

Lunds Universitet

Uttorkningsegenskaper och strukturutveckling hos framtida betongsammansättningar med mineraliska tillsatsmaterial

Slutrapport SBUF 13146, etapp 1

Oskar Linderöth
2019-06-03

Förord

I denna rapport sammanfattas mitt arbete fram till avläggandet av licentiatexamen våren 2018. Därutöver presenteras resultat som tillkommit det senaste året och som kommer presenteras i sin helhet i min doktorsavhandling nästa år. Arbetet utförs vid Lunds Universitet, avdelning byggnadsmaterial. Huvudhandledare är Prof. Lars Wadsö, biträdande handledare Tekn. Dr. Peter Johansson.

Stort tack till SBUF, Cementa AB och Skanska AB för finansieringen av projektet.

Lund, juni 2019
Oskar Linderoth

Publikationer

Nedan listas det som publicerats eller accepterats för publikation fram till och med juni 2019.

1. Examining hydration kinetics obtained from different mixing procedures using isothermal calorimetry

O.Linderoth, L.Wadsö

Proceedings: International RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering.

22-24 augusti 2016, Technical University of Denmark, Lyngby, Danmark

2. Development of a laboratory method for assessing the cement content of an arbitrary sample of mortar or concrete

O.Linderoth, P.Johansson

Proceedings: XXIIIth Symposium on Nordic Concrete Research and Development

21-23 augusti 2017, Ålborg, Danmark

3. Binding of moisture in fly ash blended Portland cement paste and mortar: impact of replacement level and curing temperature

O.Linderoth

Licentiatavhandling, rapport TVBM-3186, avd. byggnadsmaterial, Lunds universitet, 2018

4. A method to determine binder content in small samples of cementitious material using hydrochloric acid and ICP-OES analysis

O.Linderoth, P.Johansson

Accepterad för publikation i Materials Today Communications, Maj 2019

5. A comparative study of thermogravimetric analysis conducted on two different instruments

O.Linderoth, P.Johansson

Accepterad för publikation: 15th International Congress on the Chemistry of Cement

16-20 september 2019, Prag, Tjeckien

6. Cement hydration studied by combined isothermal calorimetry and relative humidity measurements

L.Wadsö, O.Linderoth, T.Kuratnyk and A.Mayer

Accepterad för publikation: 15th International Congress on the Chemistry of Cement

16-20 september 2019, Prag, Tjeckien

OL har även handlett Matilda Andersson under hennes examensarbete: "Värmeutveckling och självtvorkning hos pasta- bruksprov med flygaskainblandning – litteraturstudie samt test av ny metod för kombinerad värmeutveckling och RF-nivå", rapport TVBM-5113, LTH 2018.

Sammanfattning

Vatten är en självklar del av cementbaserade material, men också nära kopplat till flera nedbrytningsprocesser i och i kontakt med cementbunda konstruktioner. Det initiala vattnet, som adderas när materialet blandas, kommer antingen att bindas kemiskt i hydrat (genom hydratationen; cementets reaktion med vatten), fysikaliskt i porerna hos den hårdnade cementpastan eller (i materialets yta) avdunsta till omgivande atmosfär. Förståelse för hur fukten är fördelad i materialet är avgörande för att kunna räkna på uttorkningen av betongkonstruktioner och för att bedöma risken för fuktberoende nedbrytning av byggnadsmaterial som appliceras mot betongens yta, ex. golvbeläggningmaterial. Kunskap om hur cementbundna material binder och transporterar fukt är också värdefull för förståelsen av andra beständighetsrelaterade processer, exempelvis karbonatisering och kloridinträngning.

Den stora användningen av cementbaserade material, tillsammans med en ökad klimatmedvetenhet, sätter press på cement- och betongindustrin att producera mer hållbara material. För att minska CO₂-utsläppen produceras därför allt mer cement där delar av det traditionella Portlandcementet ersatts av mineraliska tillsatsmaterial, så kallade blandcement. Men, kunskapen om hur strukturen utvecklas och hur fukt binds i cementbunda material med blandcement jämfört de baserade på rent Portlandcement är fortfarande begränsad.

Målet med projektet är att studera hur porstrukturen utvecklas, samt hur fukt binds och transporteras i material där delar av Portlandcementet ersatts med flygaska. Dessutom har material härdats i olika temperaturer för att studera hur temperatureffekten påverkas när bindemedlets sammansättning förändras. Mätningarna utförts på prov av cementpasta eller bruk, där upp till 70 vikts-% av Portlandcementet bytts ut mot flygaska. Mätningarna på bruk har gjort det laborativa arbetet särskilt utmanade eftersom metoderna för att studera mikrostruktur och fuktbindning kräver särskilt små prov. För att möjliggöra jämförelser mellan mätningarna på bruk utvecklades därför en ny metod där provens bindemedelsinnehåll bestäms och används för att normera resultaten. Metoden har nyligen publicerats i form av en vetenskaplig artikel.

Resultaten som presenteras i licentiatavhandlingen visar bland annat att bindemedlet reagerar långsammare när flygaska ersätter Portlandcement. Effekten var tydlig när vi mätte hur mycket värme reaktionen producerat den första veckan efter blandning; värmen minskar med ökad inblandning. Trots att flygaskan har en viss accelererande effekt på den tidiga Portlandcementreaktionen, kan det inte kompensera för det faktum att flygaskans reaktion kommer igång senare eftersom den är beroende av Portlandcementets produktion av kalciumhydroxid. Det senare blev tydligt när vi studerade hur mycket vatten som bundits kemiskt i de olika systemen upp till sex månaders reaktion. Precis som värmeproduktionen, minskar mängden kemiskt bundet vatten med ökad flygaskainblandning. Skillnaden ses även i högre åldrar – när flygaskan reagerat – eftersom flygaskareaktionen konsumerar kalciumhydroxid bildad av Portlandcementet. Detta betyder att flygaskans reaktion binder mindre ”nytt” vatten och därmed inte bidrar i samma utsträckning som Portlandcementet till den kemiska bindningen.

Skillnaden i kemisk bindning (per reaktion) mellan flygaskan och Portlandcementet gör det svårt att använda kemiskt bundet vatten för att uppskatta flygaskainblandade bindemedels hydratationsgrad. Dessutom har tidigare studier visat att den kemiska bindningen (vid samma hydratationsgrad) varierar med härdningstemperaturen, det vill säga att det i samma reaktion binds olika mycket vatten beroende på vid vilken temperatur reaktionen sker. Oavsett bindemedel är det svårt att veta den kemiska bindnings slutvärde, likaså hur den påverkas av temperaturen. Andra metoder, exempelvis XRD med Rietveldanalys, kan därför vara att föredra för att bestämma hur långt reaktionen har kommit. Metoden innebär att man studera vad reaktionen konsumerat snarare än vad den bildat. För sådana resultat hänvisas till licentiatavhandlingen där metoden använts för att uppskatta hydratationsgraden hos Portlandcementets klinkermineral med och utan inblandning av flygaska.

Tidigare studier har också visat att den kemiska bindningen (vid samma reaktionsgrad) varierar med härdningstemperaturen, dvs. att det i samma reaktion binds olika mycket vatten beroende på vid vilken temperatur reaktionen sker. För att bestämma hydratationsgraden från mängden kemiskt bundet vatten krävs alltså – oavsett bindemedel – kännedom om bindningens slutvärde, liksom dess temperaturberoende. För att bestämma hydratationsgraden från mängden kemiskt bundet vatten krävs alltså, oavsett bindemedel, kännedom om bindningens slutvärde och temperaturberoende. Andra metoder, exempelvis XRD med Rietveldanalys, kan därför vara att föredra för att bestämma bindemedlets hydratationsgrad. För sådana resultat hänvisas till licentiatavhandlingen där metoden använts för att uppskatta hydratationsgraden hos Portlandcementets klinkermineral med och utan inblandning av flygaska.

Porstrukturens utveckling och den fysikaliska bindningen av vatten i densamma studeras i projektet genom att bestämma desorptionsisotermer; sambandet mellan materialets fuktkvot och den relativa fuktigheten under uttorkning från vattenmättat tillstånd. Resultaten som presenterats i licentiatavhandlingen visar den ”andra” desorptionen, vilket innebär att materialet torkats ut och sedan fuktats upp på nytt innan mätning. Det är sannolikt att den första uttorkningen haft en viss påverkan på porstrukturen, men eftersom alla prov (oavsett inblandning) behandlats på samma sätt är jämförelsen mellan dem ändå intressant. Resultaten visar bland annat att porstrukturen utvecklas långsammare när Portlandcement ersätts med flygaska, men att skillnaderna minskar något i högre åldrar. Nya mätningar på material som inte torkat (första desorption), och som härdat olika länge visar samma tendens; inblandning av flygaska ger en mer porös porstruktur. Resultaten korrelerar med de för kemiskt bundet vatten, när mindre vatten binds kemiskt kommer mer vatten bindas fysikaliskt förutsatt att det inte kan avdunsta till omgivande klimat. Att skillnaden är störst i tidig ålder beror sannolikt – precis som för värmeutvecklingen och den kemiska bindningen – på att flygaskans reaktion inte kommit igång. För välhärdat material kan resultaten förklaras med att flygaskans reaktion binder mindre vatten, men också av att delar av flygaskan är inert, dvs. aldrig kommer reagera. Inblandning av flygaska sänker alltså bindemedlets maximalt möjliga reaktionsgrad. Förutom reaktionsgraden, innebär flygaskans reaktion en omvandling av kristallin kalciumhydroxid (utan egen porositet) till finporös C-S-H gel, vilket påverkar porernas storleksfördelning och därmed formen på desorptionsisotermer. Effekten ser dock ut att överskuggas av andra effekter vid liten inblandning (15 vikts%), att döma av mätningar bruk (Fig. 5) vilka visar att porstorleksfördelningen är ungefär densamma som för rent OPC efter sex månaders härdning.

En porösare struktur med mer fysikaliskt bundet vatten är inte nödvändigtvis likställt med en sämre självtuttorkning (sänkning av den relativa fuktigheten orsakad av bindemedlets reaktion med vatten), eller större förmåga att transportera fukt. Den förstnämnda kan kompenseras av att den kemiska bindningen minskar samtidigt som porstorleksfördelningen förblir ungefär densamma. Även om de enskilda mätmetoderna (TGA, DVS) för att bestämma kemiskt respektive fysikaliskt bundet vatten har osäkerheter, kan man jämföra de olika bindemedlen med varandra. Med 15 vikt% ersättning av flygaska ses att minskningen av kemiskt bundet vatten stämmer väl med ökningen av fysikaliskt bundet vatten, och eftersom porstorleksfördelningen (formen på desorptionsisotermer) är ungefär densamma ger det ungefär samma självtuttorkning. Vid högre ersättning (exempelvis 35 vikt%, Fig. 5), ser flygaskan ut att sänka bindemedlets reaktionsgrad och påverka porstorleksfördelningen så mycket att självtuttorkningen blir sämre. Man bör dock notera att detta gäller för bruk med vattenbindemedelstal 0.45 och den ersättning som ger mest effektiv (exempelvis samma förmåga till självtuttorkning som motsvarande OPC) inblandning av flygaska kommer variera med förhållandet cement-vatten. På samma sätt beror resultaten på vilken OPC och vilken flygaska som används.

Materialets förmåga att transportera fukt beror till stor del på hur porerna hänger ihop, vilket inte går att utläsa från desorptionsisotermer. Tillsammans med porositeten och porstorleksfördelningen styr porernas sammankoppling därmed möjligheten att sänka den relativa fuktigheten utöver självtuttorkning. För att svara på frågan hur fukttransporten påverkas när Portlandcementet ersätts med flygaska har vi under våren 2019 startat så kallade koppförsök. Från koppförsöken är det möjligt att utvärdera materialens fukttransportkoefficienter i olika relativa fuktighetsintervall. Mätningar görs också med kvicksilverporosimetri (MIP). Från MIP-resultaten är möjligt att identifiera storleken på

porstrukturens kritiska poröppningar, vilket sägs motsvara de minsta genomgående kanalerna. Vi vill undersöka huruvida resultaten från MIP korrelerar med de från koppförsöken. En sådan korrelation kan möjliggöra att man med en snabb och relativt enkel mätmetod (MIP) kan få en uppfattning om förhållandet mellan två materials förmågor att transportera fukt.

Utöver effekten av flygaskainblandning studeras effekten av olika härdningstemperaturer. Resultat presenterade i licentiavhandlingen visar bland annat hur den fysikaliska och kemiska bindningen av fukt påverkas av att materialet härdats i olika temperaturer (5, 20, 35 °C) under första månaden. Under projektets senare del har nya mätningar gjorts på material som härdat i olika temperaturer upp till ett år. För Portlandcement innebär en hög temperatur att reaktionen accelereras i tidig ålder, men att det i högre åldrar är material som härdat i låg temperatur som bundit mest vatten kemiskt och fått den mest välutvecklade strukturen. Denna effekt minskar med ökad iblandning av flygaska, framförallt eftersom flygaskans reaktion är kraftigt begränsad av låga temperaturer. Portlandcementet och flygaskan kan sägas ha temperatureffekter som verkar i motsatt riktning.

1. Introduktion

Cementbunda material – huvudsakligen betong – är de mest använda byggnadsmaterialen i världen; mer än 1 m³ betong per person produceras årligen [1, 2]. Betong består av ett hydrauliskt bindemedel (oftast Portlandcement), vatten och ballast. God hållfasthet, beständighet och tillgång på billiga råmaterial är några anledningar till varför betong blivit så populärt.

Jämfört med andra byggnadsmaterial har betong inte särskilt stort klimatavtryck [3], men eftersom det produceras och används i så stora volymer blir dess bidrag till världens totala CO₂-utsläpp betydande. Det uppskattas att så mycket som 5-8 % av världens totala utsläpp av CO₂ kommer från tillverkning av cement och betong; 60 % av dessa orsakas av kalcinering, processen då kalksten värms upp för att producera CaO; den huvudsakliga beståndsdel i Portlandcement. Resterande 40 % kommer från förbränning av bränslen för att värma upp ugnen i vilken kalcineringen sker [2, 3].

Det framtida behovet av cement och betong förväntas öka, inte minst i nyligen industrialiserade länder som Kina och Indien. Tillsammans med en ökad klimatmedvetenhet sätter det press på cement och betongtillverkare att minska sina utsläpp och producera mer hållbara material. Liknande incitament fanns under 1970-talets oljekris och ledde då till en kraftig minskning av cementugnarnas bränsleförbrukning [4]. Idag har de flesta stora cementproducenterna minskat sitt energibehov genom att optimera sin produktion och använda en större andel icke-fossila bränslen; produktionen av Portlandcement är idag en av de mest effektiva i världen.

För att minska sin klimatpåverkan har cementtillverkarna istället vänt blicken mot materialet. Mineraliska tillsatsmaterial såsom slagg, flygaska och silika tillåts i allt högre utsträckning ersätta delar av det traditionella Portlandcementet; alla tre är restprodukter från annan industri och har mer eller mindre hydrauliska (cementlika) egenskaper. Tillsatsmaterialens främsta fördel är att de inte kräver någon kalcinering vilket möjliggör en kraftig sänkning av bindemedlets CO₂-avtryck. Inblandningen innebär samtidigt en förändring av bindemedlets kemi, vilket visat sig påverka slutproduktens (betongens) egenskaper [5, 6].

I detta projekt studeras hur bindemedlets reaktion, porstrukturens utveckling och fuktegenskaper (bindning och transport) påverkas när delar av Portlandcementet ersätts med flygaska. Därtill hårdas material i olika temperaturer för att undersöka hur härdningstemperaturen påverkar flygaskans reaktion och materialets fuktegenskaper. Vatten är en självklar del av cementbaserade material, men också nära kopplat till flera nedbrytningsprocesser i och i kontakt med cementbunda konstruktioner. Förståelse för hur vatten binds och transporteras är avgörande för att kunna räkna på uttorkningen av betongkonstruktioner och för att bedöma risken för fuktberoende nedbrytning, både av betongen själv och av material som appliceras mot dess yta, exempelvis limmer och golvbeläggningar. Arbetet är till stor del experimentellt där mätningar utförs på prover av cementpasta och bruk med och utan flygaska.

Denna rapport sammanfattar huvudsakligen projektets första etapp, vilken också presenterats i form av en licentiatavhandling våren 2018 [7]. Exempel på resultat som tillkommit senaste året presenteras också, liksom pågående och planerade aktiviteter.

2. Material och metoder

2.1 Material

Alla mätningar har utförts på prover av bruk eller cementpasta med ett rent Portlandcement (CEM I 52,5 R, i fortsättningen refererat till som OPC) eller en blandning av OPC och flygaska som bindemedel. Fyra olika bruk blandades där OPC ersatts med 0, 15, 35 eller 70 vikts% flygaska. Standardiserad kvartssand (EN 196-1) användes som ballast. Alla bruk blandades med ett cementpasta-ballast förhållande på 60-40 vol%. Cementpasta blandades med bindemedel där 0-70 vikts% OPC ersatts med flygaska. Den kemiska sammansättningen för OPC, flygaskan och kvartssanden är ges i Tab.1. Vidare ges klinkermineralsammansättningen för OPC ges i Tab. 2.

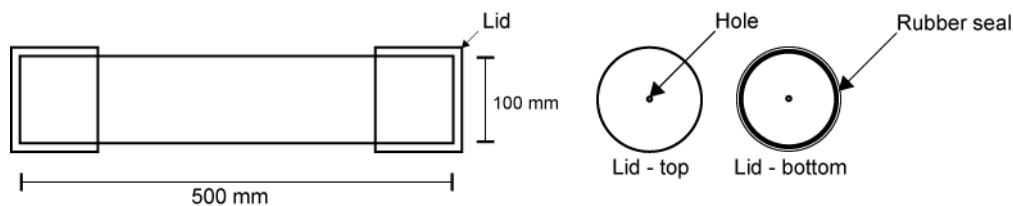
Tabell 1 - Kemisk sammansättning för OPC, flygaska och kvartssand enligt XRF-analys.

| | OPC | Flygaska | Kvartssand |
|--------------------------------|------|----------|------------|
| CaO | 62.6 | 4.0 | 0.1 |
| SiO ₂ | 19.7 | 51.1 | 97.5 |
| Al ₂ O ₃ | 4.4 | 25.6 | 1.4 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.4 | 6.6 | 0.4 |
| MgO | 2.8 | 2.8 | 0.1 |
| SO ₃ | 3.7 | 0.5 | - |
| K ₂ O | 1.1 | 2.7 | 0.6 |
| Na ₂ O | 0.3 | 0.9 | 0.2 |
| TiO ₂ | - | 1.1 | - |
| Blaine / m ² /kg | 536 | - | - |
| D ₅₀ / μm | 11 | 30 | - |
| Glödförlust | 2.6 | 4.6 | 0.3 |

Tabell 2 - Klinkermineralsammansättning för OPC bestämd med XRD-Rietveldanalys.

| | OPC |
|-------------------|------|
| C ₃ S | 64.4 |
| C ₂ S | 11.3 |
| C ₃ A | 4.6 |
| C ₄ AF | 8.8 |

Varje omgång bruk bestod av ca 25 liter och blandades i en frifallsblandare. Efter blandning fördelades bruket i femliters plaströr (Fig. 1); formarna förseglades och placerades i tempererade vattenbad (5, 20 eller 35 °C). Ett hål borrades i locket på varje rör för att möjliggöra öppning och stängning. Hålet tätades mellan öppningarna med tätningsmassa. En del av materialet flyttades efter 28 dygn till ett klimatrum (20 °C, 60 % relativ fuktighet).



Figur 1 - Illustration av formarna som användes för bruket.

Cementpasta (3-8 g per prov) blandades direkt i små plastampuller (20 ml). Efter tillsats av vatten förslöts ampullerna och placerades i en vortexblandare ställd till 1600 rpm i 60 sekunder. Pastaproverna härdades i klimatrum (20 °C, 60 % relativ fuktighet), eller i en isoterm kalorimeter (20 °C, varierande relativ fuktighet).

2.2 Metoder

Arbetet i projektet är till största del laborativt, de metoder som använts eller används i projektet redovisas i Tab. 3. Tabellen redovisar också vid vilken eller vilka åldrar mätningar utförs med respektive metod, samt vilka materialegenskaper metoden ger information om. Ingen av metoderna i Tab. 3 ges någon närmare beskrivning i detta avsnitt, istället hänvisas till avsnitt 3 där exempel på resultat presenteras tillsammans med en kort beskrivning av mätmetoden. För mer ingående beskrivningar hänvisas även till [7].

Tabell 3 - Metoder, ålder på materialet vid mätning, samt vilka materialegenskaper metoden ger information om.

| Metod | Ålder | Materialegenskap(er) |
|---------------------|--------|--|
| Isoterm kalorimetri | 0-14d* | Reaktionshastighet, hydratationsgrad |
| TGA | 3d-18m | Kemisk bundet vatten, kvantifiering av faser |
| XRD-Rietveld | 3d-6m | Fasfördelning, hydratationsgrad |
| DVS | 3d-18m | Fysikaliskt bundet vatten (desorptionsisotemer), porstorleksfördelning |
| Klimatboxar | 12m | Fysikaliskt bundet vatten (desorptionsisotemer), porstorleksfördelning |
| Koppförsök | 12m | Fuktransportkoefficienter |
| MIP | 12m | Kritisk poröppningsradie (permeabiliteten), porositet |

*) Försök pågår där möjligheten att mäta värmeutveckling upp till ett år efter blandning undersöks.

Utöver metoderna i tabellen har vi inom projektet utvecklat och publicerat en metod för att bestämma andelen bindemedel i små bruksprov [8]. Metoden möjliggör jämförelser mellan mätningar utförda på små prov utplockade från en större volym material, vilket är fallet vid exempelvis TGA och DVS-mätningar. Det pågår också utveckling av en metod där isoterm kalorimetri kombineras med mätning av den relativa fuktigheten genom att ampuller med cementpasta anpassade för kalorimetern förses med lock där en RF-sensor monterats. Metoden möjliggör samtidigt mätning av materialets värmeutveckling och självuttorkning. Den med den senare metoden har hittills resulterat i ett examensarbete och en konferensartikel.

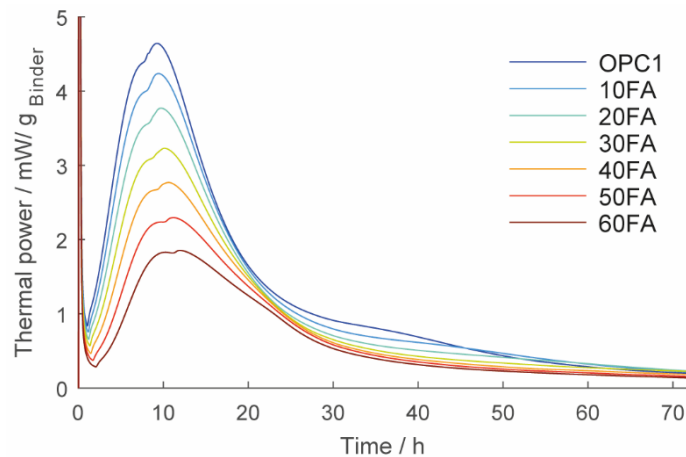
Metoderna i Tab. 3 ges ingen närmare beskrivning i detta avsnitt, istället följer en kort beskrivning av några metoder i samband med att exempel på resultat från projektet presenteras i kap. 3. För detaljerade metodbeskrivningar hänvisas också till [7]. För utförliga beskrivningar av flera metoder för mikrostrukturella mätningar rekommenderas även [9].

3. Resultat och diskussion

I detta avsnitt ges exempel på resultat från några av de metoder som används inom projektet och som listats i Tab. 3. För ytterligare resultat och diskussioner hänvisas till licentiatavhandlingen [7].

3.1 Isoterm kalorimetri

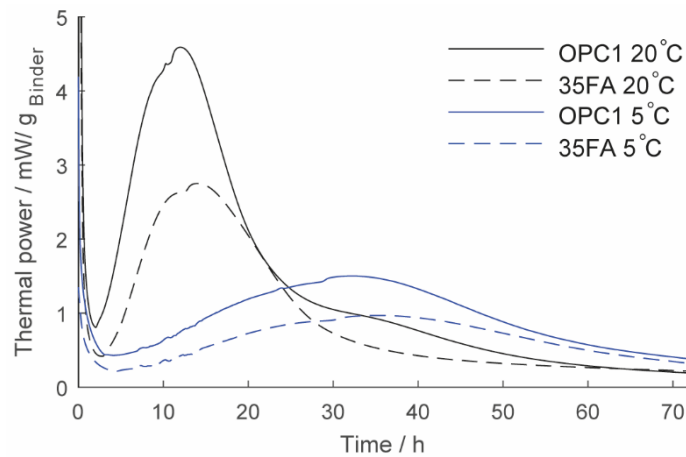
Isoterm kalorimetri mäter värmeutvecklingen från bindemedlets reaktion med vatten. Figur 2 visar värmeeffekten över tid för prover av cementpasta (3 g) där en ökande andel OPC ersatts med flygaska (FA).



Figur 2. Värmeeffekten över tid för cementpasta där upp till 60 vikt% OPC ersatts med flygaska (FA) [7].

När delar av Portlandcementet ersätts med flygaska minskar den tidiga värmeutvecklingen – huvudsakligen pga. att flygaskans reaktion inte kommit igång. Resultatet blir en utspädning av Portlandcementet, eller ett högre ”effektivt” vatten-cementtal; mängden tillgängligt vatten och utrymme för reaktionsprodukterna ökad. Därtill kan flygaskans ytor användas som så kallade nukleeringspunkter där Portlandcementets reaktionsprodukter kan fälla ut. Detta gör att, även om den totala reaktionen minskar, accelereras Portlandcementet när delar av den samma ersatts med flygaska. Detta sågs bland annat i [7] där hydratationsgraden för OPC över tid uppskattades med XRD-Rietveldanalys, liknade resultat presenteras även i [10, 11]

Isoterm kalorimetri har också använts för att undersöka den tidiga reaktionens temperaturberoende. Figur 3 visar värmeeffekten över tid för prover av OPC och OPC där 35 vikt% ersatts med flygaska (FA) som härdat i antingen 5 eller 20 °C.

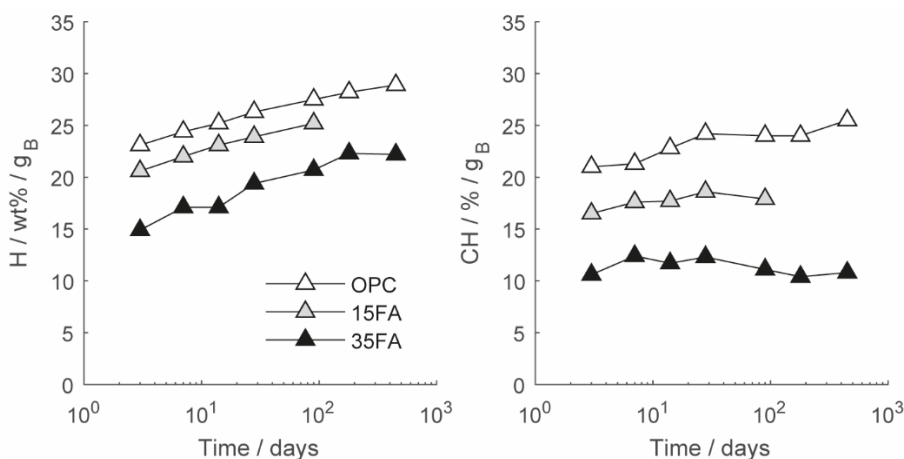


Figur 3. Värmeeffekten över tid för cementpasta med olika bindemedel och som härdat olika temperaturer (5, 20 °C) [7].

Från Fig. 3 ses att temperatureffekten de första dyggen är ungefär densamma oberoende av bindemedlets sammansättning. Sannolikt beror detta på att flygaskan ännu inte börjat reagera; cementpastan med 35 vikt% flygaskaersättning kan ungefärligen liknas vid ett OPC med högre vattencementtal.

3.2 TGA

TGA (termogravimetrisk analys) innebär att ett litet prov av cementbundet material hettas upp från rumstemperatur till 1000 °C. Metoden utnyttjar det faktum reaktionsprodukterna som utgör cementpastafasen bryts ner med ökad temperatur vilket ger upphov till en massförlust när vatten och koldioxid avgår. TGA kan användas för att bestämma mängden kemiskt bundet vatten (från reaktionsprodukterna som faller sönder) förutsatt att vattnet bundet i materialets porer (fysikaliskt bundet vatten) torkats bort innan mätningen; det går också att kvantifiera enskilda reaktionsprodukter (exempelvis kalciumhydroxid och kalcit) förutsatt att de är relativt ensamma om att brytas ner inom ett väldefinierat temperaturintervall. Figur 4 visar mängden kemiskt bundet vatten (H) och kalciumhydroxid (CH) per gram bindemedel i prover av bruk med OPC eller OPC där 15 respektive 35 vikt% ersatts med flygaska (FA).



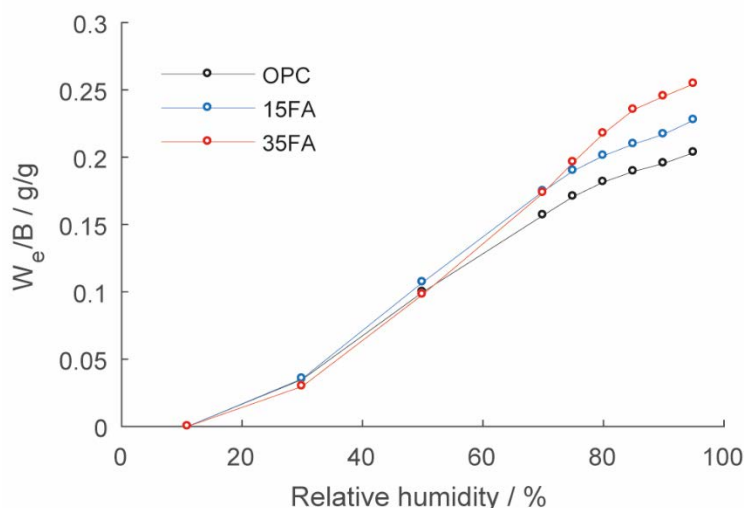
Figur 4 – Kemiskt bundet vatten (H) (vänster) respektive mängden kalciumhydroxid (CH) (höger), båda per gram bindemedel för prover av bruk (vatten-bindemedelstal 0.45) med OPC eller OPC där 15 respektive 35 vikt% ersatts med flygaska (FA).

Resultaten i Fig. 4 visar att mängden kemiskt bundet vatten ökar med tiden, men att den minskar när OPC ersätts med flygaska. Den senare effekten kan delvis förklaras av att flygaskan reagerar långsammare och har en lägre maximal reaktionsgrad än Portlandcementet, men det beror också på att flygaskans reaktion binder mindre vatten kemiskt. När flygaska reagerar använder den delvis vatten som redan är bundet kemiskt i kalciumhydroxid (bildad av Portlandcementet) [5], resterande del tas från de vattenfyllda porerna. Detta betyder att flygaskans reaktion inte bidrar i samma utsträckning som Portlandcementet till den kemiska bindningen. Det förklarar också varför mängden kalciumhydroxid i proven med 15 respektive 35 vikt% flygaska inte ökar, eller till och med minskar något med tiden. För motsvarande resultat där bruk härdats i olika temperaturer under första månaden hänvisas till [7]. Samtidigt som denna rapport skrivs pågår försök på material som härdats i olika temperaturer upp till ett år.

3.3 DVS

En DVS (eller sorptionsvåg) kan användas för att bestämma porösa materials sorptionsisotermer; mängden fysikaliskt bundet vatten som funktion av den relativa fuktigheten. I detta projekt är vi främst intresserade av uttorkningsförloppet varför isotermer mäts i desorption (uttorkning från vattenmättat tillstånd). Desorptionsisotermer speglar materialets porstruktur eftersom det finns ett samband mellan vattenfyllda porers storlek och den relativa fuktigheten; när den senare sjunker töms allt finare porer. För samtliga mätningar har materialets torra tillstånd definierats som jämvikt med 11 % relativ fuktighet för att skilja vattnet (fysikaliskt) bundet i porerna från det som finns kemiskt bundet i reaktionsprodukterna; enligt Feldman och Ramachandran [12] är 11 % den ungefärliga gräns under vilken även signifikanta mängder kemiskt bundet vatten avgår.

Under projektets första etapp mättes desorptionsisotermer huvudsakligen på material som först torkat och sedan fuktats upp igen, så kallad ”andra” desorption. För de resultaten hänvisas till [7]. Nu mäter vi också ”första” desorption, på material som aldrig torkat (utöver självuttorkning). Mätningar görs på prover av bruk och cementpasta med olika inblandning av flygaska. Mätningar görs också på material som härdat i olika temperaturer. Figur 5 visar första desorptionsisotermer för bruk (sex månader, 20°C) med OPC eller OPC där 15 respektive 35 vikt% ersatts med flygaska.

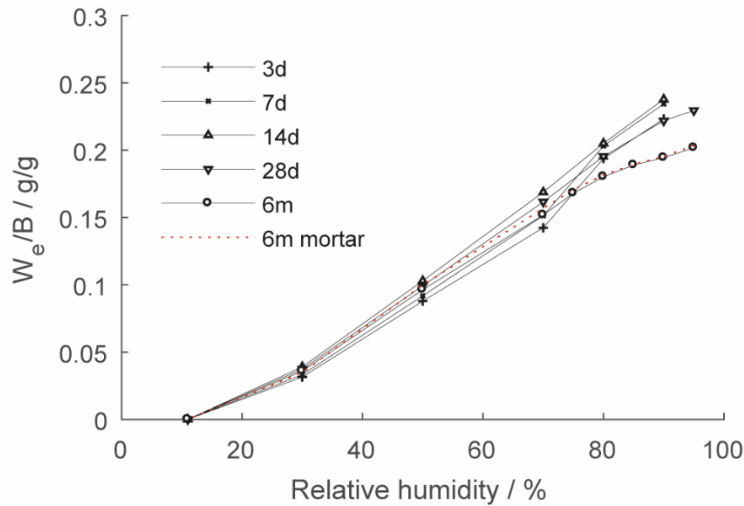


Figur 5 – Första desorptionsisotermer för bruk (vatten-bindemedelstal 0.45) med OPC och OPC där 15 resp. 35 vikt% ersatts med flygaska (FA). Materialet har härdat sex månader i 20°C.

Ersättning av Portlandcement med flygaska ger en porösare struktur (i det studerade relativa fuktighetsintervallet), det vill säga mer fysikaliskt bundet vatten. En ökning av det fysikaliskt bundna vattnet är logisk eftersom den kemiska bindningen minskar. Flygaskan ser dock inte ut att ha så stor påverkan på porstorleksfördelningen; formen på desorptionsisotermerna i Fig. 5 – särskilt OPC och 15FA – är snarlika. Porositeten ökar samtidigt som porstorleksfördelningen är ungefär densamma,

vilket indikerar att självtorkningen inte nödvändigtvis blir sämre när flygaska ersätter OPC, åtminstone för den lägre (15 vikt%) ersättningen.

För att studera hur materialens porstruktur utvecklas i tidig ålder har mätningar utförts på prover av cementpasta från 3 dygn upp till 6 månaders härdning. Resultaten för OPC ses i Fig. 6 tillsammans med motsvarande desorptionsisoterm för bruk med OPC härdat i 6 månader.



Figur 6 – Första desorptionsisotermerna för cementpasta (vatten-bindemedelstal 0.45) med OPC, härdat mellan tre dygn och sex månader i 20 °C. Den streckade kurvan visar bruk med OPC härdat i sex månader (vilken även ses i Fig. 5).

Under normala fukt- och temperaturförhållanden sker en majoritet av Portlandcementets reaktion de första dyggen efter blandning, vilket desorptionsisotermerna i Fig. 6 också visar. Detta korrelerar väl med mätningar av såväl värmeutveckling (Fig. 2-3) som klinkermineralens reaktionsgrader (exempelvis från XRD-Rietveld, se [7]) och betongs tryckhållfasthet [10]. Porstrukturen hos cementbunda material kan – något förenklat – delas in i kapillärporer och gelporer. Kapillärporerna är störst och rester av den, vid blandningstillfället, kontinuerliga vattenfasen; gelporer är porer i de av hydratationen bildade faserna. Med högre hydratationsgrad minskar volymen kapillärporer samtidigt som gelporositeten ökar, detta syns på desorptionsisotermen som sjunker i det höga fuktområdet och stiger något i det låga. Resultaten i Fig. 6 indikerar också att närvaron av ballast har liten betydelse för porstrukturen i det hygroskopiska fuktområdet (<98 % relativ fuktighet), vilket också observerats i tidigare studier [13, 14].

4. Slutsatser

Här följer några slutsatser från projektets första etapp och de resultat som presenterats i denna rapport:

- Ersättning av Portlandcement med flygaska minskar bindemedlets reaktivitet, särskilt i tidig ålder. Därtill sjunker den maximala hydratationsgraden eftersom en del av flygaskan (till skillnad från Portlandcementet) är inert och därför aldrig kommer reagera.
- Flygaskaersättning minskar mängden kemiskt bundet vatten, dels då bindemedlets reaktivitet minskar, men också eftersom flygaskans reaktion binder mindre ”nytt” vatten kemiskt.
- Mängden fysikaliskt bundet vatten ökar med ersättningen av flygaska eftersom flygaskan reagerar långsammare och dess reaktion inte ökar den kemiska bindningen av vatten i samma utsträckning som motsvarande Portlandcement.
- Vid liten iblandning av flygaska verkar den minskade kemiska- och ökade fysikaliska bindningen av vatten ut att ta ut varandra till att ge ungefär samma självuttorkning. Vid större inblandning bidrar flygaskan till att sänka den maximala reaktionsgraden och samtidigt förändra porstorleksfördelningen vilket ser ut att ge sämre självuttorkning.
- Härdningstemperaturens effekt på bindemedel med flygaskaersättning skiljer sig från den på rent Portlandcement eftersom flygaskan är mer temperaturkänslig. Särskilt vid låg temperatur är flygaskans reaktion kraftigt begränsad, liksom dess bidrag till den kemiska bindningen av vatten och porstrukturens utveckling.

5. Pågående arbete och förslag till framtida studier

5.1 Pågående

- Samtidigt som arbetet med den här rapporten pågår köppförsök för att bestämma fuktransportkoefficienter för bruk med OPC och OPC där 15 respektive 35 vikt% ersatts med flygaska. Mätningar görs också på nämnda material som härdat i olika temperaturer (5, 20, 35 °C). Resultaten är avgörande för att koppla samman porstrukturens utveckling och bindning av fukt med förmågan att transportera fukt i densamma.
- Mätningar görs också med kvicksilverporosimetri (MIP) på samma material som används i ovan nämnda köppförsök. Från MIP-resultaten är möjligt att identifiera storleken på porstrukturens kritiska poröppningar, vilket sägs motsvara de minsta genomgående kanalerna. Vi vill undersöka om resultaten från MIP korrelerar med de från köppförsöken. En sådan korrelation kan möjliggöra att man med en snabb och relativt enkel mätmetod (MIP) kan få en uppfattning om förhållandet mellan två materials förmågor att transportera fukt.
- Försök pågår att mäta första desorptionsisotermer med klimatboxar; vattenmättade skivor av bruk konditioneras till olika relativa fuktigheter i förseglade boxar med mättade saltlösningar. Metoden skiljer sig på flera sätt från den som huvudsakligen använts i projektet, DVS. Vi vill undersöka om skillnaderna mellan metoderna påverkar resultaten. Eftersom båda metoderna används av forskare, och resultat från dem jämförs, riskerar man att dra felaktiga slutsatser om materialet.

5.2 Framtida

- Undersöka hur flygaskans effekt vid olika inblandningar påverkas när vatten-bindemedelstalet ändras. Den effektiva inblandningen av flygaska – den inblandning som liknande egenskaper som motsvarande Portlandcement – kommer av resultaten i detta projekt, och tidigare studier, att döma förändras med förhållande vatten-bindemedel.
- Studera effekterna av omväxlande fukt- och temperaturförhållanden under särskilt den tidiga härdningen på materialets välhärdade porstruktur och fuktegenskaper. Sådana förhållande är ofta vad riktiga konstruktioner utsätts för. Eftersom tillsatsmaterial som flygaska har en annan kinetik och temperaturkänslighet än Portlandcementet det ersätter blir det sannolikt stora skillnader beroende på bindemedlets sammansättning.
- Testa andra bindemedel, i framtiden kommer vi sannolikt se andra bindemedelssammansättningar, kanske där slagg och flygaska kombineras, eller där kalcinerade leror ersätter Portlandcementet.
- Undersöka om de kritiska fuktnivåer som gäller idag är relevanta. Frågor man kan ställa är bland annat: Är det nödvändigt att torka till 85 %, räcker det egentligen med 90 %? På vilket djup i konstruktionen är viktigt att kriteriet uppnås för att vi ska kunna tro på en säker matläggning?

Referenser

- [1] J.S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, E.M. Gartner, Sustainable development and climate change initiatives, *Cem. Con. Res.*, 38 (2008) 115-127.
- [2] K.L. Scrivener, R.J. Kirkpatrick, Innovation in use and research on cementitious material, *Cem. Con. Res.*, 38 (2008) 128-136.
- [3] K. Scrivener, Options for the future of cement, *Indian Concrete Journal*, 81 (2014) 11-21.
- [4] E. Gartner, Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements, *Cem. Con. Res.*, 34 (2004) 1489-1498.
- [5] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, *Cem. Con. Res.*, 41 (2011) 1244-1256.
- [6] K.L. Scrivener, P. Juilland, P.J.M. Monteiro, Advances in understanding hydration of Portland cement, *Cem. Con. Res.*, 78 (2015) 38-56.
- [7] O. Linderoth, Binding of moisture in fly ash blended Portland cement paste and mortar: Impact of replacement level and curing temperature, *Building materials*, Lund University, Lund, 2018.
- [8] O. Linderoth, P. Johansson, A method to determine binder content in small samples of cementitious material using hydrochloric acid and ICP-OES analysis, *Mater. Today Commun.*, (2019) 100538.
- [9] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, Taylor & Francis 2016.
- [10] K. De Weerd, M.B. Haha, G. Le Saout, K.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, *Cem. Con. Res.*, 41 (2011) 279-291.
- [11] E. Berodier, K. Scrivener, Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 (2014) 3764-3773.
- [12] R.F. Feldman, V.S. Ramachandran, Differentiation of interlayer and adsorbed water in hydrated portland cement by thermal analysis, *Cem. Con. Res.*, 1 (1971) 607-620.
- [13] V. Baroghel-Bouny, Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials: Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure, *Cem. Con. Res.*, 37 (2007) 414-437.
- [14] M. Saeidpour, L. Wadsö, Moisture equilibrium of cement based materials containing slag or silica fume and exposed to repeated sorption cycles, *Cem. Con. Res.*, 69 (2015) 88-95.