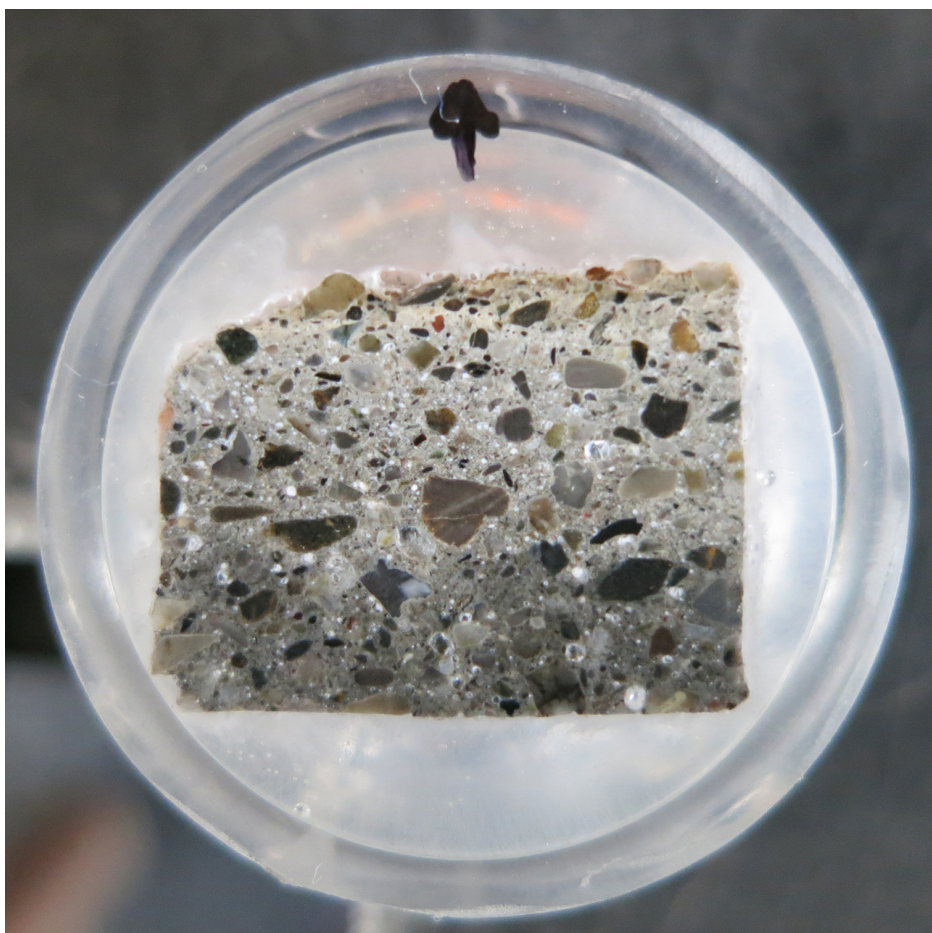


BESTÄMNING AV FRISK OCH URLAKAD BETONGS KEMISKA SAMMANSÄTTNING

RAPPORT 2017:251



BETONGTEKNISKT PROGRAM
VATTENKRAFT



Bestämning av frisk och urlakad betongs kemiska sammansättning

Utvärdering av metoden mikrosondanalys, EPMA

MARTIN ROSENQVIST

ISBN 978-91-7673-251-9 | © ENERGIFORSK mars 2017

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

Förord

Cementbaserade material är kemiskt instabila i vatten eftersom vissa av cementets beståndsdelar successivt löses upp och transporteras iväg vid långvarig kontakt med vatten. Denna process benämns vanligtvis urlakning och leder över tid till ändrade egenskaper i materialet.

I den här rapporten har mikrosondanalys, så kallad EPMA, använts för kemisk analys av cementpastan i borrhärdor från betongdammen vid Ramsele kraftverk. Här visas det att EPMA är en lämplig analysmetod för att med hög noggrannhet bestämma kemisk sammansättning i cementpasta. Vid återkommande analyser är det möjligt att med stor noggrannhet följa urlakningsprocessen i betong över tid. I rapporten presenteras även en teoretisk jämförelse med två andra analysmetoder för bestämning av kemisk sammansättning i cement och betong.

Uppdraget har utförts av Vattenfall och har ingått i Energiforsks betongtekniska program vattenkraft.

Här redovisas resultat och slutsatser från ett projekt inom ett forskningsprogram som drivs av Energiforsk. Det är rapportförfattaren/-författarna som ansvarar för innehållet och publiceringen innebär inte att Energiforsk har tagit ställning till innehållet.

Sammanfattning

Cementbaserade material är kemiskt instabila i vatten eftersom vissa av cementets beståndsdelar successivt löses upp och transporteras iväg vid långvarig kontakt med vatten. Denna process benämns vanligtvis urlakning och leder över tid till ändrade egenskaper i materialet. I föreliggande rapport visas det att mikrosondanalys (EPMA/WDS-analys) är en användbar metod för att med hög noggrannhet bestämma kemisk sammansättning i cementpasta, det vill säga halterna av de oxider som cement består av.

Att mikrosondanalys kan utföras i punkter med area ned till ett par μm^2 möjliggör upprättandet av detaljrika profiler över den kemiska sammansättningen i cement och betong. Denna förmåga tillsammans med kapaciteten att analysera flera tusen punkter i följd gör att positionerna för större förändringar i den kemiska sammansättningen går att fastställa med god noggrannhet. Med hjälp av återkommande EPMA/WDS-analyser är det således möjligt att följa urlakningsprocessen i cement och betong över tid.

I föreliggande rapport har EPMA/WDS använts för kemisk analys av cement i betongprover från betongdammen vid Ramsele kraftverk. Betongproverna borrades ut från olika djup på dammens uppströmssida i november månad 2013. Eftersom betongdammen färdigställdes 1957 hade det vid tidpunkten för borrningsarbetet gått 56 år sedan dämningen togs upp i vattenmagasinet.

Inom ramen för arbetet i denna rapport bestämdes den kemiska sammansättningen i betong från 10,5 m djup på uppströmssidan av dammen medelst EPMA/WDS-analys. Resultaten visade sig ha god överensstämmelse med tidigare utförda undersökningar kring urlakning av betong i långvarig kontakt med vatten. Härmed styrktes metodens lämplighet för upprättandet av detaljrika profiler över kemisk sammansättning i cement och betong.

Utöver de faktiska EPMA/WDS-mätningarna på betong presenteras i denna rapport en teoretisk jämförelse med två andra analysmetoder för bestämning av kemisk sammansättning i cement och betong. Dessa metoder är SEM/EDS-analys och syrauppslutning med haltbestämning medelst ICP-AES.

Sammanfattningsvis är det viktigt att identifiera vilka frågeställningar som önskas besvaras innan analysmetod(er) väljs. Vid behovet av kemisk analys och upprättandet av detaljerade profiler över frisk och urlakad betongs kemiska sammansättning utgör mikrosondanalys (EPMA/WDS-analys) ett lämpligt alternativ för att erhålla önskad information.

Innehåll

1	Inledning	6
1.1	Bakgrund	6
1.2	Syfte och mål	7
1.3	Genomförande	7
1.4	Svensk-engelsk terminologi	8
2	Urlakning i älvmiljö	9
2.1	Allmänt	9
2.2	Urlakning i rent vatten	10
2.3	Urlakning i älvvatten	11
2.4	Iakttagelser vid urlakning från en fri yta	13
3	Metoder för kemisk analys	16
3.1	Syrauppslutning med haltbestämning medelst ICP-AES	16
3.2	SEM/EDS	17
3.3	EPMA/WDS	21
3.4	Jämförelse mellan analysmetoder	23
4	Utförande av EPMA/WDS-analyser	25
4.1	Förberedelse av provkroppar inför mikrosondanalys	25
4.2	Förberedelse av kemisk analys	27
4.3	Resultat från kemisk analys medelst EPMA/WDS	29
5	Diskussion och slutsats	31
6	Referenser	33

1 Inledning

1.1 BAKGRUND

Cementbaserade material är kemiskt instabila i vatten eftersom vissa av cementets beståndsdelar successivt löses upp och transporteras iväg vid långvarig kontakt med vatten. Denna process benämns vanligtvis urlakning och leder över tid till ändrade egenskaper i materialet. För moderna vattenbyggnader, uppförda av vattentät betong, kommer urlakning huvudsakligen att ske vid ytor i kontakt med vatten. Även om urlakning är en långsam process kan den ackumulerade effekten bli betydande över tid. Urlakning försämrar även betongens förmåga att motstå ytterligare nedbrytningsmekanismer [10].

För att förstå hur betongens egenskaper ändras till följd av urlakning är det viktigt att också veta hur cementets kemiska sammansättning ändras med tiden. Ett flertal analysmetoder kan användas för bestämning av kemisk sammansättning i hårdnat cement. Två exempel är upplösning genom syrauppslutning med efterföljande haltbestämning (ICP-AES), samt SEM/EDS-analys. Förkortningen SEM/EDS står för svepelektronmikroskop (SEM) försett med energidispersiv röntgenspektrometer (EDS/EDX). Ett tredje exempel är mikrosondanalys (EPMA). Ett EPMA-instrument består i grunden av ett SEM försett med våglängdsdispersiva röntgenspektrometrar (WDS/WDX).

Styrkan med EPMA-instrument i jämförelse med de andra två metoderna är förmågan till kvantitativ analys av den kemiska sammansättningen, så kallad kemisk analys. EPMA/WDS-analyser borde sålunda vara ett lämpligt alternativ vid frågeställningar kring urlakning av betong där krav på hög noggrannhet ställs. I föreliggande rapport kommer EPMA/WDS att användas för kemisk analys av cement i betongprover från Ramsele kraftverk. Proverna borrades ut från betongdammens uppströmssida i november månad 2013; se Figur 1. Det hade då gått 56 år sedan dämningen togs upp i vattenmagasinet.



Figur 1. Ramsele kraftverk, inklusive betongdammen, uppfördes 1954–1958.

1.2 SYFTE OCH MÅL

Föreliggande rapport har kommit till stånd för att utvärdera lämpligheten i att använda EPMA/WDS för bestämning av cementets kemiska sammansättning i urlakad respektive frisk betong i kontakt med älvvatten. Syftet med rapporten är att öka förståelsen för metodens möjligheter, begränsningar, samt dess användbarhet vid tillståndsbedömning av vattenbyggnader i betong.

De mål som ska uppnås för att uppfylla rapportens syfte är att undersöka urlakad betong medelst EPMA/WDS, samt att sammanfatta kunskap om förväntade förändringar i betong vid urlakning från en fri yta. Först därefter kan analysmetoden utvärderas genom att bedöma förmågan att detektera vattentäthet, samt i förlängningen oväntade, förändringar i cement och betong.

1.3 GENOMFÖRANDE

Utvärderingen inleddes med en litteraturstudie i syfte att förstå grunderna vid urlakning av cement och betong. Därefter undersöktes älvvattnets kemiska sammansättning för att bedöma vattnets aggressivitet i syfte att klassificera angreppets art. Dessutom sammanställdes iakttagelser och slutsatser från tidigare undersökningar av urlakad betong från vattenbyggnader i älvmiljö.

I föreliggande rapport presenteras också en översiktlig beskrivning av grunderna för EPMA/WDS, SEM/EDS, samt uppslutning i syra med efterföljande haltbestämning (ICP-AES). Därefter jämförs de olika analysmetodernas teoretiska och praktiska styrkor respektive svagheter. Endast medelst EPMA/WDS utfördes kemisk analys av betong från betongdammen vid Ramsele kraftverk.

EPMA/WDS-analyserna utfördes under december månad 2014 i samarbete med professor Alexandra Bertron vid Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC); se Figur 2. LMDC tillhör Institut National des Sciences Appliquées (INSA), samt utgör del av Université Paul Sabatier i Toulouse.



Figur 2. Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions i Toulouse.

1.4 SVENSK-ENGELSK TERMINOLOGI

- Atomemissionsspektrometri med induktivt kopplad plasma
Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)
- Bakåtspridda elektroner
Back Scattered Electrons (BSE)
- Energidispersiv röntgenspektrometri
Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS/EDX)
- Mikrosondanalys
Electron Probe Micro-Analyser (EPMA)
- Röntgenkristallografi eller Röntgendiffraktion
X-Ray Crystallography or X-Ray Diffraction (XRD)
- Sekundärelektroner
Secondary Electrons (SE)
- Svepelektronmikroskopi
Scanning Electron Microscopy (SEM)
- Termogravimetrisk analys
Thermo-Gravimetric Analysis (TGA)
- Våglängdsdispersiv röntgenspektrometri
Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry (WDS/WDX)

2 Urlakning i älvmiljö

2.1 ALLMÄNT

Det är sedan länge känt att betongkonstruktioner, vilka står i långvarig kontakt med strömmande vatten, kan skadas genom att cementets reaktionsprodukter löses upp och transporteras iväg. Fenomenet i fråga benämns vanligtvis urlakning. Allvarliga och omfattande urlakningsskador upptäcktes tidigt på vattenkraftsanläggningar uppförda under 1900-tals första decennier. Främst var det cementfattig och otät betong utsatt för ensidigt vattentryck som skadades. När vattnet sipprade genom betongen löstes reaktionsprodukterna upp och följde sedan med vattnet ut ur betongen. I en del fall omvandlades reaktionsprodukterna till kalksten efter reaktion med luftens koldioxid; se Figur 3.



Figur 3. Utfällningar av kalk på nedströmssidan av en damm från 1900-talets tidiga år. Kalkutfällningarna har orsakats av genomsipprande vatten.

I några fall totalförstördes konstruktionerna med utrivning och nybyggnation som enda utväg. En snabb utveckling av betongbyggnadstekniken i kombination med ringa förståelse kring styrande parametrar för betongens beständighet låg bakom det stora antalet urlakningsskador under det tidiga 1900-talet. I takt med att bättre kunskap om betongens proportionering och bearbetning fick spridning, minskade också antalet fall med allvarliga urlakningsskador.

I vattenkraftsanläggningar, uppförda från och med 1930-talet, har det överlag inte varit några problem att erhålla betong med tillräckligt hög vattentäthet. Härav har också problemen med betongens hastiga förstörelse orsakad av genomsipprande vatten minskat i omfattning. I tät betong är det istället eventuella sprickbildningar som kan föranleda läckage; se Figur 4.



Figur 4. Enstaka sprickor i en betongdamm vilka orsakat mindre utfällningar till följd av genomsipprande vatten. Dammen är från 1960-talet.

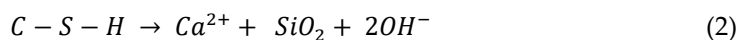
Av förekommen anledning har det under de senaste 50 åren i Sverige skrivits ett flertal rapporter om urlakning av betong längs sprickor. Fokus för rapporterna har varit att utreda betongens nedbrytning i och omkring sprickorna. Det övergripande syftet har varit att kunna bedöma en betongkonstruktions strukturella integritet trots förekomsten av vattenförande sprickbildningar.

Den nedbrytande effekt vatten har på ett hårdnat cements reaktionsprodukter är mer eller mindre densamma oavsett om betongen urlakas från en fri yta, längs en spricka eller till följd av genomsipprande vatten. Hastigheten på nedbrytningsförloppet skiljer sig däremot beroende på betongens egenskaper i kombination med de yttre omständigheterna.

2.2 URLAKNING I RENT VATTEN

Betong består som bekant av cement, vatten och ballast. Reaktionen mellan cement och vatten sker huvudsakligen vid pH mellan 13 och 14. Efter någon tid sjunker pH till cirka 12,5 och jämvikt uppstår mellan cementpastan och dess porlösning. Vid urlakning söker porlösningen att komma i jämvikt med det omgivande vattnets pH. I svenska sjöar och vattendrag ligger pH-värdet vanligtvis mellan 6 och 8. Eftersom flera av cementets reaktionsprodukter är kemiskt instabila vid dessa pH-värden påbörjas urlakningsprocessen.

Vid kontakt med rent vatten kan urlakning av betong generellt sett delas upp i två överlappande steg. Det första steget karakteriseras av att cementets reaktionsprodukter börjar lösas upp. I rent vatten är det volymmässigt främst kalciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) och kalciumsilikathydrater (C-S-H) som löses upp. Dessa upplösningsreaktioner kan beskrivas med ekvationerna (1) och (2):



I det andra och tillika efterföljande steget transporteras de upplösta jonerna iväg. Om det inte finns någon genomströmning av vatten i betongen är jontransporten diffusionsstyrd. Koncentrationsskillnader mellan den mättade porlösningen och den omättade omgivningen ger upphov till drivkraften bakom diffusionsprocessen. Följaktligen diffunderar de upplösta jonerna ut ur betongen i strävan att utjämna koncentrationsskillnaderna.

Detta generella nedbrytningsförlopp kan anses gälla för urlakning från en fri yta, exempelvis en modern dammbyggnad där betongen i sig själv är nästintill vattentät. Härmed borde den större delen av de upplösta kalciumjonerna diffundera till vattenmagasinet uppströms om dammen. Efter någon tid kan tre zoner med olika urlakningsgrad påträffas i betongen nära dess yta.

Den första och tillika innersta zonen består av opåverkad betong utan tecken på upplösning eller borttransport av cementets reaktionsprodukter. Den andra zonen karaktäriseras av gradvis upplösning och borttransport av kalciumhydroxid. I den tredje och yttersta zonen utsätts även kalciumsilikathydraterna för upplösning och borttransport.

Vid urlakning av otät betong, där vatten enkelt sipprar genom densamma, förs de upplösta jonerna istället iväg av det genomsipprande vattnet. Porlösningen förnyas således kontinuerligt och takten på urlakningsprocessen kan bli hög. Den hastiga betongförstörelsen som uppstod i många svenska vattenkraftsanläggningar under det tidiga 1900-talet berodde främst på att vatten relativt fritt kunde sippra genom den cementfattiga och otäta betongen.

Det ska tilläggas att ovan beskrivna nedbrytningsförlopp är alltför idealiserat för att ge en fullständig förståelse av urlakningsprocessen. I verkligheten är denna process betydligt mer komplicerad. Utöver att cementets kalciumföreningar utsätts för upplösning och borttransport, kan detsamma även gälla för cementets övriga reaktionsprodukter. Det stora antalet urlakningsskador på vattenkraftsanläggningar under tidigt 1900-tal blev den utlösande faktorn för det arbete som skulle leda till ökad förståelse kring urlakning av betong.

2.3 URLAKNING I ÄLVVATTEN

Mellan åren 1924 och 1929 bedrevs det i Sverige omfattande undersökningar med det övergripande målet att finna orsakerna till betongens nedbrytning i vattenkraftsanläggningar. Undersökningarna genomfördes i statliga Vattenfalls regi med stöd av ytterligare ett par intressenter från den privata intressesfären –

Skanska och Cementa; se Kungliga Vattenfallsstyrelsen (1929) [8]. Liknande undersökningar utfördes parallellt i Norge och USA.

En systematisk kartläggning av de uppkomna skadorna visade att konstruktioner utsatta för ensidigt vattentryck var hårdast drabbade. Samtidigt genomfördes analyser av vattnet, vilka visade att halterna av humus och aggressiv koldioxid var låga. Dessutom var skillnaderna inbördes de olika vattendragen relativt små, vilket även gällde pH-värdet; se Tabell 1. Bedömningen var att vattnet generellt inte kunde klassificeras som aggressivt för betong.

Tabell 1. Resultat från vattenanalyser utförda vid vattenkraftverk 1925–1928 [8]. Tabellen har kompletterats med medelvärdet på älvvattnets pH vid de olika vattendragens mynningar under perioden 1969–2012 [15].

Provtagningsplats	pH - 1925–1928	pH - 1969–2012	Fri CO ₂ (mg/l)	Bunden CO ₂ (mg/l)	Aggr. CO ₂ (mg/l)
Porjus – Lule älv	6,6	6,9	3,8	3,2	5,4
Knutsbro – Svartån	6,8	-	7,8	12,4	7,9
Älvkarleby –	6,5	6,9	5,5	4,5	6,2
Norrfors – Ume älv	6,5	7,0	6,0	4,4	6,7
Trollhättan – Göta	6,6	7,1	3,6	4,1	4,3
Edsele – Faxälven	6,6	6,9	4,1	4,1	5,0
Motala – Motala	7,2	7,5	3,0	10,6	3,0

Sedan slutet av 1960-talet har vattenanalyser regelbundet utförts vid mynningen till de större svenska vattendragen med avseende på bland annat pH, kemisk sammansättning och humusinhåll. Analyserna utförs månadsvis. Eftersom Ramsele kraftverk ligger inom Ångermanälvens avrinningsområde anges medelvärden från analyserna utförda vid älvens mynning i Tabell 2.

Tabell 2. Medelvärden och standardavvikelser från vattenanalyser utförda vid Ångermanälvens mynning. Analyserna har utförts månadsvis 1969–2012 [15].

	Ca (mg/l)	Si (mg/l)	Al (mg/l)	Fe (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)
Medel	3,92	1,36	0,05	0,20	3,11	1,19	0,41	0,80
Std.avvikelse	0,19	0,21	0,01	0,05	1,39	0,11	0,05	0,04

En jämförelse mellan de uppmätta värdena för pH, aggressiv CO₂, SO₄ och Mg med gränsvärden fastställda enligt den europeiska, tillika svenska, betongstandarden SS-EN 206:2013; se Tabell 3, visar att Ångermanälvens vatten ej uppfyller kriterierna till den lägsta exponeringsklassen för kemiskt angrepp (XA1). Härmed bekräftas slutsatsen från slutet av 1920-talet att vattnet i Ångermanälven inte kan klassificeras som aggressivt för betong.

Tabell 3. Gränsvärden för exponeringsklasser med avseende på kemiskt angrepp av grundvatten på betong. Tabellen baseras på SS-EN 206:2013 [14].

Betong utsatt för kemiskt angrepp grundvatten ska klassificeras		pH -	Aggr. CO ₂ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)
XA1	Svagt aggressiv kemisk miljö	≤ 6,5 & ≥	≥ 15 & ≤	≥ 200 & ≤ 600	≥ 300 & ≤
XA2	Modest aggressiv kemisk	< 5,5 & ≥	> 40 & ≤	> 600 & ≤	> 1000 & ≤
XA3	Kraftigt aggressiv kemisk	< 4,5 & ≥	> 100	> 3000 & ≤	> 3000

Vilket tidigare nämnts var den övergripande orsaken till betongens förstörelse under tidigt 1900-tal den bristande tätheten på grund av lågt cementinnehåll och högt vattencementtal. Inom ramen för Vattenfalls utredning kategoriserades de urlakningsskador som påträffades inom landet. Utfallet av detta arbete blev att urlakningsskadorna kunde indelas efter tre typer:

1. Urlakning från en fri yta.
2. Urlakning från en sprickvägg.
3. Urlakning i mager och otät betong.

Den första typen av urlakning ansågs ofarlig medan den andra svår och komplicerad att bedöma. Den tredje typen av urlakning ansågs definitivt farlig eftersom det var den som orsakade betongens hastiga förstörelse. Vilket tidigare omnämnts är syftet med föreliggande rapport att utvärdera lämpligheten i att använda mikrosondanalys (EPMA/WDS) för bestämning av cementets kemiska sammansättning i urlakad betong i kontakt med älvvatten. Således kommer fokus att ligga på urlakning från en fri yta.

Vid kemiska angrepp på betong har inverkan av rent vatten ofta hamnat i skymundan av andra mer aggressiva angrepp. Exempelvis framstår inverkan av rent vatten tämligen harmlöst i jämförelse med de flesta syraangrepp. Likväl är inverkan av rent vatten en viktig frågeställning för betongkonstruktioner med lång förväntad livslängd. Till de extrema fallen hör konstruktioner i slutförvar för radioaktivt avfall där förväntad livslängd uppgår till tusentals år.

Även om vattenkraftsanläggningar inte omfattas av lika långa tidsrymder är frågeställningen likväl relevant. Kunskap om åldring och nedbrytning av betong har stor betydelse under förvaltningsprocessen vid upprätthållandet av konstruktionernas funktionskrav. I tidigare rapporter, publicerade av Halvorsen (1966), Trägårdh och Lagerblad (1998), samt Lagerblad (2001), har inverkan av rent vatten på betong undersökts och diskuterats. Iakttagelser och slutsatser från dessa rapporter sammanfattas i nästa stycke.

2.4 IAKTTAGELSER VID URLAKNING FRÅN EN FRI YTA

Vilket redan nämnts är urlakning av betong en betydligt mer komplicerad process än att enbart beröra upplösning av cementets kalciumföreningar. Halvorsen (1966), Trägårdh och Lagerblad (1998), samt Lagerblad (2001) har alla undersökt urlakning av betong i kontakt med rent vatten [4][9][16]. En kort redogörelse för deras iakttagelser vid urlakning från en fri yta lämnas i Tabell 4. För att undvika sammanblandning av begrepp används ordet "skikt" för att beskriva de zoner inom vilka olika förändringar kan väntas ske.

Tabell 4. Sammanfattning av iakttagelser gjorda vid tidigare undersökningar av urlakad betong utsatt för urlakning från en fri yta [4][9][16].

Skikt 1 – innerst:
Opåverkad och ostörd betong. Ingen upplösning av kalcium (Ca).
Skikt 2:
Skikt med successiv upplösning av kalciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Längst in återfinns ingen direkt skillnad jämfört med <i>Skikt 1</i> . Viss upplösning och återkristallisation av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kan förekomma. Liten ökning av halterna för aluminium (Al), järn (Fe) och sulfater (SO_4) kan noteras. En sådan ökning tyder på ettringitbildning. Omfördelning av SO_4 och Al i dekalCIFierade områden leder till bildandet av sekundär ettringit, monosulfat och ev. thaumasite.
Skikt 3:
Gradvis minskning av kalciumhalten genom dekalCIFiering av C-S-H. C-S-H är fysiskt stabilt tills CaO/SiO_2 -förhållandet sjunkit till ca 1,0, vilket tyder på att C-S-H kan förlora betydande mängder Ca innan silikatstrukturen kollapsar. Monosulfaterna bryts ned till ettringit och kalcium-aluminat-hydrat (hydrogarnet). Ettringit bryts ned till SO_4 och metallhydroxider. SO_4 rör sig mot högre pH där de återigen kan reagera med hydrogarnet och bilda ettringit. Följden blir en inåtgående sulfatfront. Nedbrytning av ettringit och upplösning av kisel (Si) kan vara en förklaring till ökad porositet strax bakom en tätare yta, <i>Skikt 4</i> . Si har högst löslighet vid höga pH men stabiliseras vanligtvis av Ca. Under pH 10 är Si mer eller mindre olösligt.
Skikt 4 – ytterst:
Det absolut yttersta skiktet är i det närmaste kalkfritt och består av grus, kiselgel, samt olösliga järn- och magnesiumföreningar. De yttersta 1–2 mm kan utgöras av en hård och tät skorpa, vilken innehåller höga nivåer magnesium (Mg), samt något mangan (Mn). Förekomster av Mg i vattnet kan vid låga halter reagera med kiselgelen och bilda magnesium-silikat-hydrat (M-S-H), samt vid höga halter falla ut som magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Bikarbonater i vattnet kan falla ut som kalciumkarbonat CaCO_3 . Eventuellt ett kalciumkarbonatskikt (CaCO_3) med tätande och upplösningsretarderande inverkan vid ytan eller något in i ytskiktet.

Förutom direkt kontakt med vatten finns det ytterligare några faktorer som kan få avgörande betydelse för urlakningshastigheten. Ett sådant exempel är tidsspannet mellan konstruktionens avformning och tidpunkten när den läggs under vatten. Ju större tidsrymd som hinner passera ju större sannolikhet att ytskiktet har börjat karbonatiseras. Det karbonatiserade ytskiktet utgör därefter grunden för bildandet av en hård och tät skorpa som kan skydda bakomliggande betong mot hastig urlakning.

Ett annat exempel kan vara vattenflödet utefter betongens yta. I stillastående vatten kommer halten löst kalcium att öka strax intill ytan, vilket minskar koncentrationsskillnaden mellan porlösningen och det yttre vattenmagasinet. Följden blir att fortsatt diffusion av lösta joner går långsammare. Omvänt förhållande gäller vid strömmande vatten där koncentrationsskillnaden hela tiden är maximal. Urlakningstakten blir då högre.

Ett tredje exempel på faktorer vilka kan påverka urlakningstakten är om betongens yta utsätts för nötning. Höga strömningshastigheter och kolliderande drivgods i vattnet är två scenarior vilka båda kan leda till att den skyddande skorpan skavs bort. När detta väl inträffat kommer urlakningstakten att öka tills en ny skorpa eventuellt har bildats. Likaså kan variationer i det omgivande klimatet leda till bortfall av skorpan. Regelbundna fryscykler där temperaturen pendlar mellan plus- och minusgrader kan resultera i att skorpan fryser bort, alternativt försvagas tillräckligt mycket för att senare nötas bort.

Som bekant finns det ett flertal metoder för kemisk analys, det vill säga bestämning av materialets kemiska sammansättning. I denna rapport berörs tre metoder – EPMA/WDS, SEM/EDS, samt upplösning i syra med efterföljande haltbestämning (ICP-AES). I följande kapitel kommer metoderna att översiktligt beskrivas, samt deras styrkor respektive svagheter att sammanställas.

3 Metoder för kemisk analys

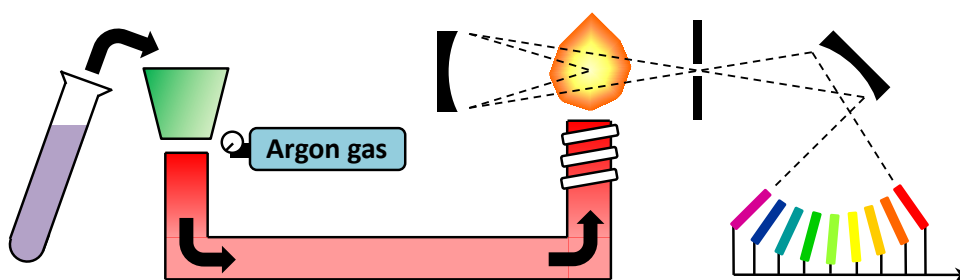
3.1 SYRAUPPSLUTNING MED HALTBESTÄMNING MEDELST ICP-AES

3.1.1 Beskrivning

Vid upplösning av betong genom syrauppslutning sänks betongbitar ned i ett syrabad bestående av destillerat vatten med salt- eller salpetersyra. Betongbitarnas storlek kan variera mellan några hundradels gram till flera hundra gram. Storleken på bitarna bestäms utifrån provningens ändamål. Den upplösta betongen späds och analyseras med hjälp av atomemissionsspektrometri med induktivt kopplad plasma (ICP-AES). Ibland förekommer också förkortningen ICP-OES där OES står för optisk emissionsspektrometri.

Plasman bildas genom att låta argongas flöda genom ett radiofrekvensfält. Temperaturen i plasman kan nå upp till cirka 10 000 °C. Vid så höga temperaturer framkallas ljus med karaktäristiska våglängder för de flesta grundämnen. Dessa våglängder kan mätas och användas för haltbestämning.

Den lösning som ska analyseras leds in i plasman i form av en aerosol av fina vätskedroppar. Det ljus som framkallas i plasman delas upp i skilda våglängder med hjälp av ett gitter och fångas upp av ljuskänsliga detektorer; se principskiss i Figur 5. Upp till 40 grundämnen kan analyseras parallellt. Detektionsgränserna för ICP-AES ligger på nivån µg/l i vattenlösning. Efter normal spädning motsvarar detta en koncentration i betongen på cirka 10 ppb.



Figur 5. Skiss för hur ICP-AES principiellt fungerar vid haltbestämning.

3.1.2 Styrkor

Vid kemisk analys av urlakad betong medelst ICP-AES finns följande styrkor:

- Hög detektionsgräns av grundämnen (på nivån µg/l i vattenlösning).
- Efter syrauppslutning är haltbestämningen snabb, enkel och billig.
- Många laboratorier erbjuder ICP-AES-analyser.

3.1.3 Svagheter

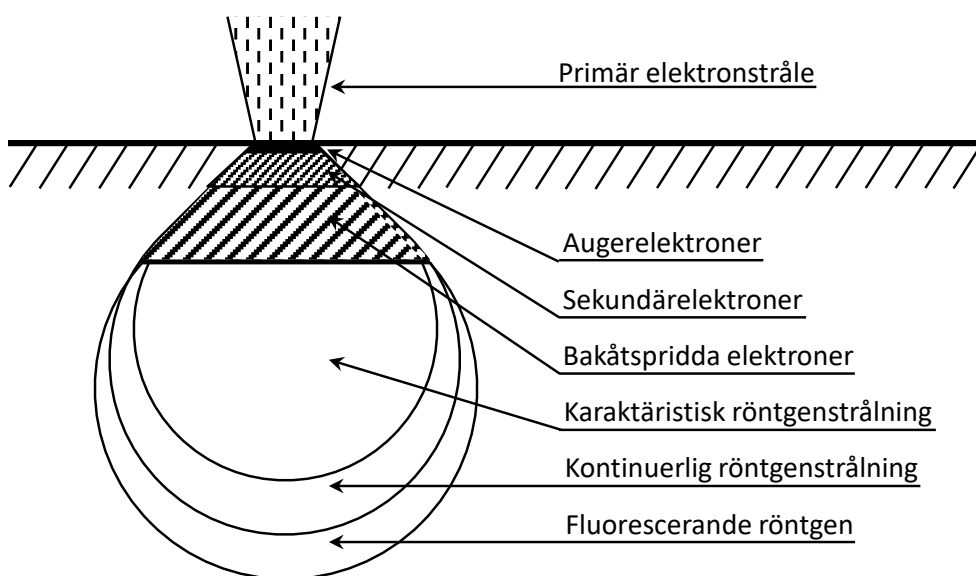
Motsvarande svagheter med ICP-AES är:

- Viktigt att dela upp ett betongstycke i representativa provbitar.
- Haltbestämningen blir beroende på provbitens representativitet.
- Syralöslig ballast (ex. kalksten) kan störa provets representativitet.
- Kan endast ge en grov bild av urlakningsförlopp i betong då provbitens position i konstruktionen är svår att exakt bestämma.

3.2 SEM/EDS

3.2.1 Beskrivning

SEM är förkortning för svepelektronmikroskopi medan EDS (EDX) står för energidispersiv röntgenspektrometri. I ett SEM sveps en elektronstråle med hög energi över provets yta. Elektronerna alstras i en elektronkälla för att därefter accelereras och fokuseras till en stråle med liten diameter (1–2 μm). När provet träffas av elektronstrålen genereras ett flertal signaler till följd av olika fysikaliska mekanismer; se principiell skiss i Figur 6. Av störst intresse vid undersökning av betongprov är detektering av sekundärelektroner (SE), bakåtspridda elektroner (BSE), samt karaktäristisk röntgenstrålning.



Figur 6. Signaler som kan genereras när ett prov träffas av en elektronstråle. Skissen är principiell och ej skalenlig.

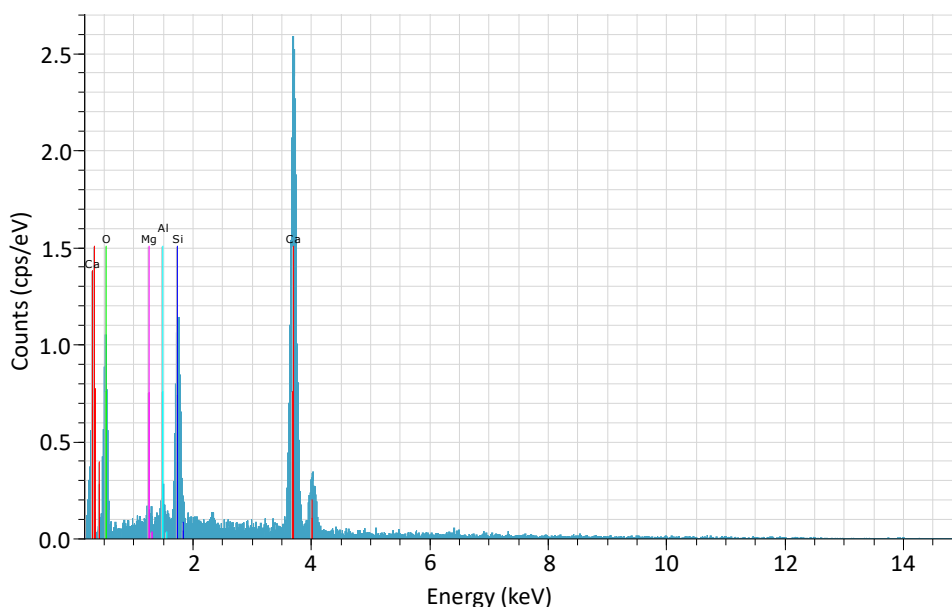
Sekundärelektroner alstras genom att elektronstrålen slår bort dem från deras banor i provets yta. Detektion av sekundärelektroner ger möjlighet att skapa högupplösta bilder över provets topografi. Bakåtspridda elektroner härrör från elektronstrålen och detekteras när de studsar tillbaka från provet. Vid detektion av bakåtspridda elektroner kan bilder erhållas där bildens kontrast styrs av

fördelningen mellan olika atomslag. Ju högre atomnummer (fler elektroner per atom), desto fler bakåtspridda elektroner genereras.

Röntgenstrålning (fotoner) emitteras när elektroner slås bort från elektronskalen och ersätts med elektroner från yttre belägna skal. Eftersom energinivån är högre i de yttre skalerna jämfört med de inre skalerna frigörs differensen i form av röntgenstrålning. Fotonens energi blir lika med energiskillnaden mellan elektronskalen. Till följd av att varje grundämne har unik atomstruktur kan grundämnet identifieras genom dess karaktäristiska röntgenstrålning.

I en EDS-detektor räknas röntgenstrålarna samtidigt som energinivån mäts i syfte att möjliggöra beräkning av kemisk sammansättning i provet. Resultaten presenteras i histogram med röntgenstrålningens intensitet som funktion av energinivån; se Figur 7. Det analyserade området bör ha en homogen yta motsvarande en cirkel med ett par μm större diameter än elektronstrålen.

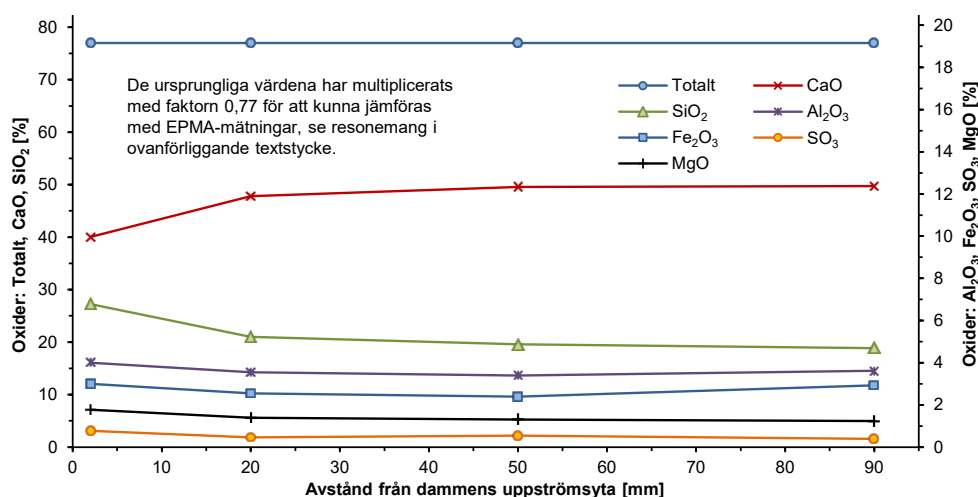
För grundämnen med atomnummer lika med eller större än 11 (natrium) kan halter ned till 0,5 % bestämmas kvantitativt genom jämförelse mot referensmaterial eller särskilda procedurer. Om ingen jämförelse utförs betraktas den kemiska analysen som semi-kvantitativ. Under vissa betingelser är halter så låga som 0,1 % mätbara. En förutsättning är att topparna i histogrammet inte överlappar varandra. Kemisk analys medelst SEM/EDS räknas som oförstörande provning i avseendet att provet ej skadas vid analysen.



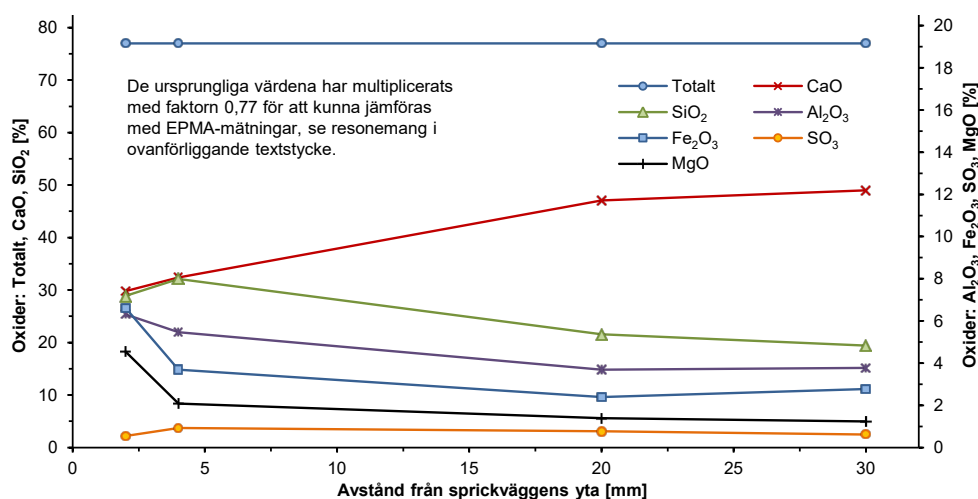
Figur 7. Identifiering av grundämnen medelst SEM/EDS. Histogrammet visar röntgenstrålningens intensitet som funktion av dess energi.

3.2.2 Exempel på SEM/EDS-analyser

Med programvara i SEM/EDS-instrumentet kan röntgenstrålningens intensitet räknas om till viktandelar (%) för de analyserade grundämnena. De uppmätta halterna presenteras vanligen med den oxidform de har i cement. För att tydliggöra resultaten brukar värdena normaliseras där summan av oxiderna blir 100 %. För att jämföra normaliserade värden med EPMA-mätningar behöver de multipliceras med faktorn 0,77. Faktorn baseras på tre antaganden; (1) att Ca, Si, Al, Fe, S, Mg, K och Na analyserats, (2) att portlandcementet nästintill är fullständigt hydratiserat, samt (3) att 23 % av det hydratiserade cementet utgörs av kemiskt bundet vatten. I Figur 8 och Figur 9 presenteras två sådana SEM/EDS-analyser på betong från betongdammen vid Ramsele kraftverk [7].



Figur 8. SEM/EDS-analys av betong från uppströmssidan på 19 m djup [7].



Figur 9. SEM/EDS-analys av betong från en vattenförande spricka på 27 m djup i betongdammen vid Ramsele kraftverk [7].

3.2.3 Styrkor

För kemisk analys av urlakad betong medelst SEM/EDS finns följande styrkor:

- Utmärkt att använda för kvalitativ analys, det vill säga för identifiering av förekommande grundämnen i provet.
- Med tillhörande mjukvara kan förekommande grundämnen i provet snabbt haltbestämmas genom semi-kvantitativ analys.
- Kan användas för kvantitativ analys av kemisk sammansättning vid jämförelser mot standardprov med känt innehåll.
- Fördelaktig att använda för bestämning av kemisk sammansättning när ett mindre antal punkter ska analyseras. Avancerade instrument kan programmeras i förväg för analys under nätter och helger.
- Vid punktanalys åtgår det endast några sekunder att erhålla fullständigt energispektrum i form av ett histogram; se Figur 7. För (semi-) kvantitativ analys åtgår det cirka 30 sekunder per punkt.
- Hög spatial upplösning (motsvarighet till liten pixelstorlek) möjliggör analyser i punkter med area ned till ett par μm^2 .
- Proven går att återanvända för upprepade analyser.
- De flesta svepelektronmikroskop är utrustade med EDS, vilket medför att tillgängligheten till dessa instrument är god.
- Kostnaden för kemisk analys medelst SEM/EDS är högre jämfört med ICP-AES. Dock rimlig vid ett mindre antal prover/punkter.

3.2.4 Svagheter

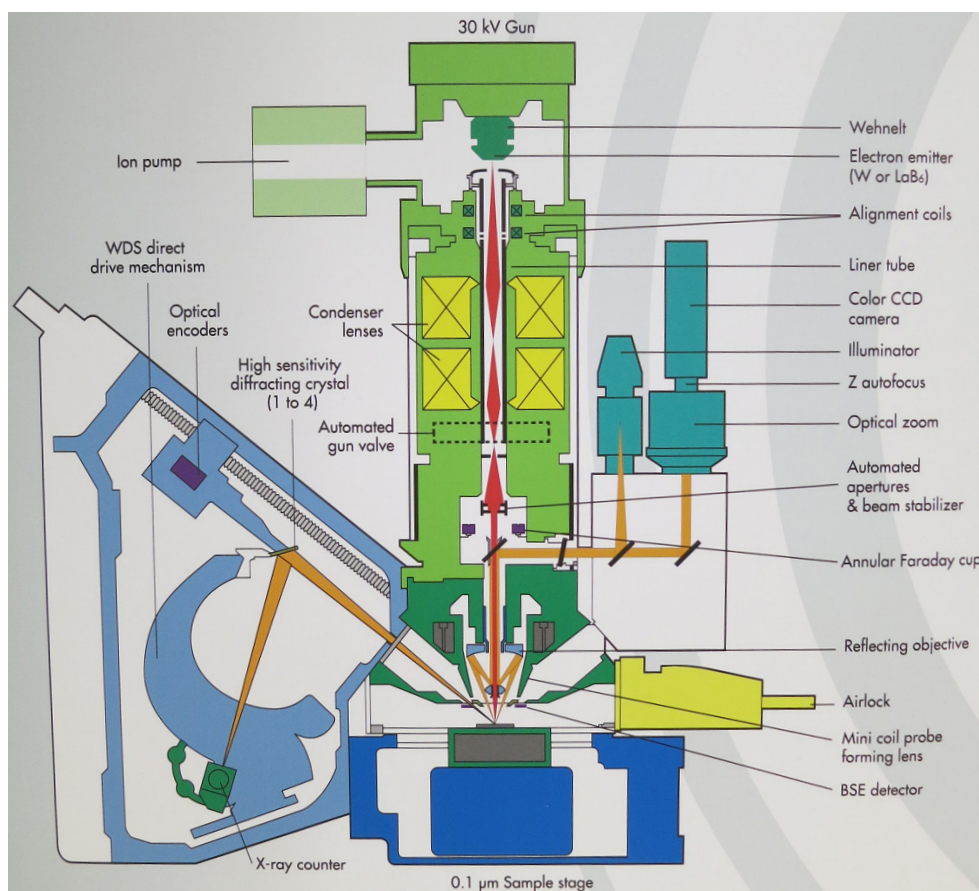
Motsvarande svagheter med SEM/EDS är:

- Förutsätter god kunskap om betong och dess mikrostruktur vid valet av punkter på provet för analys.
- Svårt att detektera grundämnen lättare än natrium (11). Med ultra-tunt fönster i detektorn kan grundämnen ned till kol (6) detekteras.
- Kännedom om alla ingående grundämnen i provet är nödvändig för att den kemiska analysen ska bli rättvisande.
- Utan jämförelser mot standardprover med känt innehåll betraktas analysen som semi-kvantitativ.
- Låg spektral upplösning (130–155 eV) leder till överlappande toppar för vissa grundämnen som kan alstra röntgenstrålning med snarlika energinivåer. Några exempel är $\text{Mn-K}\alpha$, $\text{Cr-K}\beta$ och $\text{Ti-K}\alpha$.
- Vid analys måste provytan vara slät, polerad och elektrisk ledande, vilket ställer krav på utrustning för dessa förberedelser.
- Kostnaden för SEM/EDS-mätningar kan bli hög om en stor mängd prov ska analyseras eller hundratals punkter i ett och samma prov.

3.3 EPMA/WDS

3.3.1 Beskrivning

EPMA är förkortning för engelskans Electron Probe Micro-Analyser. På svenska benämns analysmetoden mikrosondanalys. Ett EPMA-instrument liknar i vissa avseenden svepelektronmikroskopet (SEM), vilket innebär att en accelererad och koncentrerad elektronstråle används för att bombardera provets yta. Instrumenten skiljer sig däremot åt på punkten att EPMA-instrumentet huvudsakligen används för kvantitativ analys av kemisk sammansättning i material.



Figur 10. Tvärsnitt av EPMA-instrumentet Cameca SX Five. Högst upp återfinns elektronkanonen, vilken alstrar elektronstrålen som framkallar karaktäristisk röntgenstrålning när den träffar provets yta. För kemisk analys av cementets sammansättning används spektrometrar av typ WDS. Bild från Cameca [3].

EPMA-instrument är byggda för att utföra kvantitativa analyser med hög noggrannhet i punkter med diametrar ned till 1-2 μm . Analysen utförs med hjälp av spektrometrar för våglängdsdispersiv röntgenspektrometri (WDS).

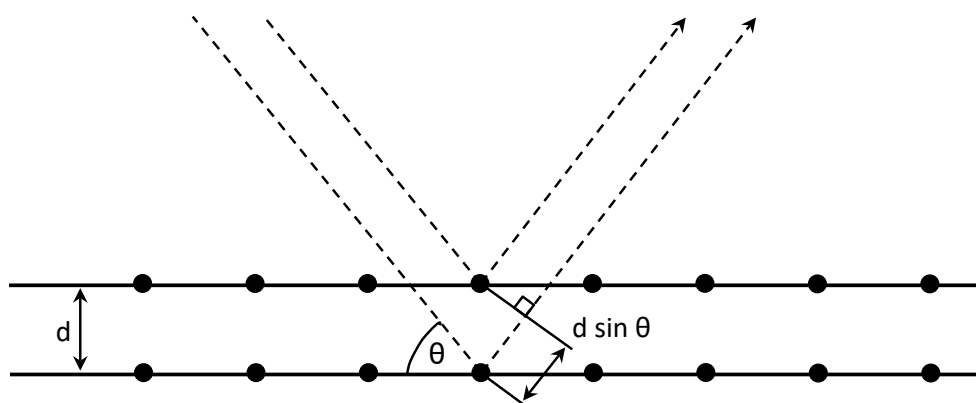
Vanligt är att även förse EPMA-instrumentet med en EDS-spektrometer i syfte att möjliggöra snabbanalys (kvalitativ analys) av vilka grundämnen som förekommer i provet. Därefter används WDS-spektrometrarna för kvantitativ analys. Ett

EPMA-instrument kan ha upp till sex WDS-spektrometrar för samtidig analys av flera grundämnen. I Figur 10 visas ett EPMA-instrument i tvärsnitt.

Spektrometern för våglängdsdispersiv röntgenspektrometri (WDS) bygger på fysiken för hur strålning reflekteras i en kristall (Bragg's lag); se ekvation (3):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

där n är ett heltal, λ våglängden på den inkommande röntgenstrålen, d avståndet mellan atomplanen och θ vinkeln mellan den inkommande strålen och det reflekterande planet; se Figur 11.



Figur 11. Bragg's lag beskriver hur strålning reflekteras i en kristall.

I WDS-spektrometern bestäms intensiteten i grundämnens karakteristiska röntgenstrålning; se Figur 6. I jämförelse med spektrometrar av typ EDS har WDS-spektrometern signifikant högre förmåga att skilja på grundämnen med snarlik karakteristisk röntgenstrålning. Analyser som inte är möjliga med EDS kan däremot vara fullt möjliga med WDS.

När elektronstrålen alstrar karakteristisk röntgenstrålning från provet används kristaller i spektrometern för att reflektera de grundämnesspecifika våglängder som är intressanta för analys. Genom att låta röntgenstrålningen träffa kristallen med vinkeln θ kommer endast den strålning som uppfyller kriterierna för Bragg's lag att reflekteras till detektorn. Således analyserar varje WDS-spektrometer bara ett grundämne åt gången.

Vilka våglängder som ska analyseras styrs genom att ändra position på den reflekterande kristallen. Vanligtvis består WDS-spektrometern av flera kristaller med olika avstånd (d) mellan atomplanen. Genom att skifta kristall, beroende på vilket grundämne (och därmed våglängd) som ska analyseras, kan alla relevanta våglängder reflekteras och detekteras.

Vid analys av karakteristisk röntgenstrålning från ett specifikt grundämne jämförs intensiteten i strålningen med motsvarande intensitet från ett standardprov med känt innehåll. På detta sätt kan den kemiska sammansättningen i provet beräknas och kvantifieras. Medelst EPMA/WDS kan kvantitativ analys utföras för grundämnen med atomnummer lika med eller större än 5 (bor). Halter ned till

något hundratal ppm (100 ppm = 0,01 %) är detekterbara. I likhet med SEM/EDS betraktas EPMA/WDS som oförstörande provning i avseendet att ett prov kan återanvändas flera gånger utan att skadas.

3.3.2 Styrkor

Vid kemisk analys av urlakad betong med EMPA/WDS finns följande styrkor:

- EPMA/WDS ger möjlighet till kvantitativ analys av kemisk sammansättning med mycket hög noggrannhet.
- Kalibrering mot standardprov med känt innehåll är del av metoden.
- Hög spatial upplösning (motsvarighet till liten pixelstorlek) möjliggör analyser i punkter med area ned till ett par μm^2 .
- Hög spektral upplösning (2-6 eV) leder till minimerad risk för överlappande karaktäristiska våglängder vid analysen.
- Metoden är lämplig för framtagning av profiler över kemisk sammansättning där litet avstånd mellan analyspunkterna eftersträvas.
- Moderna EPMA-instrument kan i förväg programmeras med tusentals punkter för analys under nätter och helger.
- Det går att återanvända prov för upprepade analyser.
- Vid kemisk analys av ett stort antal punkter utgör EPMA/WDS ett kostnadseffektivt alternativ.

3.3.3 Svagheter

Motsvarande svagheter med EPMA/WDS är:

- Förutsätter god kunskap om betong och dess mikrostruktur vid valet av punkter på provet för analys.
- De lättaste grundämnena (H, He, Li och Be) går inte att detektera.
- Metoden är olämplig att använda vid kvalitativ analys, det vill säga för identifiering av förekommande grundämnen i ett prov.
- Vid analys måste provytan vara slät, polerad och elektrisk ledande, vilket ställer krav på utrustning för dessa förberedelser.
- EPMA-instrument har högt inköpspris vilket gör att antalet tillgängliga instrument är betydligt färre vid jämförelse med SEM/EDS.

3.4 JÄMFÖRELSE MELLAN ANALYSMETODER

För kemisk analys av cementsammansättningen i betong står ett flertal metoder till buds – EPMA/WDS, SEM/EDS, samt upplösning genom syrauppslutning med haltbestämning medelst ICP-AES. Som redovisats i föregående stycken har dessa metoder olika styrkor respektive svagheter. Valet av metod bör därför baseras på vad syftet med undersökningen är, vilka krav på noggrannhet som föreligger, samt vilka övergripande frågor som önskas besvaras.

I Tabell 5 presenteras en översiktlig sammanställning av metodernas styrkor och svagheter. Tabellen är tänkt att kunna användas som vägledning för att identifiera den metod som bäst passar syftet med en specifik undersökning.

Tabell 5. Jämförelse mellan metoderna syrauppslutning med haltbestämning medelst ICP-AES, SEM/EDS och EPMA/WDS för utförandet av kemisk analys.

	ICP-AES	SEM/EDS	EPMA/WDS
Kvantitativa analyser:	Nej, <u>semi</u> -kvantitativ, beror på provets representativitet	<u>Ja</u> , vid kalibrering mot standardprov. Annars <u>semi</u> -kvantitativ.	<u>Ja</u> , kalibrering mot standardprov utgör del av metoden.
Kvalitativa analyser:	Lämplig.	Lämplig.	Olämplig.
Detekterbara halter:	µg/l i vattenlösning. (~10 ppb i betong)	0,5 % (0,1 % under vissa förhållanden).	Något hundratal ppm. (100 ppm = 0,01 %)
Storlek på provstycket eller area på området för analys:	Hundradels gram till flera 100-tals gram.	Punkt med area ned till några få µm ² .	Punkt med area ned till några få µm ² .
Analysens representativitet:	Beroende på provstyckets storlek.	<u>God</u> vid noggrant val av analysområde.	<u>God</u> vid noggrant val av analysområde.
Större felkällor:	Förekomster av syralöslig ballast.	Dålig slipning och polering av provet.	Dålig slipning och polering av provet.
Möjlighet till bestämning av profiler för kemisk sammansättning:	<u>Dålig</u> (representativa provstycken är stora).	<u>God</u> , men resulterar i stor tidsåtgång.	<u>Mycket god</u> (även vid måttlig tidsåtgång).
Goda kunskaper om betong hos utföraren av provningen:	Behövs ej.	<u>Ja</u> , krävs vid valet av punkter för analys.	<u>Ja</u> , krävs vid valet av punkter för analys.
Tillgång på analysinstrument:	God.	Medel.	Dålig.
Provningsförberedelser:	Delning i lämpliga provstycken, samt upplösning i syra.	Delning, slipning och applicering av elektriskt ledande ytskikt.	Delning, slipning och applicering av elektriskt ledande ytskikt.
Kostnad:	<u>Låg</u> , dock beroende på antalet prover.	<u>Hög</u> , dock beroende på antalet punkter för analys.	<u>Hög</u> , kostnad per punkt minskar med ökande antal punkter.

Vilket beskrivits är syftet med föreliggande rapport att utvärdera möjligheten i att använda mikrosondanalys (EPMA/WDS-analys) vid bestämning av kemisk sammansättning i frisk och urlakad betong. Som konstaterat är metoden kvantitativ, har god förmåga att skilja mellan olika grundämnes karaktäristiska röntgenstrålning, samt kan utföra analyser i små punkter med area ned till ett par µm². Baserat på dessa styrkor har kemisk analys medelst EPMA/WDS utförts på betong från betongdammen vid Ramsele kraftverk. Det praktiska arbetet beskrivs i nästa kapitel.

4 Utförande av EPMA/WDS-analyser

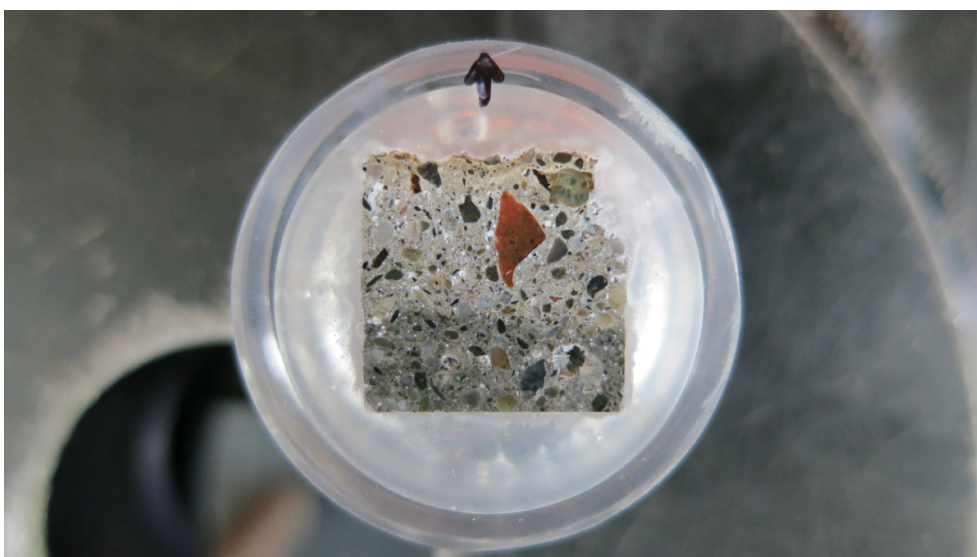
4.1 FÖRBEREDELSE AV PROVKROPPAR INFÖR MIKROSONDANALYS

4.1.1 Sågning och ingjutning

Inför EPMA/WDS-analyser (gäller även SEM/EDS-analyser) måste varje provkropp förberedas i en flerstegsprocedur. Det första steget utgörs av att såga ut provkroppar ur ett större betongstycke. Ett sådant stycke kan utgöras av ett prov från en laboratoriestudie eller en borrkärna ur en riktig konstruktion. I detta fall är det borrkärnor från betongdammen vid Ramsele kraftverk. Provkropparnas dimensioner bör väljas så att ytan för analys får en area runt 15 x 15 mm. Tjockleken på provkropparna bör inte överstiga 10 mm.

Dimensionen på provkropparna styrs av att de vanligtvis gjuts in i standardformar av akrylplast; se Figur 12. Formarna är cirkulära med yttre- och innerdiameter på 25 respektive 21 mm. Till ingjutningen används ofta epoxiresin eftersom det härdar över en natt och kan bearbetas redan dagen därpå. Det bör tilläggas att i moderna EPMA-instrument kan provkroppar med storlek upp till 150 x 150 x 50 mm analyseras i ett stycke.

Om arean avsedd för analys är större än vad som medges av plastformarnas dimensioner får istället flera provkroppar förberedas. Det är då viktigt att se till att provkropparna överlappar varandra så att möjligheten inte går förlorad till heltäckande profiler över den kemiska sammansättningen. Efter att epoxi-resinet härdat vidtar slipning och polering av ytan avsedd för analys.



Figur 12. Provkropp ingjuten med epoxiresin i en cirkulär form av akrylplast.

4.1.2 Slipning och putsning

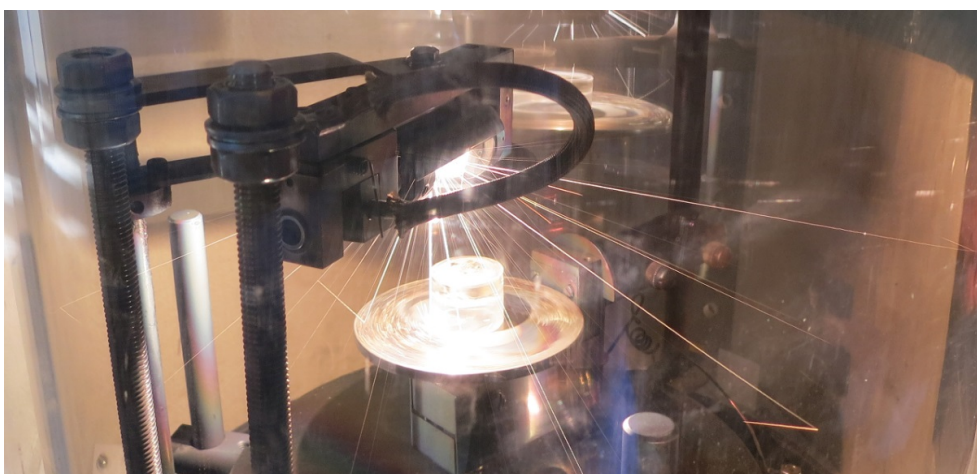
Efter ingjutning av provkropparna i epoxiresin behöver de ytterligare bearbetning inför den kemiska analysen. Eftersträvansvärt är att analysen utförs på en horisontell och slät yta. Anledningen är att erhålla likartade förutsättningar för den alstrade röntgenstrålningen. Om provets yta är skrovlig kan strålningens intensitet bli beroende av ytans lutning. I värsta fall kan delar av röntgenstrålningen skuggas och helt absorberas av högre belägna delar i provets yta. Således får ytans struktur stor inverkan på analysens kvalitet om bearbetningen utförs på felaktigt sätt, eller inte alls.

Genom slipning med allt finare slippapper erhålls den eftersträvade ytan. Till slut är det fråga om försiktig polering av ytan tills den nästintill blir spegelblank. Värt att ha i åtanke är att partier med starkt urlakad (nedbruten) betong har lägre hållfasthet och därmed riskerar att falla bort vid oförsiktig slipning. I sådana fall förordas stor försiktighet vid slipningen.

4.1.3 Applicering av elektriskt ledande skikt

När elektronstrålen träffar provet tillförs ytan negativt laddade elektroner. Om dessa elektroner inte kan ledas bort kommer till slut hela provet att bli negativt laddat. Följden av detta blir att elektronstrålen böjs av och resultaten blir svårtolkade. Genom att belägga provets yta med ett elektriskt ledande skikt kan dessa problem undvikas. Vanligast är att applicera ett cirka 20 nm tjockt kolskikt på provet; se Figur 13. Även beläggning av guld kan förekomma i vissa fall. Om kolskiktet blir alltför tjockt kan en del av röntgenstrålningen komma från kolet istället för provet och analysens kvalitet försämrats.

Innan provet placeras i kammaren till EPMA-instrumentet (eller svepelektronmikroskopet) är det dessutom viktigt att elektriskt koppla samman kolskiktet med den metalliska hållaren till provkropparna. Vanligtvis görs detta med elektriskt ledande färg eller tejp.



Figur 13. Applicering av ett elektriskt ledande kolskikt på en provkropp.

4.2 FÖRBEREDELSE AV KEMISK ANALYS

4.2.1 Inledande arbetsmoment vid mikrosondanalys

Det praktiska arbetet vid kemisk analys medelst EPMA/WDS inleds genom att hållaren till provkroppar och standardprover placeras i instrumentets kammare. Därefter sugs luften ut från kammaren i syfte att maximera interaktionen mellan elektronstrålen och provet. Interaktioner mellan elektroner och gasmolekyler kommer annars att försämma analysens kvalitet. Ju torrare provet är, desto kortare tid tar det att suga ut tillräckligt stor del av luften.

Under väntetiden kan analysen förberedas genom att i EPMA-instrumentets programvara välja vilka grundämnen som ska analyseras. Dessutom kan andra, för analysen, specifika parametrar justeras, exempelvis elektronstrålens storlek (μm), strömtäthet (nA), samt accelerationsspänning (keV). När rätt undertryck nåtts kalibreras instrumentet mot standardprover med känt innehåll. Rekommenderat är att dessa standardprover har en sammansättning som liknar det prov som ska analyseras.



Figur 14. EPMA-instrument av typ Cameca SX Five. Instrumentet omges av fem WDS-spektrometrar, varav fyra är synliga i bilden.

4.2.2 Val av punkter för analys

Valet av punkter för analys utförs manuellt. Som hjälp är EPMA-instrumentet utrustat med ett optiskt mikroskop som återger provets yta på en bildskärm; se Figur 15. Vid analys av betong gäller det att välja punkter enbart bestående av cementpasta för att i möjligaste mån undvika inverkan från ballastkorn. Denna inverkan kan dock inte helt och hållet uteslutas eftersom karaktäristisk röntgenstrålning inte alstras i ytan, utan strax under densamma. Således kan analysen påverkas av ballastkorn strax under ytan.



Figur 15. Bildskärmen till höger återger provets yta. Bildens bredd i aktuellt fall motsvarar 500 μm på provet. Bildskärmen till vänster återger i tabellform den kemiska sammansättningen i de punkter som har analyserats.

När en given punkt har fastställts för analys behöver bildens skärpa kontrolleras. Om skärpan är god betyder det att provets yta befinner sig rätt i höjddled för att röntgenstrålningens utgångsvinkel ska stämma överens med geometrin i WDS-spektrometern. Om skärpan är dålig behöver provets höjd justeras så att skärpan blir god. Om detta inte utförs kan analysens kvalitet försämrats. Således behöver bildens skärpa kontrolleras för varje enskild punkt.

4.2.3 Genomförande av mikrosondanalys

Efter utförd kontroll av bildens skärpa, det vill säga provets position i höjddled, kan aktuell punkt antingen analyseras omgående eller sparas för analys vid ett senare tillfälle. Tidsåtgången för analys i en punkt beror främst på antalet grundämnen som ska analyseras. Hur analysens resultat ska presenteras är däremot valbart. Vid kemisk analys av cement och betong rekommenderas att presentera sammansättningen i form av förekommande oxider i cement.

Vid analys av cementpasta tar det normalt mellan 60 och 120 sekunder per punkt innan resultatet är klart. Därefter kan en ny punkt väljas för analys. När punkter sparas för senare analys registreras provets position i X-, Y- och Z-led. Detta för att instrumentet senare ska utföra analysen korrekt. Proverna får således inte plockas ut från kammaren förrän analysen har utförts.

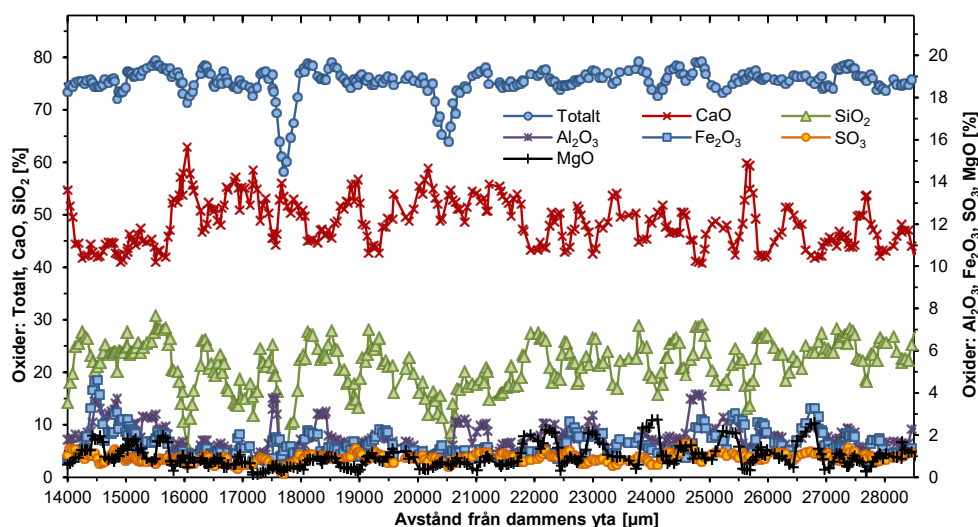
Moderna EPMA-instrument är tillräckligt stabila för att sparade punkter ska kunna analyseras utan tillsyn under följande natt eller helg. Äldre instrument saknar ofta denna stabilitet, varför kapaciteten blir lägre. EPMA-instrumentet som användes i föreliggande undersökning – Cameca SX Five – programmerades vid ett tillfälle med 2 400 punkter, vilka därefter oavbrutet analyserades under de följande 72 timmarna.

4.3 RESULTAT FRÅN KEMISK ANALYS MEDELST EPMA/WDS

I Figur 16 och Figur 17 presenteras två profiler över kemisk sammansättning i frisk respektive urlakad betong från dammen vid Ramsele kraftverk; se Figur 1. De presenterade resultaten har bearbetats enligt en metod för analys av EPMA/WDS-data från urlakade cementbaserade material; se Bertron et al. (2009) [2]. De grundämnen vars halter bestämdes var kalcium (Ca), kisel (Si), aluminium (Al), järn (Fe), svavel (S), magnesium (Mg), natrium (Na), kalium (K), samt titan (Ti). Endast halterna av de sex första grundämnena redovisas i figurerna i form av oxider – CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃ och MgO. Halterna av Na₂O, K₂O och TiO₂ har exkluderats från figurerna på grund av låga genomsnittliga halter ($\leq 0,15$ %).

Den ackumulerade halten av oxider i frisk betong ligger i genomsnitt strax under 80 % av totalt oxidinnehåll. Differensen upp till 100 består främst av icke-analyserade grundämnen, exempelvis väte (H), kol (C), syre (O) och fosfor (P). Den större delen av denna differens utgörs av kemiskt bundet vatten i cementets reaktionsprodukter, såsom kalciumhydroxid (Ca(OH)₂), kalciumsilikathydrater (C-S-H) och ettringit (Aft).

Provkropparna för analys sågades ut ur en betongkärna vilken i sin tur hade borrats ut från uppströmssidan av betongdammen vid Ramsele kraftverk; se Figur 1. Den aktuella betongkärnan borrades ut på 10,5 meters djup. Kemisk sammansättning i betongens cementpasta i den första provkroppen, vilken täcker intervallet mellan djupen 14 och 29 mm relativt dammens yta, presenteras i Figur 16. Ingående data till profilerna utgörs av kemisk analys i 298 punkter, vilket ger ett genomsnittligt avstånd mellan två punkter på 50 μm .



Figur 16. Resultat från kemisk analys av frisk betong medelst EPMA/WDS. Betongen kommer från 10,5 m djup på uppströmssidan av betongdammen vid Ramsele kraftverk. Profilerna täcker intervallet 14-29 mm från dammens yta.

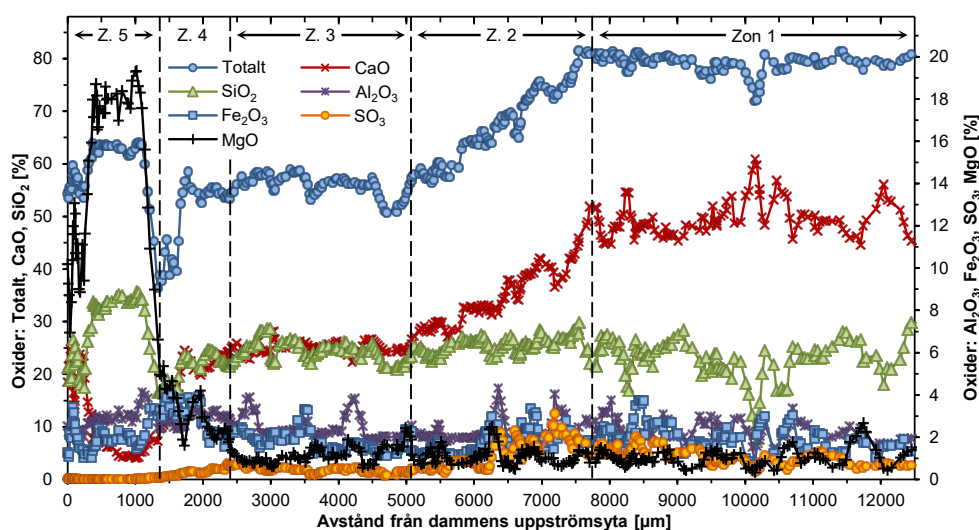
De uppmätta skillnaderna i oxidhalter visar på de naturliga variationer som förekommer i sammansättningen av cementets reaktionsprodukter. Sett över hela intervallet är dock den kemiska sammansättningen likartad och tyder på att betongen är frisk utan att ha utsatts för urlakning.

I den andra provkroppen, vilken täcker intervallet från dammens uppströmsyta in till 12,5 mm djup, är förhållandet annorlunda. Betongen har urlakats i olika grad vid olika djup. Resultaten presenteras i Figur 17. Ingående data till profilerna utgörs av kemisk analys i 357 punkter, vilket ger ett genomsnittligt avstånd mellan två punkter på 35 μm .

Baserat på cementets kemiska sammansättning tyder det mesta på att betongen är frisk på djup större än 8 mm. Dock kan viss ackumulering av sulfater (SO_3) noteras mellan 8 och 9 mm djup. I området mellan 5 och 8 mm sjunker halten av kalcium successivt mot ytan, vilket kan härledas till upplösning och borttransport av kalciumhydroxid. Samtidigt sker en tydlig ackumulering av sulfater mellan 6 och 8 mm djup. Denna observation stämmer väl överens med tidigare studier och beror på sekundär ettringitbildning. För de övriga oxiderna kan inte någon liknande trend noteras i aktuellt område.

Mellan djupen 2,5 och 5 mm från ytan är den kemiska sammansättningen relativt stabil. Förutom en lägre halt av kalcium kan det eventuellt uttydas att också halten av sulfater är lägre jämfört med den friska betongen. I området mellan djupen 1 och 2,5 mm från ytan sjunker halten av kalcium på nytt samtidigt som andelen magnesium ökar kraftigt.

I provets yttersta skikt om 0,5 mm minskar mängden magnesium samtidigt som halten av kalcium ökar något. Dessutom är halten av sulfater i det yttersta skiktet om 1 mm nästintill lika med noll, vilket betyder att all ettringit har lösts upp och lakats ur. De i denna rapport redovisade resultaten från EPMA/WDS-analyserna diskuteras utförligare i Rosenqvist et al. (2017) [11].



Figur 17. Resultat från kemisk analys av urlakad betong med EPMA/WDS. Betongen kommer från 10,5 m djup på uppströmssidan av betongdammen vid Ramsle kraftverk. Profilerna täcker intervallet 0-12,5 mm från dammens yta.

5 Diskussion och slutsats

Det praktiska arbetet, vilket utgör grunden i denna rapport, visar med all tydlighet att mikrosondanalys (EPMA/WDS-analys) är ett kraftfullt verktyg för att med hög noggrannhet bestämma cementets kemiska sammansättning i frisk och urlakad betong. EPMA-instrumentets styrka ligger i att det ursprungligen har byggts för kvantitativ analys av kemisk sammansättning (kemisk analys) i mineral och metaller. Följaktligen har instrumentet utvecklats i riktning mot att med hög noggrannhet kunna skilja mellan olika grundämnen baserat på den karaktäristiska röntgenstrålningen. Däremot är SEM/EDS att föredra vid analys av förekommande grundämnen i ett prov med okänd sammansättning.

Vidare är EPMA-instrumentets förmåga att detektera låga halter av förekommande grundämnen i ett prov fullt tillräcklig för de flesta frågeställningar vilka kräver kemisk analys av cement och betong. Att EPMA/WDS-analys betraktas som en fullt kvantitativ metod möjliggörs genom att instrumentet inför varje session kalibreras mot standardprover med känt innehåll. Kalibreringen i kombination med WDS-spektrometrarna medför att instrumentets mätosäkerhet blir lägre vid kemisk analys än motsvarande SEM/EDS-analys.

Att kemisk analys kan utföras i punkter med area på endast ett par μm^2 möjliggör skapandet av detaljrika profiler över kemisk sammansättning i cement och betong. Denna förmåga tillsammans med kapaciteten att kunna analysera flera tusen punkter i följd gör att positionen för större förändringar i den kemiska sammansättningen går att fånga upp medelst EPMA/WDS.

De två profilerna i Figur 16 och Figur 17, vilka beskriver den kemiska sammansättningen i betong från uppströmssidan av betongdammen vid Ramsele kraftverk, visar hur resultaten från EPMA/WDS-analyser kan sammanställas och åskådliggöras. Som synes fångas både stora och små förändringar i den kemiska sammansättningen upp. Genom återkommande EPMA/WDS-analyser med visst tidsintervall är det fullt möjligt att med stor noggrannhet följa urlakningsprocessen i cement och betong över tid.

I tidigare arbeten har Halvorsen (1966), Trägårdh och Lagerblad (1998), samt Lagerblad (2001) undersökt urlakning av betong i långvarig kontakt med rent vatten, samt hur cementets mikrostruktur och kemiska sammansättning påverkats [4][9][16]. Deras iakttagelser har kortfattat sammanställts i Tabell 4. Genom att jämföra dessa iakttagelser med utfallet av EPMA/WDS-analyserna i föreliggande rapport kan det konstateras att överensstämmelsen är god beträffande förändringarna i cementets kemiska sammansättning.

Vilket framgår av Figur 8 och Figur 9 är också SEM/EDS-analys en användbar metod för att bestämma kemisk sammansättning i cement och betong. Trots att metoden är semi-kvantitativ är den att föredra vid mindre omfattande utredningar vilka inte kräver detaljerade profiler med väldigt hög mätnoggrannhet. I frisk betong är halterna för de analyserade oxiderna jämförbara mellan metoderna EPMA/WDS och SEM/EDS, vilket framgår av resultaten i Figur 8 och Figur 16.

I urlakad betong (nära betongens yta i kontakt med vatten), uppstår däremot en skillnad mellan metoderna. Bortsett från att metoderna mäter på olika vis, grundar sig skillnaden i att resultaten från SEM/EDS-analyser ofta normaliseras, medan resultaten från EPMA/WDS-analyser inte gör det. Härmed fångar inte SEM/EDS-analysen på samma sätt upp faktumet att cementets reaktionsprodukter löses upp och försvinner ut ur betongen vid urlakning. I urlakad betong bör den totala halten av de analyserade oxiderna sjunka nära betongens yta, vilket åskådliggörs i EPMA-mätningen i Figur 17.

Emedan cementets kalciumföreningar löses upp och transporteras ut ur betongen ökar den relativa andelen av de kemiskt mer stabila oxiderna i cementet. De oxider som detta främst märks för är SiO_2 , Al_2O_3 och Fe_2O_3 . Den växande andelen av dessa oxider fångas upp både genom EPMA/WDS- och SEM/EDS-analys. I det senare fallet förstärks dock effekten då värdena normaliseras, vilket kan noteras i Figur 9 för mätpunkterna närmast betongens yta. I realiteten bör halterna för dessa tre oxider förbli, mer eller mindre, oförändrade vid urlakning i kontakt med älvvatten.

Även om det skulle gå att bearbeta resultaten från SEM/EDS-analyserna på liknande sätt som i fallet med EPMA/WDS-analyserna, vilket beskrivs i avsnitt 4.3, utgör ett mindre antal analyserade punkter inte tillräckligt underlag för att bearbetningen ska bli tillförlitlig. Således förblir mätosäkerheten högre vid SEM/EDS-analys av urlakad betong när det gäller oxidhalternas absolutvärden. Däremot påverkas inte förhållandet mellan CaO och SiO_2 av att resultaten normaliseras, vilket innebär att SEM/EDS-analys med fördel kan användas för upprättandet av CaO/SiO_2 -profiler.

Rörande metoden syrauppslutning med haltbestämning medelst ICP-AES blir provbitarnas representativitet avgörande för metodens användbarhet. Exempelvis kan ett varierande förhållande mellan cementpasta och ballast få stor inverkan vid omräkningen till oxidhalter i betongens cement. Vidare kan också syralöslig ballast ha stor inverkan på mätningens resultat. Syrauppslutning är således främst användbar då relativt stora provbitar ska analyseras. För upprättandet av detaljerade profiler över kemisk sammansättning i cement är dock SEM/EDS- eller EPMA/WDS-analys att föredra.

Även om EPMA/WDS-analyser kan ge stor insikt i vilka förändringar som har inträffat i cementets kemiska sammansättning till följd av urlakning bör det påpekas att mikrosondanalys inte kan ge svar på alla frågeställningar rörande åldring och nedbrytning av cement och betong. Beroende på frågeställning vid tillståndsbedömning av vattenbyggnadsbetong utgör EPMA/WDS-analys endast ett av många verktyg, precis som SEM/EDS-analys eller syrauppslutning med haltbestämning medelst ICP-AES gör.

Sammanfattningsvis är det viktigt att identifiera vilka frågor som önskas besvaras innan analysmetod(er) väljs. Om det är kemisk analys och upprättandet av detaljerade profiler över cementets kemiska sammansättning som efterfrågas, blir slutsatsen i denna rapport att mikrosondanalys (EPMA/WDS-analys) är det lämpligaste alternativet att till rimlig kostnad erhålla detaljerad information om frisk och urlakad betong.

6 Referenser

- [1] Bertrand M, Weber G, Schoefs B (2003) *Metal determination and quantification in biological material using particle-induced X-ray emission*, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 22, 254-262
- [2] Bertron A, Escadeillas G, Parseval P, Duchesne J (2009) *Processing of electron microprobe data from the analysis of altered cementitious material*, Cement and Concrete Research, Vol. 39, 929-935
- [3] Cameca (2014) *SX Five Electron Probe MicroAnalyser*, reklamplansch från Cameca Science & Metrology Solutions, Gennevilliers
- [4] Halvorsen U (1966) *Korrosion och kalkurlakning vid sprickor i betongkonstruktioner*, Bulletin 1, LTH, Lund
- [5] International Standard (2006) *Microbeam analysis - Electron probe microanalysis - Quantitative point analysis for bulk specimens using wavelength-dispersive X-ray spectroscopy*, ISO 22489:2006(E), International Organization for Standardization, Geneva
- [6] International Standard (2011) *Microbeam analysis - Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS) for elements with an atomic number of 11 (Na) or above*, ISO 22309:2011(E), International Organization for Standardization, Geneva
- [7] Kalinowski M (2013) *Betongprover från damm i Ramsele*, Rapport 3P00421, CBI Betonginstitutet AB, Stockholm
- [8] Kungliga Vattenfallsstyrelsen (1929) *Redogörelse för undersökningar angående orsakerna till förstörelse av betong i vattenbyggnader*, Ser. B. N:R 16, Stockholm
- [9] Lagerblad B (2001) *Leaching performance of concrete based on studies of samples from old concrete constructions*, Technical Report TR-01-27, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm
- [10] Rosenqvist M (2016) *Frost-induced deterioration of concrete in hydraulic structures – Interactions between water absorption, leaching and frost action*, TVBM-1036, Lunds Universitet, Lund
- [11] Rosenqvist M, Bertron A, Fridh K, Hassanzadeh M (2017) *Concrete alteration due to 55 years of exposure to river water: Chemical and mineralogical characterisation*, Cement and Concrete Research, Vol. 92, 110-120
- [12] SIS (2006) *Konstruktionskeramer - Provningsmetoder för keramiska beläggningar - Part 4: Bestämning av kemisk sammansättning med microsondanalys (EPMA)*, SS-EN 1071-4:2006, Stockholm
- [13] SIS (2009) *Vattenundersökningar – Bestämning av ett antal utvalda grundämnen genom atomemissionsspektrometri med induktivt kopplad plasma (ICP-AES)*, SS-EN ISO 11885:2009, Stockholm
- [14] SIS (2013) *Betong – Fordringar, egenskaper, tillverkning och överensstämmelse*, SS-EN 206:2013, Stockholm
- [15] Sveriges Lantbruksuniversitet - SLU (2015) *Databank för vattenkemi*, <http://info1.ma.slu.se/db.html> (hämtad 2015-05-06)

- [16] Trägårdh J, Lagerblad B (1998) *Leaching of 90-year old concrete mortar in contact with stagnant water*, Technical Report TR-98-11, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm

BESTÄMNING AV FRISK OCH URLAKAD BETONGS KEMISKA SAMMANSÄTTNING

Cementbaserade material är kemiskt instabila i vatten eftersom vissa av cementets beståndsdelar successivt löses upp och transporteras iväg vid långvarig kontakt med vatten. Denna process benämns vanligtvis urlakning och leder över tid till ändrade egenskaper i materialet.

I den här rapporten har mikrosondanalys, EPMA använts för kemisk analys av cementpastan i borrhärlor från betongdammen vid Ramsele kraftverk. Resultaten visar att det är en lämplig analysmetod för att med hög noggrannhet bestämma den kemiska sammansättningen i cementpasta.

Vid återkommande analyser är det alltså möjligt att med stor noggrannhet följa urlakningsprocessen i betong över tid. Här presenteras också en teoretisk jämförelse med två andra analysmetoder för bestämning av kemisk sammansättning i cement och betong.

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