösningen (5 vikts-% NaOH+ vikts-% KOH) vid $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 1000 h. Pilen indikerar toppen för nitrilgruppen, som inte förändras nämnvärt vid exponering. De förändringar som kan ses i övrigt har inte kartlagts.

Vid jämförelse mellan fogband 2 och 5, som båda är PVC+NBR fast från olika leverantörer, kan man se att IR-spektra för icke exponerat material skiljer sig lite grann för båda dessa. I Appendix 4 ges exempel på detta. De toppar som skiljer sig är dock inte identifierade.

Efter exponering i alkali kan man hos båda fogbanden av PVC+NBR se att två nya, oidentifierade toppar dyker upp efter exponering i alkali jämfört med icke exponerat material, se Appendix 5. Vissa toppar minskar även markant i styrka efter exponering och dubbeltoppar kännetecknande kemisk nedbrytning av mjukgörare kan också identifieras.

När det gäller UV-beständighet hos de två fogbanden av PVC+NBR, så kan man i Appendix 6 notera att det tillkommit toppar i området kring $3400\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$, som påvisar hydroxylgrupper, speciellt för fogband 5. Detta kan innebära att fogband 5 efter UV-bestrålningen har större mängd nedbruten stabilisator och/eller mjukgörare än fogband 2.

Om man sen jämför hårdheten före och efter exponering av UV-ljus, kan man se att denna är i stort sett oförändrad hos både fogband 2 och 5. Detta innebär sannolikt att det är syrestabilisatorn som brutits ned snarare än mjukgöraren, speciellt för fogband 5.

3.2.2 Mekanisk provning

I Tabell 4 nedan visas resultaten för draghållfastheten och den *relativa* töjningen* för de olika materialen, dels för icke exponerat material, dels för material som exponerats i de olika åldringsmiljöerna. De material som provats är alltså material som ingår i fältstudier i Älvkarleby.

* Töjningen filmades och mättes med en kamera och markeringar på hundbenen. Men på grund av kamerans placering är inte den töjning som kan erhållas från filmerna korrekt. Men mätfelet är samma för alla provbitar så därför anges istället en *relativ brotttöjning*, dvs en jämförande töjning mellan olika provbitar.

Det mest intressanta är kanske att se hur de olika åldringsmiljöerna påverkar draghållfastheten och den relativa töjningen jämfört med icke exponerat material. Därför finns även i Tabell 4 såväl resultat för skillnad i draghållfasthet respektive skillnad i relativ brotttöjning mellan exponerat och icke exponerat material. Dessa kolumner har resultat som är fetmarkerade.

Samtliga angivna mätvärden i Tabell 4 är medelvärden för 3-5 enskilda prover. Standardavvikelsen var i samtliga fall liten och redovisas inte i tabellen. För varje miljö exponerades fem prover av varje material, men i några fall lossade eller rörde sig proverna från/i sina klämmor i dragprovningssutrustningen, varför dessa resultat inte tagits med i statistiken.

Tabell 4. Resultat från mekanisk provning av fogband uttagna för fältstudier i Älvkarleby (*relativ brotttöjning, se text ovan).

Material	Åldringsmiljö	Draghållfasthet, MPa (medelvärde)	Skillnad i draghållfasthet jämfört med icke exponerat, %	Relativ brotttöjning* (medelvärde)	Skillnad i relativ brotttöjning jämfört med icke exponerat, %
4. PVC från leverantör B	Icke exponerat (referens)	13,9	-	2,65	-
	Varmt	13,7	-1,4	2,32	-12,5
	Varmt och fuktigt	13,8	-0,7	2,91	+9,8
	UV-ljus + värme	7,4	-46,8	1,50	-43,4
	Vattenfallmetoden (alkali + värme)	16,4	+18,0	2,08	-21,5
	Neddoppning + värme	13,0	-6,5	2,78	+4,9
6. Elastomer från leverantör B	Icke exponerat (referens)	9,2	-	2,16	-

Material	Åldringssmiljö	Draghållfasthet, MPa (medelvärde)	Skillnad i draghållfasthet jämfört med icke exponerat, %	Relativ brotttöjning* (medelvärde)	Skillnad i relativ brotttöjning jämfört med icke exponerat, %
	Varmt	9,2	0,0	1,68	-22,2
	Varmt och fuktigt	8,2	-10,9	1,45	-32,9
	UV-ljus + värme	9,0	-2,2	1,72	-20,4
	Vattenfallsmetoden (alkali + värme)	7,7	-16,3	1,87	-13,4
	Neddoppning + värme	8,3	-9,8	1,75	-19,0
7. PVC från leverantör C	Icke exponerat (referens)	12,0	-	2,64	-
	Varmt	10,7	-10,8	2,28	-13,6
	Varmt och fuktigt	11,5	-4,2	2,32	-12,1
	UV-ljus + värme	9,6	-20,0	1,96	-25,8
	Vattenfallsmetoden (alkali + värme)	12,2	+1,7	0,32	-87,9
	Neddoppning + värme	10,2	-15,0	1,97	-25,4

Dessa tester visar att PVC-bandet från leverantör B generellt sett har något högre draghållfasthet än PVC-bandet från leverantör C, dels som icke exponerat material, dels efter åldring i de flesta miljöer. Båda dessa material uppfyller de draghållfastheter som står angivna för icke exponerat material (20 °C) i respektive datablad; ≥ 10 MPa.

UV-beständigheten tycks dock vara något bättre för PVC-bandet från leverantör C, såväl högre draghållfasthet som högre relativ töjning efter UV-bestrålning jämfört med PVC-bandet från leverantör B.

Båda testade PVC-materialen visar en ökad draghållfasthet efter åldring enligt Vattenfallsmetoden (PVC-bandet från leverantör B ger en kraftig ökning), men minskad relativ töjning. Båda materialen har blivit hårdare, men betydligt mindre elastiska. PVC-bandet från leverantör C är mycket stelt efter den alkaliska exponeringen, men även PVC-bandet från leverantör B har blivit stummare. Hårdheten före och efter exponering i varm, alkalisk lösning finns i Tabell 5.

Den testade SBR-elastomeren från leverantör B har något lägre draghållfasthet och relativ töjning till brott än de båda testade PVC-fogbanden från leverantör B och C. Dessutom påverkas elastomerens draghållfasthet negativt efter åldring enligt Vattenfallsmetoden. Elastomeren tycks dock påverkas mindre negativt av UV-exponering jämfört med de båda PVC-banden. I dragtestet så uppfyller elastomeren inte riktigt det minvärde som anges i databladet: ≥ 10 MPa. De enskilda värdena ligger ca 8 % under.

Alla tre testade materialen påverkas mer eller mindre negativt av fukt och värme när det gäller draghållfasthet. Men exponering i alkali (Vattenfallmetoden) ger som nämnts ovan ökad draghållfasthet för PVC-materialen, men som sagts ovan minskad elasticitet.

Vattenfall Research and Development i Älvkarleby har i sina regler för certifiering av PVC-fogband ett krav på minst 10 MPa i draghållfasthet vid 20 °C. Töjningen till brott ska vidare vara minst 200 %. Efter åldring enligt Vattenfallmetoden måste dessa värden uppgå till minst 85 % av ovanstående, dvs 8,5 MPa respektive 170 % töjning till brott. Dessutom finns ett krav att PVC-banden inte får tappa i vikt mer än 10 %.

De båda PVC-banden från leverantör B och leverantör C klarar med god marginal draghållfastheten för såväl icke exponerat material som efter Vattenfallmetoden (varm alkali). Dessutom klarar båda kraven på max 10 % viktnedgång, se Tabell 7, där PVC-bandet från leverantör C tappar väldigt lite i vikt. När det gäller töjning till brott finns det som tidigare nämnts inga exakta siffror från denna provning, men en indikation är att PVC-bandet från leverantör C skulle få svårt att klara det kravet efter exponering enligt Vattenfallmetoden, eftersom den relativa töjningen är väldigt liten efter denna exponering.

3.2.3 Hårdhet och DMA

Hårdheten för samtliga material i icke exponerat och exponerat tillstånd visas i Tabell 5 nedan. Motsvarande glastransitionstemperaturer, framtagna med DMA, visas i Tabell 6.

Tabell 5. Hårdhet i Shore A (10 sek) för samtliga fogband före och efter exponering.

Hårdhet [shore A]	1	2	3	4	5	6	7
Leverantör	A	A	A	B	B	B	C
Typ	PVC	PVC+NBR	Elastomer	PVC	PVC+NBR	Elastomer	PVC
Icke exponerat	76,1	72,5	56,6	81,2	66,7	60,1	86,6
Alkalisk lösning 65 °C	97,9	97,1	61,9	98,6	95,2	75,6	95,4
Vatten 65 °C	73,0	73,4	67,1	75,1	68,4	75,4	91,6
65 grader ca 50 % RF	73,9	71,2	62,5	77,2	65,4	69,7	86,7
65 °C ca 90 % RF	74,1	71,4	69,3	71,0	67,3	78,5	90,1
65 grader + UV-ljus	76,5	72,5	62,5	76,2	67,9	66,5	88,5

Tabell 6. Tg för samtliga fogband före och efter exponering (n t = inte testad).

Tg [°C]	1	2	3	4	5	6	7
Leverantör	A	A	A	B	B	B	C
Typ	PVC	PVC+NBR	Elastomer	PVC	PVC+NBR	Elastomer	PVC
Icke exponerat	-40	-40	-54	-44	-52	-47	-44
Alkalisk lösning 65 °C	16	17	-55	31	13	-49	33
Vatten 65 °C	n t	n t	n t	-42	-48	-48	-40
65 grader + UV-ljus	-38	-40	-53	n t	n t	n t	n t

Av resultaten att döma så påverkas de rena PVC-fogbanden 1, 4 och 7 relativt lite av exponeringarna när det gäller hårdhet, förutom i varm alkali (Vattenfallmetoden). I varm alkali ökar hårdheten med ca 10-30 %. Fogband 7 har redan från början väldigt hög hårdhet, så där blir ökningen minst.

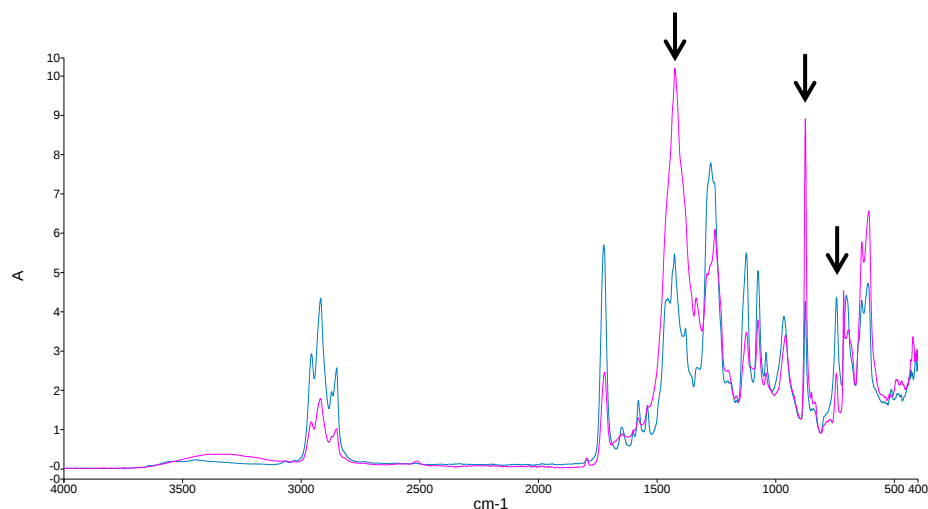
De båda fogbanden av PVC+NBR har som väntat något lägre hårdhet än PVC-banden, både i icke exponerat och exponerat tillstånd. Men efter exponering i den alkaliska miljön är skillnaden mellan PVC+NBR och PVC så gott som obefintlig.

När det gäller elastomererna så tycks de påverkas mer av värme, fuktig värme, varmt vatten och UV+värme än PVC-banden. Hårdhetsökningen är ofta hög även i andra exponeringsfall än alkali, se även bilaga F. Elastomerernas hårdhet i icke exponerat tillstånd är lägre än för motsvarande hårdhet för PVC+NBR och ännu lägre än för rena PVC-band. Efter exponering är hårdheten för de olika materialen mer likvärdig. Fogband 7 ligger dock en nivå högre än de andra efter samtliga exponeringar.

Elastomerernas ökning i hårdhet i främst värme + fukt kan innebära att de mjukgörare som även kan finnas i dessa material lakas ur eller bryts ned. Det tycks inte som de mjukgörare som finns i elastomererna lakas ur eller bryts ned mer för att miljön är alkalisk. Elastomerernas glasomvandlingstemperatur påverkas inte nämnvärt av de olika exponeringarna, se Tabell 6.

3.3 ÄLDRE OCH NYA FOGBAND - JÄMFÖRELSE

En jämförelse av de nya fogbanden som utsatts för en accelererad provning vid 65 grader i den alkaliska lösningen (5 vikts-% NaOH+ vikts-% KOH) i 1000 timmar jämfört med de som exponerades i 20 år i samma lösning visar i stort sett samma kemiska resultat förutom att det som exponerats länge tappat ännu mer av ftalaten, Figur 12. Den ytterligare skillnad som ses i spektra beror på att det gamla fogbandet innehöll mer kalciumkarbonat, se topparna vid 875 och 1425 cm^{-1} .

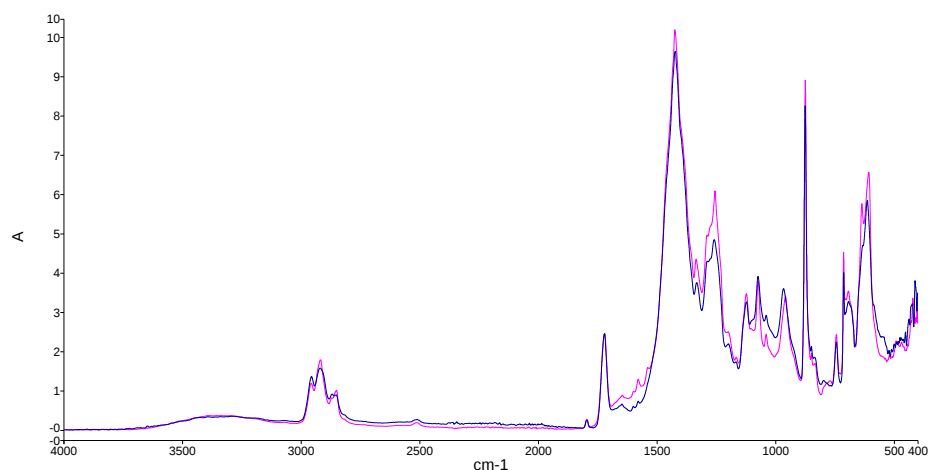


Figur 12. FTIR-spektra av det nya fogbandet nr 7 som utsatts för en accelererad provning vid 65 °C i den alkaliska lösningen (5 vikts-% NaOH+ vikts-% KOH) i 1000 timmar (blå kurva) jämfört med det gamla fogband 5 som exponerades i 20 år i samma lösning (röd kurva). Pilarna indikerar topparna för kalciumkarbonat (875 och 1425 cm^{-1}) och ortoftalaten (741 cm^{-1})

Det verkar alltså som om hydrolysisreaktionen av ftalatmjukgöraren är densamma vid rumstemperatur som vid 65 °C. Den förhöjda temperaturen är dock inte tillräcklig för att på 1000 timmar simulera 20 år i rumstemperatur.

Vid en jämförelse med det fogband som varit i drift i Ringhals, som också innehåller (eller rättare sagt innehöll) ftalatmjukgörare så överlappar spektrum från detta med ett av de som exponerats i den alkaliska lösningen i 20 år nästan helt, Figur 13. Detta betyder att den förändring som sker i ett fogband i betong är enbart en alkalisk hydrolys av mjukgöraren. Exponering i alkalisk lösning simulerar alltså åldring i betongkonstruktioner.

Från dessa försök går det inte att se att PVC-materialet självt bryts ned i någon betydande utsträckning. Det visar att PVC kan fungera som fogbandsmaterial så länge en hydrolyserbar förening inte används som mjukgörare. Detta bekräftas av det faktum att det fogband som suttit i betong i Stenkullaforss i 30 år, och som innehåller en mjukgörare av typen Mesamoll, d v s en icke hydrolyserbar mjukgörare, fortfarande har kvar sin flexibilitet. Fogbandet från Ringhals är däremot stenhårt (och luktar fruktansvärt illa av nedbruten DOP).



Figur 13. FTIR-spektra av det fogband som varit i drift i 20 år i Ringhals (röd kurva) jämfört med det gamla fogbandet 5 som exponerats i 20 år i rumstemperatur i den alkaliska lösningen (blå kurva). I stort sett identiska spektra.

En utvärdering av ett PVC-fogband bör alltså bestå av att undersöka vilken typ av mjukgörare den innehåller. Om det innehåller någon typ av hydrolyserbar grupp kan det anses som olämplig att använda denna typ av fogband. För PVC med någon annan typ av mjukgörare såsom Mesamoll, kan fogbandet anses lämpligt så länge det uppfyller de mekaniska krav finns för konstruktionen. Ingen accelererad åldring behövs för detta. Detta gäller dock endast om fogbandet är helt ingjutet i betongen och inte utsätts för UV-ljus, värme och flödande vatten. Då bör stabiliteten mot detta undersökas. Då vi för detta varken har lämpligt utgångsmaterial, d v s inget nytt PVC-fogband med lämplig mjukgörare eller en referens som visar vilken typ av nedbrytning som skulle kunna ske är det dock svårt att bedöma hur en sådan accelererad åldring skulle utformas. White et al konstaterar i sin undersökning "Durability of Building Joint Sealants" [15] att mekanisk utmattning på egen hand inte bryter ned fogarna men i kombination med ökad temperatur och/eller fukt sker en kraftig nedgång i mekaniska

egenskaper. I den föreliggande studien har mekanisk utmattning inte alls studerats. Det är möjligt att en accelererad åldringsstudie av icke PVC-fogband skulle behöva innefatta även detta.

När det kommer till de fogband som inte är baserade på mjukgjord PVC, så är det också mycket svårt att förutspå vad som kommer att ske med tiden och vad som skall rekommenderas med avseende på provning. Även elastomerer innehåller ofta mjukgörare. Liksom för PVC-band borde det även här gå att undvika användandet av fogband med olämpliga mjukgörare genom att ta reda på vad de innehåller. Det finns dock en viss risk att det kan finnas andra nedbrytningsreaktioner i dessa material under lång användningstid, t ex oxidation. På grund av brist på erfarenhet av hur fogband av dessa material beter sig i drift är det inte helt lätt att ta fram ett åldringstest. Ett problem är även att innehållet i en elastomer ofta varierar avsevärt. Det kan därför vara svårt att dra några generella slutsatser från en studie av bara ett visst material.

Den accelererade studien av de nya fogbanden 3 och 6 (av SBR-gummi) visade att exponering i den alkaliska lösningen, i vatten och i hög luftfuktighet alla ökade hårdheten på materialen medan "torr" exponering i samma temperatur eller i UV-ljus inte gjorde lika stor skillnad, se Tabell 5.

På fogband 6 mättes även glastransitionstemperaturen för de prov som exponerats i alkaliska lösningen och i varmt vatten. Den är dock oförändrad på strax över -50 °C, se Tabell 6. I DMA data kan man även se att en sänkning i modul har skett för båda de exponerade proverna. I detta fall verkar det alltså som om det inte är den alkaliska miljön som påverkar materialet utan det räcker med vatten och/eller fukt. Om denna förändring någonsin kommer att ske då fogbandet sitter i betong är ytterst svårt att säga om. Tyvärr är det också mycket svårt att få några vettiga FTIR spektra av svarta gummimaterial varför en analys av den kemiska förändringen i materialet är svår att bestämma. Detta hade annars kunnat ge en fingervisning om vilken typ av nedbrytning som lett till de uppmätta förändringarna.

Exponeringen av de nya fogbanden i 65 °C i luft, oavsett om den är torr eller fuktig, gav ingen signifikant skillnad i viktförändring. Inte heller exponering för UV-ljus vid 65 °C resulterade i någon viktförändring. Exponering i den alkaliska lösningen gav dock en relativt stor viktförlust för alla PVC-fogbanden. De två fogbanden av SBR visade istället en knapp signifikant *viktökning*. Exponering i varmt vatten (65 °C) gav en liten viktökning för samtliga fogband, Tabell 7.

Tabell 7. Viktförändring i alkali och vatten vid 65 °C.

Material	Leverantör	Typ	Viktförändring 65 °C alkali (%)	Viktförändring 65°C vatten (%)
1	A	PVC	-10,1	1,8
2	A	PVC+NBR	-12,5	3,3
3	A	Elastomer	0,6	0,8
4	B	PVC	-9,0	1,0
5	B	PVC+NBR	-7,7	2,5
6	B	Elastomer	0,9	2,1
7	C	PVC	-3,6	0,7

Enligt "Regler för certifiering av fogband av polyvinylklorid (PVC)" framtaget av Vattenfall Utveckling AB [2] får viktförlusten efter exponering i den alkaliska lösningen i 1000 timmar vara max 10 %. Fogband 1 och 2 klarar inte detta och även 4 ligger mycket nära. Det är intressant att se att fogband 7 ligger så pass lågt. Detta fogband har dock mycket högre hårdhet redan initialt och Tg hamnar lika högt som för fogband 4 och en bra bit högre än fogband 5 efter exponeringen i alkali. Det visar att viktnedgången i sig inte är ett relevant mått på fogbandets lämplighet för en alkalisk miljö. Enligt FTIR-spektrum så innehåller fogband 7 mer kalciumkarbonat än de andra PVC-fogbanden. Däremot ser det inte ut att vara signifikant mycket mindre mjukgörare av ftalat-typ. Den kan dock vara av en annan typ än de som finns i de andra, det är svårt att avgöra från FTIR-data. För detta lämpar sig GC-MS (gaskromatografi med masspektroskopi) bättre [16].

När det gäller statusbedömning av fogband i drift så är FTIR [14] och/eller hårdhetsmätning lämplig att använda om det går att komma åt fogbandet. För ingjutna fogband skulle det vara intressant med en ultraljudsteknik eller liknande. För att utvärdera möjligheten att använda ultraljud som en oförstörande provningsmetod för fogband undersöktes skillnaden i ljudhastighet i det fogband som varit exponerat i Ringhals och ett av de nya PVC-fogbanden (nr 1), Tabell 8. Då det är stor skillnad både i densitet och i flexibilitet mellan dessa är det inte förvånande att det är en ganska stor skillnad i ljudhastighet mellan materialen. Det var dock ganska svårt att få till en bra mätning även på labbet. Mätningen gjordes dessutom direkt på fogbandet och inte på ett ingjutet fogband.

Tabell 8.. Ljudhastigheten av ultraljud i exponerat och icke exponerat PVC-fogband

Fogband	Ljudhastighet (m/s)
Ringhals	2311
Icke exponerat (ny 1)	1535

Guidebook On Non-Destructive Testing of Concrete Structures [17] tar upp ett antal intressanta NDT-tekniker, såsom ultraljud, röntgen och radar som möjligen skulle gå att använda även för att studera fogband ingjutna i betong. Det är möjligt att densitetsskillnaden mellan bra och dåligt material skulle kunna utnyttjas för att ge en indikation om åldringen, men störst potential att se något är det dock antagligen om åldringen av fogbandet ger upphov till luftspalter mellan fogbandet och betongen [18].

Det svåra med statusbedömningen är inte bara att lyckas mäta upp någon potentiell förändring som skett under drift utan också att kunna bedöma om denna förändring är acceptabel eller inte. Att koppla en viss ljudhastighet eller krympning till en kvarvarande flexibilitet kan möjligen göras för ett material, men kommer kanske inte att vara allmängiltig.

4 Slutsatser

Trots det förhållandevis begränsade underlaget av fältexponerade fogband samt att det inte finns något referensmaterial av dessa att jämföra deras status med, så går det ändå att dra några slutsatser:

- För mjukgjord PVC ger en långtidsexponering (20 år) i alkalisk lösning vid rumstemperatur och en korttidsexponering i 42 dygn vid 65 grader i samma lösning i stort sett samma resultat med avseende på kemisk förändring som 30 års exponering i betong och i drift.
- PVC mjukgjord med ftalater får i alkalisk miljö (i såväl korttids- som långtidsexponering) en ökad hårdhet med tiden. Vid mekanisk provning av nya fogband som utsatts för accelererad åldring i alkalisk miljö (Vattenfallmetoden) ökar draghållfastheten efter exponering, medan däremot brottöjningen minskar. Tg ökar drastiskt.
- PVC mjukgjord med ftalater tycks påverkas av UV-strålning när det gäller draghållfasthet och brottöjning. Båda dessa minskar vid bestrålning. Däremot påverkas varken hårdhet eller Tg nämnvärt av UV-strålningen.
- För icke PVC-material (d v s fogband bestående av elastomerer) vet vi inte om en exponering vid 65 grader i den alkaliska miljön är relevant för att utvärdera långtidsegenskaper i betong. Det är troligt att det är helt andra parametrar som begränsar livslängden för dessa material. Från testresultaten kan utläsas att alkali i sig inte ger någon ytterligare hårdhetsökning än den som fukt och temperatur för med sig.
- Här skulle ett prov som varit ingjutet i betong under en lite längre period (minst ett år) ge mycket värdefull information, så länge det finns en icke exponerad referens att jämföra med.
- Inte heller UV-strålning tycks påverka elastomererna. Varken hårdhet, Tg eller hållfasthetsdata påverkas nämnvärt av UV-strålningen.
- Den alkaliska miljön i betong kommer att resultera i en hydrolys av eventuella estergrupper i mjukgöraren. Detta kommer att leda till att materialet förlorar sin flexibilitet och på sikt blir hårt och sprött. Esterfunktioner finns i alla ftalater, inklusive iso-, orto- och tereftalater samt i alifatiska estrar såsom adiapater och trimellitater.
- Vad vi inte vet är om olika typer av ftalater ger olika snabb nedgång i mekaniska egenskaper. Det kan finnas ftalattyper som är mindre känsliga på kort sikt (t ex 42 dygn) men som med tiden ändå kommer att tappa lika mycket som de andra. Hur bedömer vi det? Kan alla ftalater anses som olämpliga?
- FTIR- och EDS-analys av de fogband som provats i den tidigare undersökningen visar att de fogband som uppvisade bra resultat (lägre Tg, lägre hårdhet) efter accelererad provning eller efter provning i drift innehöll mjukgöraren alkylsulfonsyrafenylester
- Om typen av mjukgörare i PVC är känd kan det ganska snabbt bedömas om materialet överhuvudtaget behöver exponeras i en alkalisk lösning för att utvärdera dess lämplighet i en betongkonstruktion.

Det är därför av intresse att hitta en sorts mjukgörare som inte innehåller någon hydrolyserbar grupp, såsom fosfater och alkylsulfonsyrafenylestrar (typ Mesamoll I och II).

- De fogband som innehållit alkylsulfonsyrafenylestrar som mjukgörare är efter exponering i 20 år i alkalisk lösning och efter att ha varit ingjutet i betong i 30 år fortfarande förhållandevis flexibla. Här finns det tyvärr ingen ny referens att tillgå så det går inte att bedöma hur mycket de eventuellt förändrats.
- Vad gäller övriga material som inte snabbt kan sorteras ut så vore det intressant att studera skillnaden i resultat efter 1, 2, 3 och 4 veckor i den alkaliska lösningen vid 65 grader och mäta mekaniska egenskaper, T_g, hårdhet och kemisk förändring för att utvärdera hur linjär den eventuella förändringen är med tiden.
- När det gäller övervakning av fogband i drift kan fogband som det går att komma åt ytan på, undersökas med portabel FTIR och hårdhetsmätning. Detta kan ge information om materialtyp och tillsatser samt eventuella förändringar av dem med tiden. Även hårdhetsmätning kan ge värdefull information om förändringar i ett material med tiden.
- Ljudhastigheten av ultraljud förändras med densitet och styvhet och kan därför ha potential att användas för att särskilja åldrade från icke åldrade material.

5 Förslag på fortsatt arbete

De fogband av PVC och PVC+elastomer som ingår i studien av nya material anses samtliga mindre lämpliga att använda i kontakt med betong då de alla innehåller någon typ av ftalatmjukgörare. Förslag på fortsatta studier:

- För fortsatta studier på PVC bör fogband med icke hydrolyskänslig mjukgörare, t ex Mesamoll, införskaffas.
- Studien på SBR-fogbanden bör fortsätta för att bestämma vad det är för mekanism bakom den förändring som ses i fukt, vatten och alkalisk lösning vid 65 grader. Är detta något som kan vara relevant då materialet används i kontakt med betong?
- Fogband av elastomertyp, t ex SBR och EPDM, bör gjutas in i betong för en längre tids exponering för att få en uppfattning om vilken typ av åldringsmekanismer som är att förvänta under drift. Här är det av vikt att jämföra med icke exponerat referensmaterial. Ett sådant fälttest pågår i Älvkarleby.
- Det är även av stort intresse att få tag på fogband av elastomertyp som varit i drift och jämföra med icke exponerat referensmaterial.
- Om det finns ett intresse att ta reda på vilka åldringsmekanismer som är att förvänta sig efter exponering för solljus (utvändiga rörelsefogar), bör de material som UV-exponerats studeras i mer detalj.
- Är mekanisk utmattning ett problem? Detta behöver kanske studeras mer i detalj och utmattningsprovning utföras.
- Hur skall acceptanskriterierna sättas? Vad bestämmer ett fogbands duglighet? Är det kriterium som satts i "Regler för certifiering av fogband av polyvinylklorid (PVC)" - framtagna av bl a Vattenfall, Vägverket och fogbandsleverantörer - med en minsta draghållfasthet på 8,5 MPa och minsta brotttöjning på 170 % vid +20 °C relevanta?

6 Referenser

1. Utvärdering av egenskaperna hos fogband i mjukgjord PVC för betongkonstruktioner – Korrelation mellan accelererad åldring, långtidsexponering och fogband i drift. Elforsk rapport 13:39
2. Vattenfall utveckling AB certifiering, *Regler för certifiering av fogband av PVC*, Mars 2001.
3. IAEA-TECDOC-670, Pilot studies on management of ageing of nuclear power plant components Results of Phase I, October 1992.
4. IAEA-TECDOC-1188, Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: In-containment instrumentation and control cables Volume I, , December 2000
5. NEA/CSNI/R(98)7, Survey on Organic Components in NPPs, January 1999
6. Anders Sjöberg, Sekundära emissioner från betonggolv med limmade golvmaterial- Effekter av alkalisk hydrolys och deponerade nedbrytningsprodukter, Chalmers tekniska högskola, Institutionen för byggnadsmaterial, 2001
7. N Yarahmadi, I Jakubowicz, L Martinsson, PVC floorings as post-consumer products for mechanical recycling and energy recovery, *Polymer Degradation and Stability* 79, 2003, 439-448
8. J Alexanderson, Alkalisk nedbrytning i golv. Golv till tak nr 5, 1996.
9. J Alexanderson, Långtidseffekter av alkalisk nedbrytning i golv. Golv till tak nr 3, 1998.
10. Björk F., Eriksson C.-A., Karlsson S. Khabbaz F. *Degradation of components in flooring systems in humid and alkaline environments*, *Construction and Building Materials*, 17, 2003, 213-221
11. Björk F., Eriksson C.-A. 1998. Alkalisk nedbrytning av golvkomponenter. Avdelningen för byggnadsmaterial, Institutionen för byggnader och installationer, KTH, Stockholm
12. Fritsche M., Sjöberg A., Wengholt Johnsson H. 1997. Kemisk emission från golvsystem av limmad PVC-matta på självtorkande betong –inverkan av limningsteknik, torkförlopp samt cement-, lim- och matttyper. Institutionen för byggnadsmaterial, Chalmers, Göteborg. P-97:2.
13. Thale Sofie Wester Plessner, Moisture in Concrete – Alkaline sensitive surface treatments, SINTEF Building and Infrastructure, Project report 5 2007
14. Frank Higgins, Rapid and reliable phthalate screening in plastics by portable FTIR spectroscopy, Application note, Agilent Technologies, USA, 2013
<http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5991-3649EN.pdf>
15. Christopher C. White, Kar Tean Tan, Donald L. Hunston, R. Sam Williams, Service Life Prediction of Polymeric Materials, 2009, pp 115-128 I Durability of Building Joint Sealants
16. A.O. Earls, I.P. Axford, J.H. Braybrook, Gas chromatography–mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticisers from polyvinyl chloride toys and childcare articles, *Journal of Chromatography A*, 983 (2003) 237–246
17. Guidebook On Non-Destructive Testing of Concrete Structures, IAEA Vienna, 2002
18. Lech Czarniecki *, Andrzej Garbacz, Mikołaj Krystosiak, On the ultrasonic assessment of adhesion between polymer coating and concrete substrate, *Cement & Concrete Composites* 28 (2006) 360–369

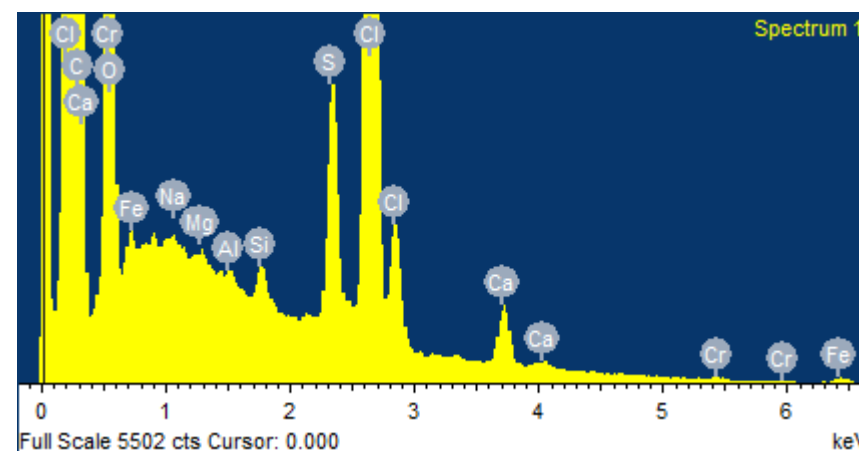
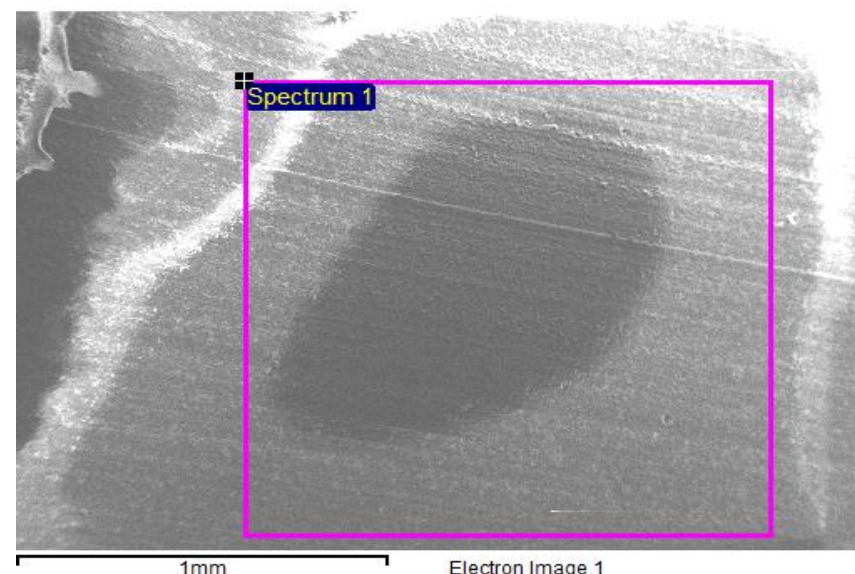
Project 12359 Stenkullafors ytteryta analys 2

Spectrum processing:
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 7

Standard :

C CaCO₃ 1-jun-1999 12:00 AM
O SiO₂ 1-jun-1999 12:00 AM
Na Albite 1-jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-jun-1999 12:00 AM
Al Al₂O₃ 1-jun-1999 12:00 AM
Si SiO₂ 1-jun-1999 12:00 AM
S FeS₂ 1-jun-1999 12:00 AM
Cl KCl 1-jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-jun-1999 12:00 AM
Cr Cr 1-jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-jun-1999 12:00 AM



Comment:

- Sulphur is detected, probably from alkyl sulfonic acid fenyl esther (softener)
- Calcium is detected , probably from CaCO_3 (filling agent)

Element	Weight%	Atomic %
C K	66.63	74.65
O K	27.44	23.08
Na K	0.03	0.02
Mg K	0.03	0.02
Al K	0.02	0.01
Si K	0.08	0.04
S K	0.63	0.27
Cl K	4.79	1.82
Ca K	0.26	0.09
Cr K	0.02	0.01
Fe K	0.06	0.02
Totals	100.00	

Project 12359 4.A Ref. ytteryta analys 2

Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 0.780, 5.257, 6.332 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 8

Standard :

C CaCO₃ 1-jun-1999 12:00 AM

O SiO₂ 1-jun-1999 12:00 AM

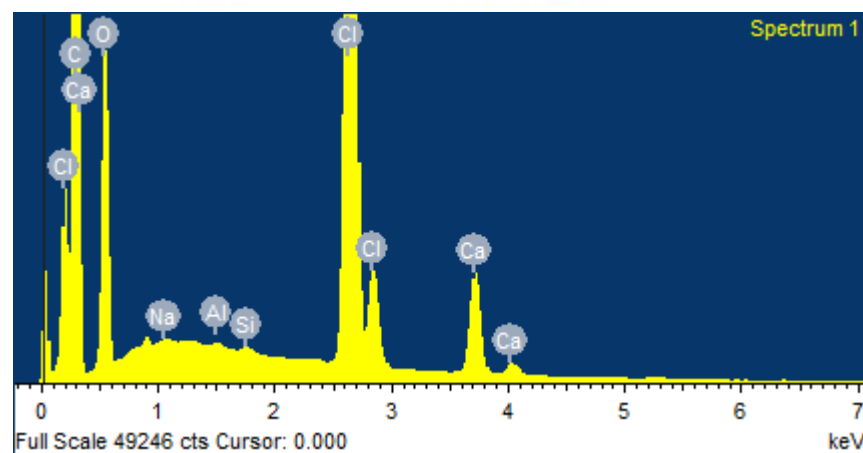
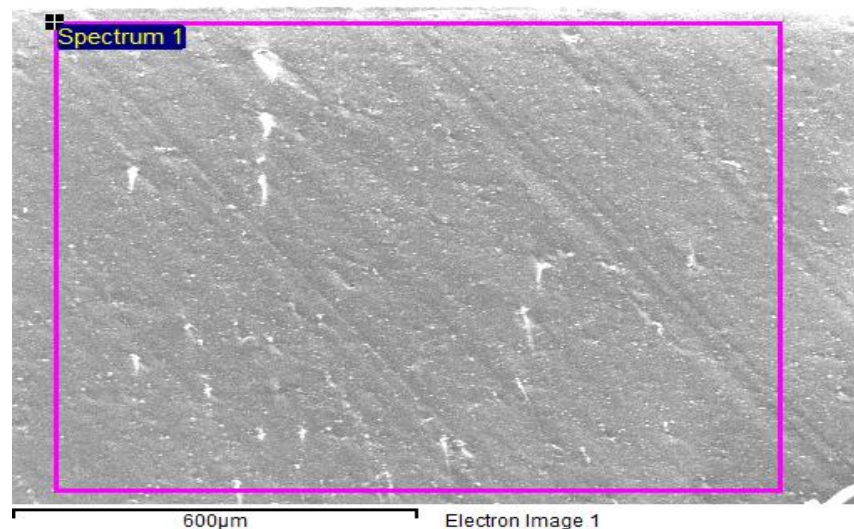
Na Albite 1-jun-1999 12:00 AM

Al Al₂O₃ 1-jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-jun-1999 12:00 AM

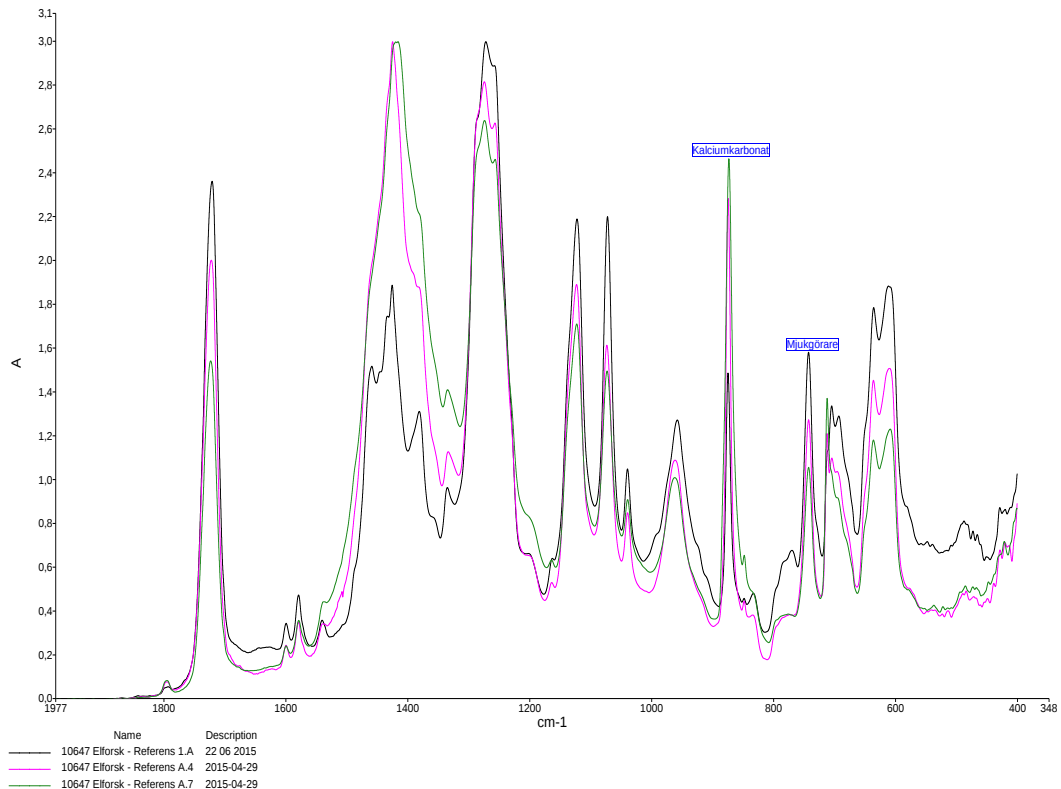


Comment:

- Sulphur is not detected
- Calcium is detected, probably from CaCO_3 (filling agent)

Element	Weight%	Atomic %
C K	65.49	76.13
O K	21.56	18.81
Na K	0.04	0.02
Al K	0.02	0.01
Si K	0.03	0.02
Cl K	11.42	4.50
Ca K	1.44	0.50
Totals	100.00	

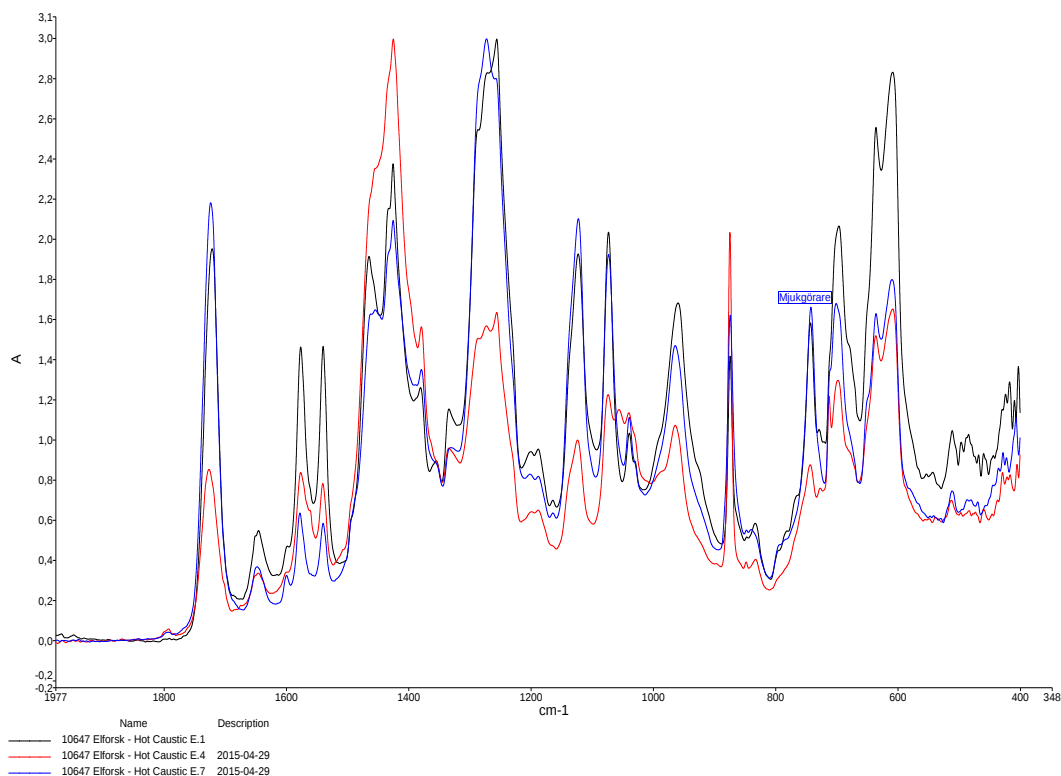
PVC från tre olika leverantörer – icke exponerade



I spektrumet ovanför visas PVC material från tre olika leverantörer. Utskrivet i spektrumet finns topparna för kalciumkarbonat och mjukgörare. Man ser att material 7 har högst andel kalciumkarbonat av dessa tre material och material 1 har lägst. Man ser även att material 1 har högst andel mjukgörare och material 7 minst.

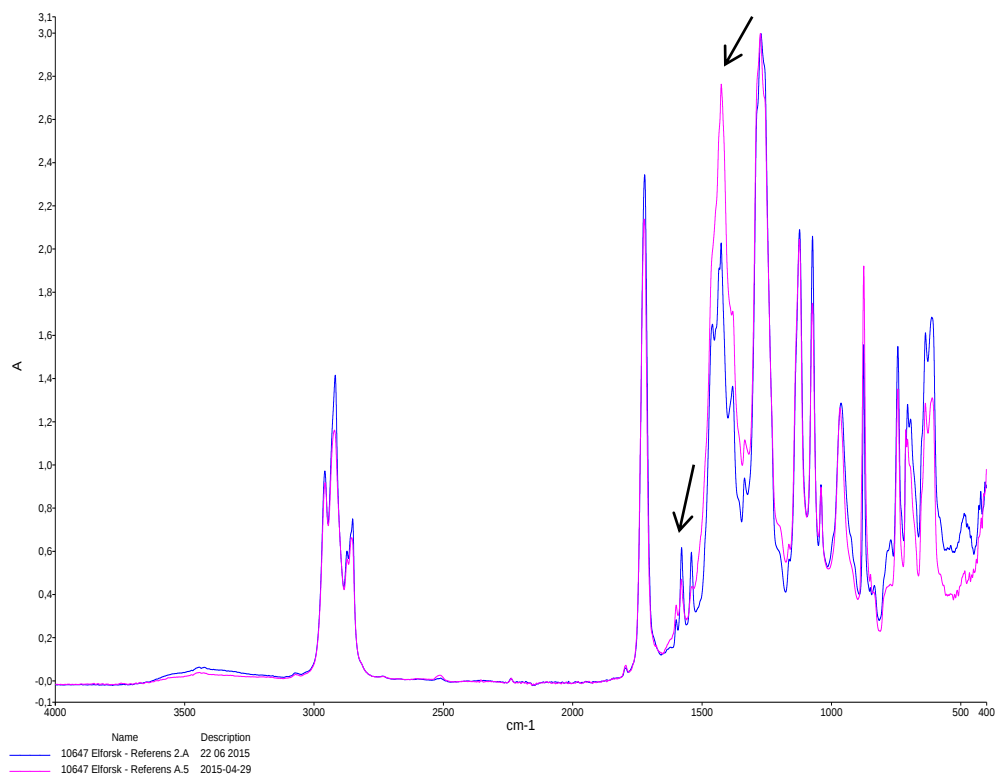
Tittar man på hårdhetsmätningarna som är gjorda för materialen (Tabell 5), ser man att icke exponerat material 1 är mjukast (högst andel mjukgörare) och att icke exponerat material 7 är hårdast (högst andel kalciumkarbonat).

PVC från tre olika leverantörer - exponerade i varm alkali



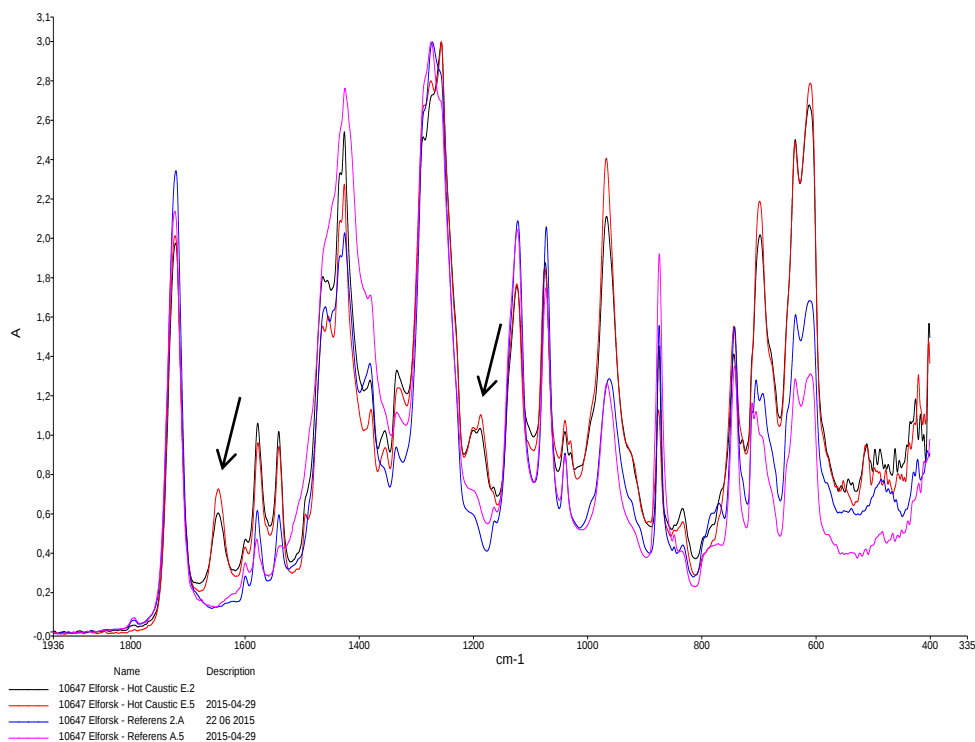
Alla tre materialen påverkas av varm alkali. Jämför man FTIR-spektrumet ovan mot de icke exponerade materialens spektrum ser man flera skillnader. En av dessa är toppen vid ca 740 cm^{-1} som motsvarar mjukgöraren. Där ses att material 1 som hade högst andel mjukgörare som icke exponerat, nu har lägre andel mjukgörare än material 7. Det innebär att mjukgöraren i material 1 har brutits ned relativt mycket.

Kemisk nedbrytning kan man också se på dubbeltopparna kring 1550 cm^{-1} . Vid kemisk nedbrytning av mjukgöraren bildas nämligen föreningar som ger upphov till dubbeltoppar. Högre toppar motsvarar högre andel nedbruten mjukgörare (material 1 har högst dubbeltoppar). Hårdheten hos materialen har även ökat markant jämfört med de icke exponerade materialen, se Tabell 5.

PVC + elastomer från två olika leverantörer – icke exponerade

I spektrumet ovan ses två olika, icke exponerade material bestående av PVC med elastomer. De två topparna som är markerade med pilar är några områden där skillnader mellan materialen kan ses.

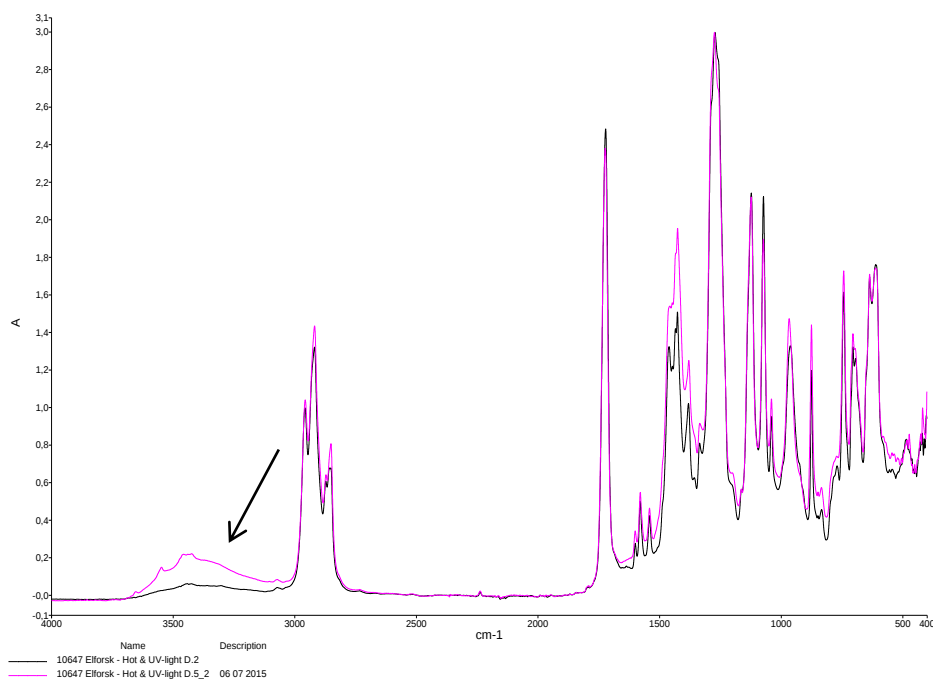
PVC + elastomer från två olika leverantörer - exponerade i varm alkali



De blå och rosa kurvorna representeras av referensmaterialen (icke exponerade) medan de andra (svarta och röda kurvorna) är exponerat material. Den varma alkalilösningen påverkar materialen och vi kan se att nya toppar bildats i spektrumet ovan. Topparna är utmarkerade med pilar.

Dubbeltopparna mellan 1500-1600 cm^{-1} påvisar kemisk nedbrytning av mjukgöraren (ftalat) i PVC-andelen.

PVC + elastomer från två olika leverantörer - exponerade i värme och UV-ljus



Efter exponering för värme och UV-ljus så ser man att material 5 har högre andel hydroxylgrupper. Det ses i spektrumet mellan våglängderna ($\sim 3100 - 3600$) cm^{-1} . Upphovet till hydroxylgrupperna kan komma från nedbruten stabilisator och/eller mjukgörare.

PROVNING OCH ANALYS AV NYA OCH ÅLDRADE FOGBAND

Fogband av polymera material mellan betongelement i konstruktionerna förekommer i både kärnkraftverk och vattenkraftverk. Sammansättningen av material varierar kraftigt mellan olika produkter. Det är av intresse att känna till mer om vilka material som är lämpliga och mindre lämpliga i en viss tillämpning.

Rapporten beskriver provningar och analyser av nya, icke exponerade fogband och fogband som varit utsatta för olika typer av accelererade exponeringsmiljöer. En del av resultaten jämförs med resultat från fogband som varit i drift ute på något verk. Resultaten visar att alla typer av ftalatmjukgörare i PVC kommer att hydrolyseras i alkalisk miljö vilket leder till att materialet hårdnar och blir sprödare med tiden. PVC med mjukgörare som inte är hydrolyskänslig har däremot förutsättningar att bibehålla sina egenskaper även i alkalisk miljö under lång tid.

Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. www.energiforsk.se



Energiforsk