



Korrosion på stål i betong i kylvattenvägar

Delrapport I – Litteraturgranskning

Elforsk rapport 10:82



Sture Lindmark & Bror Sederholm

September 2010

ELFORSK

Korrosion på stål i betong i kylvattenvägar

Delrapport 1 – Litteraturgranskning

Elforsk rapport 10:82

Förord

Sedan 2007 pågår inom Elforsk ett forskningsprogram kring betongkonstruktioner inom kärnkraftverken. Det finns ett behov av att både bygga upp kompetens inom området och att utveckla teknikbasen för teknisk förvaltning av byggnader och konstruktioner inom kärnkraftindustrin. Det övergripande målet med det betongtekniska programmet är att säkerställa avsedd livslängd och hög tillgänglighet för svenska kärnkraftverk med bibehållen säkerhet. Programmet finansieras av Vattenfall, av kärnkraftverken i Forsmark, Ringhals samt OKG i Oskarshamn, av Strålsäkerhetsmyndigheten (SSM) samt av Teollisuuden Voima Oy (TVO) i Finland. Inom ramen för detta forskningsprogram har föreliggande projekt "Korrosion på stål i betong i kylvattenvägar delrapport 1 - Litteraturgranskning" beställts. Projektet är avrapporterat i tre delrapporter, utöver föreliggande rapport;

- Elforsk rapport 10:83 Delrapport 2 – Relativa fuktighetens inverkan på kloridinitierad armeringskorrosion
- Elforsk rapport 10:84 Delprojekt 3 – Korrosion på stål i vattenmättad betong.

Projektet har utförts av Swerea KIMAB med Bertil Sandberg som projektledare och i samarbete med Lunds Universitet där professor Lars-Olof Nilsson, avdelningen för Byggnadsmaterial varit ansvarig.

Projektet har följts av Betongprogrammets styrgrupp bestående av Jonas Bergfors EON OKG, Jan Gustavsson Vattenfall Ringhals, Daniel Eklund och Manouchehr Hassanzadeh Vattenfall Research and Development, Kostas Xanthopoulos SSM, Lars-Erik Berglund, Marcus Edin och Philip Persson Vattenfall Forsmark samt Juha Riihimäki TVO. Elforsk tackar styrgruppen för värdefulla synpunkter och kommentarer.

Elforsk i september 2010

Lars Wrangén

Programområde Kärnkraft

Sammanfattning

Syftet med föreliggande litteraturstudie har varit att försöka samla kunskap om vilka kloridhalter som har rapporterats från undersökningar av betongkonstruktioner som har stått i bräckt vatten samt att skaffa en översikt över i vilken mån något tröskelvärde för kloridinitierad korrosion på stål ingjutet i betong finns rapporterat och accepterat.

Endast fem kända rapporter redovisar kloridhalter i betong som har stått i bräckt vatten. Alla tre avser Östersjön och Bottenhavet. De angivna kloridhalterna i betongen är betydligt högre (mer än en tiopotens) än vad som hade förväntats om klorider endast hade förekommit i löst form i porlösningen och då med samma kloridkoncentration som omgivande hav. Förhöjda kloridkoncentrationer förväntas särskilt i zoner där avdunstning och uppsugning av kloridhaltigt vatten kan förekomma växelvis.

I ytterligare en rapport konstateras att det vid provning i laboratorium finns risk att pH-värdet i omgivande lösning höjs till följd av påverkan från materialprovet, vilket inte sker i en verklig situation. Detta menar författaren skulle kunna vara en källa till att laboratoriestudier och fältstudier inte ger samma resultat avseende kloridhalter.

När det gäller rapporterade tröskelvärden för kloridinitierad korrosion på ingjutet stål kan konstateras att det har rapporterats en mängd olika värden, som tillsammans spänner över mer än en tiopotens, oavsett om de uttrycks som total mängd kloridjoner i förhållande till cementvikt i materialet, som fria klorider i porlösningen eller som kvoten mellan kloridjonkoncentration och hydroxidjon-koncentration. Något entydigt fastställt värde finns alltså inte. Några författare menar tvärtom att det överhuvudtaget inte finns en viss kritisk kloridjonkoncentration, utan att denna beror av flera andra faktorer.

Ett fastställande av ett visst värde eller ett visst samband är förvisso svårt, men bidragande orsaker till den stora oenighet som nu råder är också att det används flera olika metoder både för att detektera start av korrosion och för att mäta korrosionshastighet, för att mäta pH och kloridkoncentrationer och för att "ta fram" kloridjonerna ur experimentmaterialet. Sättet att rapportera kritisk kloridkoncentration varierar (vanliga mått är procent av betongvikten eller av cementvikten samt förhållandet mellan klorider och hydroxidjoner). Det används dessutom flera olika enheter för vissa parametrar vilka ibland kan vara förvillande lika. Vidare finns heller inget entydigt fastställt värde på vid vilken nivå på korrosionsström som korrosion skall anses vara aktiv. Det råder också delade meningar om vilka kloridjoner (fria eller bundna) som påverkar korrosionsprocessen.

Summary

The aim of the present literature study has been to collect knowledge about reported concentrations of chloride concentrations in concrete exposed to brackish water and also to get an overview of whether a critical threshold chloride concentration for chloride induced corrosion on steel embedded in concrete has been reported and/or accepted.

Only five known reports present chloride concentrations in concrete that has been exposed to brackish water. All three refer to the Baltic sea or the Gulf of Bothnia. Reported chloride concentrations in the concrete is considerably higher (more than a factor of ten) than what would have been expected if the chloride had been present in the concrete only as sea water in the pore system. One reason why high chloride concentrations occur in certain zones of the concrete may be that in these zones, evaporation and capillary suction of salt water may occur alternately. Another reason is that chloride ions are physically and/or chemically bound to the cement paste structure.

Chloride binding is reported to be dependent on pH value in the pore solution. In line with this, another report suggests that the pH value of the outer chloride solution (the exposure solution) may be affected by the test sample when tests are carried out in small beakers, like in the laboratory. The author of that report says this might be a reason why critical chloride concentrations with respect to steel corrosion measured in the laboratory and in the field will deviate.

As for reported threshold levels, many different values have been reported, differing by more than a factor 100, irrespective of the way of reporting (chloride by cement weight, chloride to hydroxide ratio, chloride to pore solution volume, etc). Some authors claim that in fact no one, single critical chloride concentration exists, but that it will depend on several other factors such as humidity, oxygen availability, pH etc. Furthermore, there are different opinions on whether bound chlorides may contribute to the corrosion process or not.

The definitive assessment of a critical chloride concentration certainly involves several difficulties and thus will not be an easy task. However, the work is further more complicated by the fact that, today, different authors use different techniques for detecting start of corrosion , for measuring rate of corrosion, for measuring and reporting concentration of chlorides etc etc.

Innehåll

1	Inledning	1
2	Kloridhalter i betong i bräckt vatten	2
2.1	Saltvatten – bräckt vatten – färskvatten	2
2.2	Rapporterade undersökningar av kloridhalter i betong i bräckt vatten	2
2.2.1	Jämförelse av kloridkoncentrationer	3
2.2.2	Bergström, Gram, & Kuoppala, 1984: Fyrhus	3
2.2.3	Johansson, Rombén, & Åberg (1984): Ölandsbron	5
2.2.4	Magnusson, 1985: Ölandsbron, komplettering	6
2.2.5	Lindvall, 2007: Fält- och laboratorieexponeringar	6
2.2.6	Tang, L, 1993: Ölandsbron, reparerade delar	8
3	Kloridhalter i betong i havsvatten	9
4	Anrikning av klorider i betong	12
4.1	Kloridbindning i cementbundna material	14
5	Tröskelvärden för kloridinitierad korrosion på stål i betong	17
5.1	Allmänt om begreppet tröskelvärde	17
5.1.1	Tröskelvärdets betydelse	17
5.1.2	Tröskelvärdets definition – svårigheter	18
5.1.3	Bestämning av tröskelvärden	19
5.2	Rapporterade värden	21
5.2.1	Hausmann, 1967	21
5.2.2	Gouda, 1970	21
5.2.3	Glass och Buenfeld, 1997	23
5.2.4	Alonso, Andrade och Castro, 2000	24
5.2.5	Li och Sagüés, 2001	26
5.2.6	Angst och Vennesland, 2007	26
6	Faktorer som påverkar tröskelvärdet	28
6.1.1	Temperatur	28
6.1.2	pH-värde	28
6.1.3	Fukttillstånd i materialet	29
6.1.4	Vct	30
6.1.5	Fri klorid – fysikaliskt bunden klorid – total klorid	31
6.1.6	Typ av kloridkälla	31
6.1.7	Cementets C ₃ A-halt	32
6.1.8	Andra bindemedel	32
6.1.9	Stålytans egenskaper	33
6.1.10	Defekter i kontaktzonen stål-cementpasta	33
6.1.11	Detekteringsmetod	34
7	Rekommenderade värden	35
8	Jämförelse av kloridhalten i helt vattenfylld betong med kloridhalten i omgivande kylvatten	36
9	Litteraturförteckning	38
10	Appendix: Beräkningar avseende kloridjonkoncentrationer	41
10.1.1	Approximativ beräkning	41

1 Inledning

Projektet **Korrosion på stål i betong i kylvattenvägar** initierades under 2008 och finansieras av Elforsk; Svenska Elföretagens Forsknings och Utvecklings AB, och Korrosionsinstitutets intressentförening.

Projektet är uppdelat i tre delprojekt:

1. Kloridhalter i betong i bräckt vatten
2. Rapporterade tröskelvärden
3. Korrosion på stål i vattenmättad betong

Föreliggande litteraturstudie avser projektets första två delar. Syftet med studien har varit att försöka samla kunskap om vilka kloridhalter som har rapporterats från undersökningar av betongkonstruktioner som har stått i bräckt vatten samt att skaffa en översikt över i vilken mån något tröskelvärde för kloridinitierad korrosion på stål ingjutet i betong finns rapporterat och accepterat. Litteraturstudien är inte avsedd att vara en kritisk granskning av rapporterade värden, och ej heller har någon fortsatt analys av rapporterade data varit aktuell.

2 Kloridhalter i betong i bräckt vatten

2.1 Saltvatten – bräckt vatten – färskvatten

Havsvatten i oceanerna har en salthalt på omkring 35 kg/m^3 (33-38), dvs 3,5 viktsprocent. Vid nivåer under 30 kg/m^3 kallas vattnet bräckt. För färskvatten är värdet ca $0,1\text{-}0,2 \text{ kg/m}^3$. Det två största bräckvattenhaven i världen är Svarta havet och Östersjön.

Sammansättningen av salterna i haven är praktiskt taget helt konstant:

- Kalciumkarbonat 2,5%,
- kaliumsulfat 3,6%,
- magnesiumsulfat 4,7%,
- magnesiumklorid 10,8 (tumregel: motsvarar summan av de förra dvs $2,5+3,6+4,7$)% och
- natriumklorid 77,7%

Sammantaget ger detta – tillsammans med de olika jonernas molvikter - att havsvatten i oceanerna innehåller cirka 19,3 kg kloridjoner per kubikmeter, dvs drygt 1,9vikts-%.

2.2 Rapporterade undersökningar av kloridhalter i betong i bräckt vatten

Genomgången litteratur allmänt

Det är mycket ont om litteratur som redovisar undersökningar av kloridhalter i betongkonstruktioner som har stått i bräckt vatten. Ingen litteratur avseende undersökningar av kloridhalter i betong i Svart havet har hittats. Från Östersjön har vi tre rapporter (två avseende Ölandsbron och en avseende fyrrar i Bottenhavet/Bottenviken).

1. Materials investigation of concrete from Swedish offshore lighthouses, S G Bergström, H-E Gram, S Kuoppala, Swedish Cement and Concrete Institute, CBI Report 8407, 1984 (Bergström, Gram, & Kuoppala, 1984)
2. Undersökning av skador på Ölandsbron, L Johansson, L Rombén, L Åberg, Swedish Cement and Concrete Institute, CBI Report 8427, 1984 (Johansson, Rombén, & Åberg, 1984)
3. Ölandsbron, kompletterande undersökningar, L Magnusson, Swedish Cement and Concrete Institute, CBI Report 8516, 1985 (Magnusson, 1985)
4. Chloride ingress data from field and laboratory exposure – Influence of salinity and temperature, A Lindvall, Cement&Concrete Composites 29 (2007) 88-93
5. Chloride profiles from new Ölandsbron after 4 years of exposure, L Tang 1993 (Tang L. , 1993) (Indirekt refererad från (Sandberg, 1998))

Rapporterna refereras i följande avsnitt (2.2.2 – 2.2.6)

2.2.1 Jämförelse av kloridkoncentrationer

I litteraturen anges ofta uppmätta kloridmängder i viktsprocent av cementinnehållet i ett materialprov. För att kunna jämföra en koncentration angiven på detta vis med koncentrationen klorider i omgivande vatten krävs en omräkning. Under antagande av att hela kloridmängden föreligger som klorider lösta i porvätskan och under förutsättning av att vattenmättnadsgrad och hydratationsgrad är kända kan en sådan beräkning göras så som redovisas i Appendix. Eftersom kloriderna inte föreligger enbart i löst form utan till viss del även är fysikaliskt eller kemiskt bundna till material ger en sådan beräkning endast ett fiktivt värde på kloridkoncentrationen i porvätskan.

En försvårande omständighet är att det sällan är tydligt redovisat i litteraturen huruvida man avser kloridkoncentration per vikt cement i provet, eller om man avser kloridkoncentration per vikt cementgel i provet. (Vikten cementgel kan vara upp till 125% av cementvikten.)

2.2.2 Bergström, Gram, & Kuoppala, 1984: Fyrhus

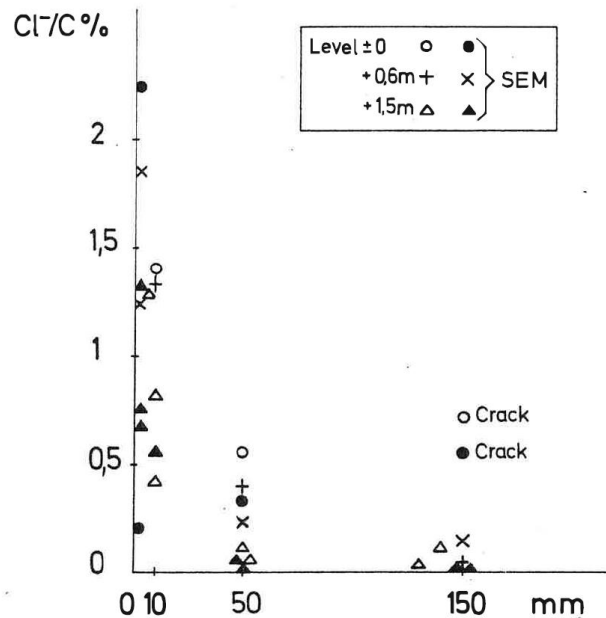
Materials investigation of concrete from Swedish offshore lighthouses,
(Bergström, Gram, & Kuoppala, 1984)

Rapporten redovisar undersökningar av betong i fyra fyrhus. Fyrarnas ålder var vid provtagningstillfällena 12, 12, 20 och 22 år. Fyrarnas geografiska placering redovisas inte i rapporten, men enligt Hans-Erik Gram, medförfattare till rapporten, fanns samtliga fyrar i bottenviken. Den angivna totala salthalten i havsvattnet är cirka 0,2-0,4%, vilket med beräkning enligt ovan innebär att kloridmängden kan ha varit i intervallet 0,1-0,2%. De båda äldsta fyrarna var byggda innan det infördes krav på luftinblandning i betongen.

I rapportens avsnitt 3.1 redovisas kortfattat det visuella intrycket av de uttagna proverna. Inget nämns om att armeringen skulle vara angripen av korrosion. För en av fyrarna konstateras att korrosion inte är trolig ("Corrosion is not probable.") Däremot konstateras med SEM-EDAX-analys att magnesium och kalciuminnehållet är sådant att betongen måste ha påverkats av havsmiljön.

Kloridhalten bestämdes endast för en av fyrarna. Det framgår inte av rapporten var denna fyr fanns men exponeringstiden var 12 år. Detta gjordes i prover från 0, 0.6 och 1.5 m över vattenytan och på dessa nivåer vid djupen 10, 50 och 150 mm från ytan. Bestämningen gjordes dels genom kemisk analys, dels med SEM-EDAX. Författarna anger att ingen av metoderna skiljer på fri respektive bunden klorid. Resultat visas i figur nedan. Nivån ligger på upp till drygt 2% Cl^- (av cementvikten) i proverna från djupet 10 mm, från 0.1-0.6% vid 50 mm och 0-0.2% vid 150 mm. Observera dock att koncentrationen är olika för olika analysmetoder och att dessa har använts på olika djup. Författarna anger att ett värde på 0.1-0.2% hade kunnat förväntas om havsvattnet hade använts som blandningsvatten till betongen. (Det framgår inte hur denna beräkning har gjorts eller om/hur man har tagit hänsyn till att klorider binds till cementpastan.) Författarna tolkar därför koncentrationen på djupet 150 mm som ett tecken på att havsvatten har använts till betongblandningen.

Fig.14 Chloride content expressed as $\text{Cl}^-/\text{C} \%$ by weight



Figur 1: Total kloridkoncentration uttryckt som andel av cementvikten i betong tagen ur fyrhus. Fyrhusets ålder 12 år. Exempel ur (Bergström, Gram, & Kuoppala, 1984). Med beräkningar enligt Appendix, kan koncentrationen klorid per cementvikt räknas om till en *fiktiv* koncentration i porvätskan genom att y-axelns värden multipliceras med 2,9. Den högsta koncentrationen vid nivån $\pm 0\text{m}$ är således $2,9 \times 1,4 = 4$ vikts% av porvätskan (vid djupet 10 mm under betongytan). För omgivande hav angav författarna att kloridkoncentrationen är 0,1-0,2%. Beräkningen visar således att mängden klorider i betongen är väsentligt högre än vad som hade förväntats om porsystemet helt enkelt hade innehållit havsvatten. (Denna beräkning förbiser det faktum att en del av kloriderna är bundna till cementpastafasen.)

De yttre delarna av betongen har alltså en väsentligt högre salthalt än omgivande hav. Detta förklarar författarna med en ständigt upprepad uppsugning och avdunstning vilket leder till anrikning av salt i porsystemet. (Det går dock inte att avgöra om detta är orsaken till den förhöjda mängden klorid om man inte på något vis kan separera de bundna kloriderna från den totala mängden klorider.) Även vid djupet 50 mm är salthalten högre än i omgivande vatten. (Författarna anger att denna betong har ett i efterhand beräknat vct ≈ 0.49 , cementhalt 440 kg/m^3 och en tryckhållfasthet av 59 MPa.)

Även väderstreckets inverkan på kloridhalterna studerades genom att prover togs ut dels i riktning VNV, dels i riktning SO. Antalet prover är dock för lågt och resultaten alltför spridda för att något samband skall kunna fastställas.

Utöver kloridkoncentrationen i betongen bestämdes även densitet, porositet och cementsinnehåll. För den aktuella fyren bedömdes vct - genom beräkning - till 0.49. Porositetens medelvärde bestämdes till 15,1%.

Författarna noterar särskilt att SEM-EDAX och kemisk analys gav ungefär samma resultat. Man anger att analysen med SEM-EDAX är enklare att utföra och att ingen av metoderna skiljer på fri och bunden klorid.

2.2.3 Johansson, Rombén, & Åberg (1984): Ölandsbron

Undersökning av skador på Ölandsbron, (Johansson, Rombén, & Åberg, 1984) Rapporten (Johansson, Rombén, & Åberg, 1984) redovisar resultaten av CBIs undersökning av Ölandsbron som gjordes på beställning av Vägverket omkring 1983.

Flera olika betongkvaliteter var föreskrivna beroende på vilken del av bron som avsågs. I lågdelarna – som uppvisar de kraftigaste skadorna – har cementhalten varit omkring 270 kg/m³ och vct cirka 0,60.

Först konstateras att omfattande korrosionsangrepp hade inträffat.

Vissa pelare har gjutits med betong där bräckt vatten från Kalmarsund användes som blandningsvatten. Vattnet i Kalmarsund har en kloridhalt – enligt mätningar i det refererade projektet – på 3,2 – 5,2 g Cl/l. Författarna konstaterar att om sådant vatten används till blandning av betong med vct 0,6 ger det en förväntad kloridhalt i betongen på ca 0,2-0,3 % av cementvikten. Detta stämmer väl med de analyser som gjordes; Prover för bestämning av kloridhalter togs från ungefär var femte pelare, totalt ca 200 prov eller 600 analyser. I genomsnitt uppgår kloridkoncentrationen (uttryckt som andel vattenlöslig klorid av cementvikten) i de yttersta 10 mm av pelartopparna till 0,27% av cementvikten. (För vissa pelare på Ölandssidan är värdena dock väsentligt högre och med kraftig spridning.)

I havsbottenbaserade pelare avtar kloridhalten med höjden; den är högst, ca 2-3% Cl/C, i prover tagna under havsytan och sjunker sedan till omkring 0,5% vid 5 m höjd. Att koncentrationen är så mycket högre än förväntat i betongen förklarar författarna med att havsvattnet sugas in kapillärt och transporteras uppåt och inåt i betongen för att sedan avdunsta, varvid salterna anrikas i porsystemet. Man hänvisar till (Weigler & Segmüller, 1973) som har studerat detta. Författarna refererar även till (Gjörv, 1968) och (Makita, Mori, & Katawaki, 1980) enligt vilka man menar att det är väl känt att armeringskorrosion är lokaliserat till området över högvattennivån. Under vattennivån skulle syretillgången vara alltför låg; Gjörv, som undersökte hamnanläggningar i Norge, hittade inga korrosionsskador under lågvattennivån eller i tidvattenzonen. Författarna hävdar att orsaken till skadorna hänger samman med betongens kapillärsugningsförmåga och därmed med dess cementhalt och vct.

Rapporten redovisar inget samband mellan korrosionsangreppens grad och uppmätta kloridhalter, dvs någon antydning till tröskelvärde går inte att urskilja.

Mätningarna på landbaserade pelare gjutna med färskvatten som blandningsvatten visar på låga halter av klorider, vilket författarna menar visar att klorider inte har tillsatts vid blandandet.

Författarna ger en kortfattad översyn av problematiken kring mätning av kloridkoncentrationer och cementhalter i betongprov.

I rapporten redovisas också en kontroll av analystekniken (rapportens Bilaga 4.5.6.1): Syftet var dels att kontrollera hur stort prov som behövs för att det skall vara representativt, dels hur kloridhalten skall bestämmas analytiskt då ballasten innehåller kalksten. Det konstateras att med "måttliga krav på noggrannhet i klorid/cementförhållandet räcker det att ta ut 3-g prover för analys".

2.2.4 Magnusson, 1985: Ölandsbron, komplettering

Ölandsbron, kompletterande undersökningar, (Magnusson, 1985)

Rapporten (Magnusson, 1985) är en fortsättning på CBI R8427 (Johansson, Rombén, & Åberg, 1984) och redovisar värden på kloridhalter och karbonatiseringsdjup från 23 pelare längs bron. Vid varje pelare togs prover på flera olika nivåer över havsytan och på flera olika djup i betongen; från någon centimeter till 5-6 cm djup. På höga höjder över havsvattenytan och på de största mätdjupen, dvs där kloridhalten inte förväntas vara påverkad av inträngning under brons brukstid, mättes kloridhalten till ca $(0,2 \pm 0,05)\%$ av cementvikten till följd av att havsvatten hade använts till betongblandningen. Detta är således ett rimligt bakgrundsvärde orsakat av själva blandningsförfarandet. (I vissa likartade pelare hade färskvatten använts och i dessa är kloridhalterna mätta till ca $0,02-0,03\%$).

I rapporten redovisas inga mätvärden från prover tagna vid havsytans nivå ur pelare som gjutits med färskvatten.

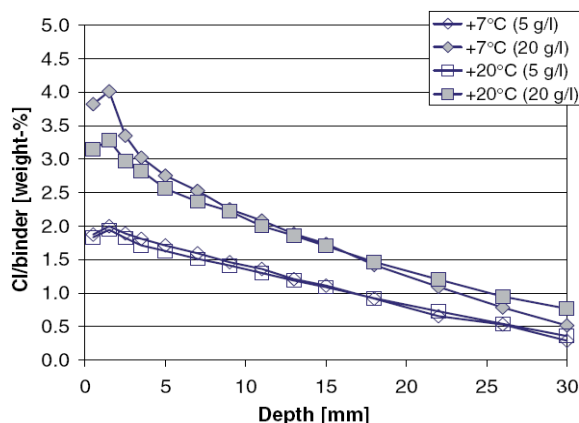
2.2.5 Lindvall, 2007: Fält- och laboratorieexponeringar

Chloride ingress data from field and laboratory exposure – Influence of salinity and temperature, (Lindvall, 2007)

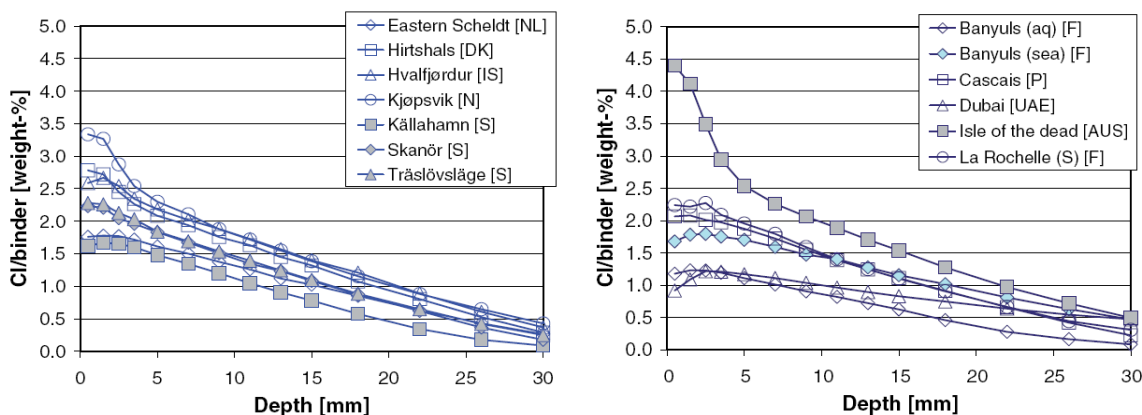
Lindvall placerade ut prover av en och samma betong ($v_{ct} = 0,40$, $C = 450 \text{ kg/m}^3$) på 12 olika platser från Island till Tasmanien. Av dessa 12 fanns ett i Östersjön (Källhamn, Öland), ett i Skanör och ett i Träslövsläge (strax söder om Varberg). I Källhamn och Skanör anger Lindvall att totala salthalten ("Annual Mean Salinity") i havet är ca 3,5 respektive ca 5 g/l och Träslövsläge ca 10 g/l, medan övriga exponeringsplatser håller ca 20 g/l. (denna sista siffra avser alltså normalt havsvatten, dvs vatten där man förväntar ca 35 g/l. Lindvalls angivelse 20 g/l är därför orimligt låg. Sannolikt avser Lindvall istället halten klorider i vattnet, jfr beräkningar ovan. De saltlösningar som användes i labförsöken hade sådana koncentrationer att detta verkar troligt.) Lindvall gjorde även parallella försök i laboriemiljö. Totala exponeringstiden (både i fält och i laboratorium) var cirka ett år.

Proverna undersöktes med avseende på syralösigt kloridinhåll och mätning gjordes genom potentiometrisk titrering.

Resultaten visas i Figur 2 och Figur 3. Som framgår av figurerna trängde kloridjonerna in mer än 30 mm i samtliga fall under det år exponeringen pågick. Lindvall noterar att resultaten visar att salthalten i omgivande lösning har större betydelse för kloridinträngningen vid laborieförsök än vid



Figur 2: Kloridprofiler mätta i laboratorium, medelvärden för 5 provkroppar (Lindvall, 2007). Proverna exponerade i lösningar med 5 respektive 20 g Cl⁻/l vatten.) Försökstid: ca 1 år. Betong vct 0.40.



Figur 3: Kloridprofiler mätta i prover exponerade under vattenytan i havsmiljö, medelvärden. Vänster: Kalla hav (havsvattnets årsmedeltemperatur <14°), Höger: Varma hav. Kloridhalt ca 20 g/l för alla utom Källahamn, Skanör och Träslövsläge där halterna istället var ca 3.5, 5 och 10 g/l. Betong vct 0.40. Försökstid: ca 1 år.

exponering i verklig havsmiljö. (Man ser dock att inträngningsdjupen är bra precis desamma.)

När det gäller inverkan av temperaturen menar Lindvall att i fält spelade temperaturen en tydlig roll medan den hade endast marginell betydelse i laboratoriet. (Även här kan man dock se att inträngningsdjupen är bra precis desamma, oavsett temperatur.)

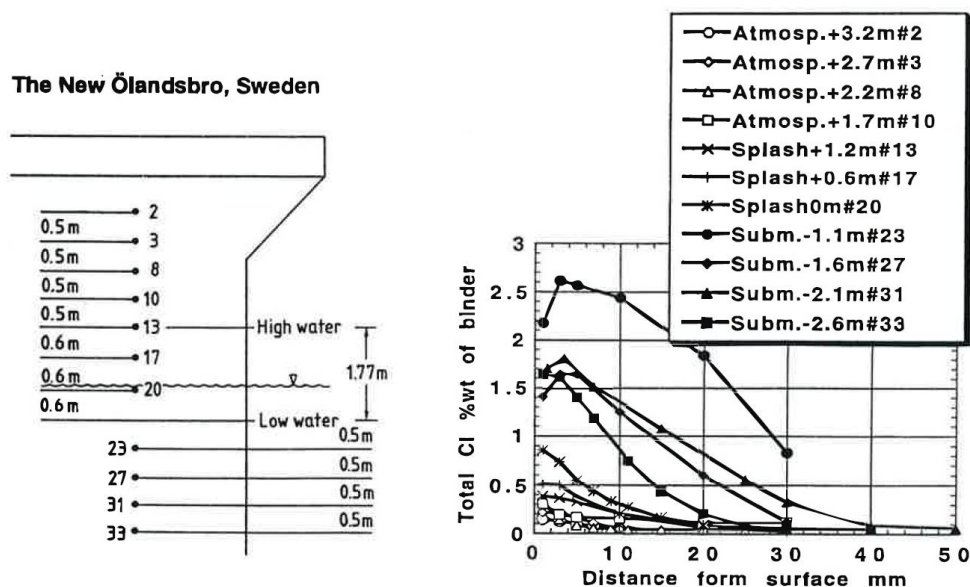
Lindvall anger att pH-värdet i saltlösningen kan ha betydelse för hur klorider binds till betongen och att detta kan vara förklaringen till olikheterna i fält- respektive laboratorieförsök, eftersom pH-värdet i experimentlösningen i laboratorium påverkas "direkt" av provkroppen, medan det i havet förblir konstant vid nivån ca 7-8. (Lindvall har inte redovisat vilket klorid:cement-förhållande som hade kunnat förväntas i provernas ytskikt om porlösningen

hade fått samma saltinnehåll som den lösning provet exponerades i. En enkel beräkning – så som beskrivs i Appendix – visar dock att kloridhalten i proverna från Källhamn, omräknat till koncentration kloridjoner i porlösningen, är mycket högre än i havet. Orsaken till detta torde vara den bindning av klorider som sker inne i materialet.

2.2.6 Tang, L, 1993: Ölandsbron, reparerade delar

Tang (Tang, 1993) (indirekt referens via (Sandberg, 1998)) redovisar mätningar av kloridkoncentrationer i 4 år gamla prover av betong från den reparerade ("nya") Ölandsbron, Figur 4. Prover togs ut på flera olika nivåer, både över och under vattenytan. Betongen hade $v_{bt} < 0,40$. Som väntat är kloridinnehållet i betongen under vattenytans nivå betydligt högre än högre upp i konstruktionen. Det är däremot inte helt väntat att kloridinnehållet i betongen under vattenytan *avtar* med ökande vattendjup (både med avseende på absolut koncentration och på inträngningsdjup). Det är också intressant att notera att profilen är ganska typiskt formad som en diffusionsprofil på djupet 2.6 m under vattenytan medan den blir mer utdragen och slutligen konvex ju närmare vattenytan mätningen görs. Om denna formförändring inte beror på mätfel, så tyder den på att transporten av klorider inte har varit en ren diffusionsprocess för de profiler som mättes på djupet 1-2 m.

Observera: Denna bropelare var försedd med katodiskt korrosionsskydd av armeringen. Det är okänt om och i så fall hur detta har påverkat kloridinträngningen. Över vattenytan sitter anoderna inne i betongen. Nedanför vattenytan sitter anoderna utanför betongen.



Figur 4: Kloridprofiler mätta i den "nya Ölandsbron". Exponeringstid 4 år, betong $v_{bt} < 0,4$. (Tang, 1993)

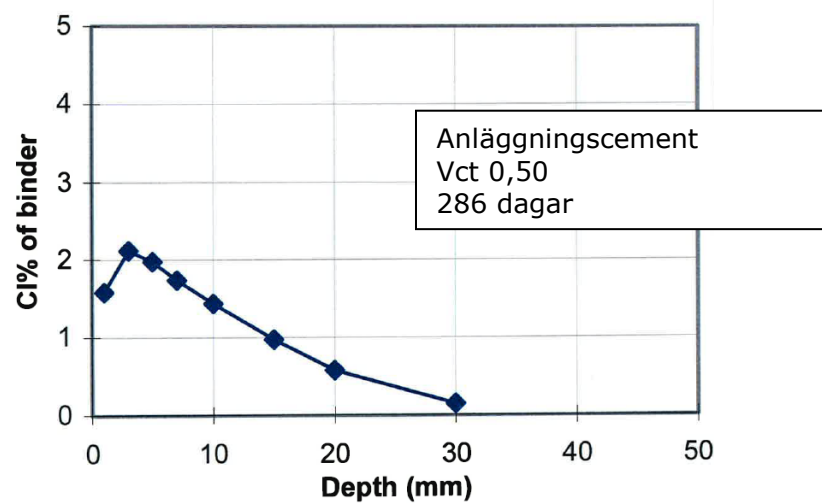
3 Kloridhalter i betong i havsvatten

Som framgått ovan är det svårt att hitta data avseende kloridmängder i betong som stått i bräckt vatten. Det kan därför vara intressant att som alternativ studera vilka kloridmängder som kan mätas i betong som har exponerats för havsvatten med full saltkoncentration. Omfattande mängder data finns tillgängliga från försöksstationen i Träslövsläge, strax söder om Varberg (Tang L. , 2003). Några av dessa resultat redovisas i Figur 5-Figur 8. Figurerna visar resultat för betonger med vct 0,5. Figur 5 och 6 avser betong av Anläggningscement och som exponerats i knappt ett respektive fem år. Figur 7-8 avser betong av Slitecement som exponerats 1 respektive 10 år.

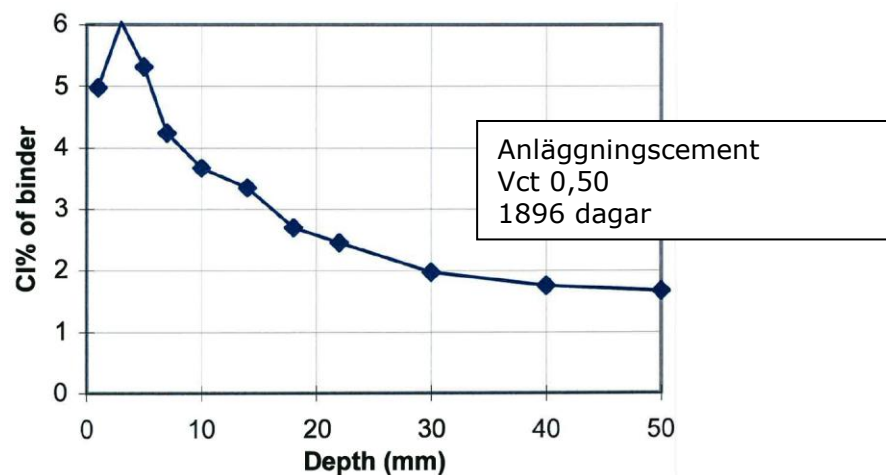
Av figur 1 ovan framgår att kloridhalten i betong med vct 0,49 som stått i bräckt hav med kloridhalten ca 0,1-0,2% under 12 år är ca 1,4 viktsprocent av cementvikten på djupet 10 mm (bestämt genom upplösning av betongprov i syra). Med beräkningar enligt Appendix motsvarar 1,4 viktsprocent en (fiktiv) koncentration i porvätskan på 4 viktsprocent. Denna fiktiva koncentration är alltså $4/0,2 = 20$ ggr koncentrationen i omgivande bräckt hav. Av Figur 6, vilken visar resultat från Träslövsläge där kloridhalten i havet är ca 2%, framgår att kloridhalten på djupet ca 5 mm är ca 4% av cementvikten för betong av Slitecement efter 10 år. Omräkning enligt Appendix visar att detta motsvarar en fiktiv koncentration av 11,6%, dvs en koncentration som är knappt 6 ggr högre än i havet, dvs betydligt lägre än i det förra fallet. Detta förhållande stämmer kvalitativt överens med vad som kan förväntas utifrån de bindingsisotermer som har presenterats av (Tang & Nilsson, 1993), se Figur 11.

Denna jämförelse tyder på att mängden klorid i betong som stått i bräckt vatten är betydligt högre i förhållande till havets kloridhalt än om betongen hade stått i havsvatten med "full" kloridkoncentration. Det finns dock flera olikheter mellan de båda rapporterade studierna vilka gör det svårt att egentligen göra denna jämförelse.

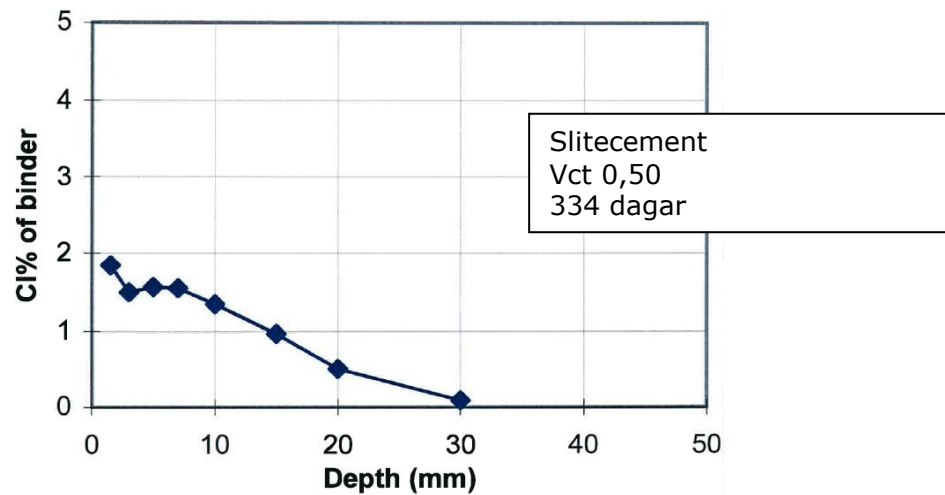
Enligt Tangs sammanställning har betongen med Anläggningscement (vct 0,50) högre kloridkoncentration än motsvarande betong med Slitecement när man undersöker materialet nära materialytan, se Figur 6 och Figur 8. På större djup (>40 mm) ser man dock att betongen med Slitecement har högre kloridkoncentration. I betongen av Anläggningscement är alltså kloriderna fördelade med en brantare koncentrationsprofil in i betongen och med en högre koncentration nära ytan än i betong av Slite-cement. Detta är precis vad som kan förväntas med tanke på att Anläggningscementet förväntas binda klorider i större utsträckning än vad Slitecementet gör. (Det finns dock många faktorer som gör det svårt att egentligen jämföra dessa två försök, t.ex. exponeringstiden.)



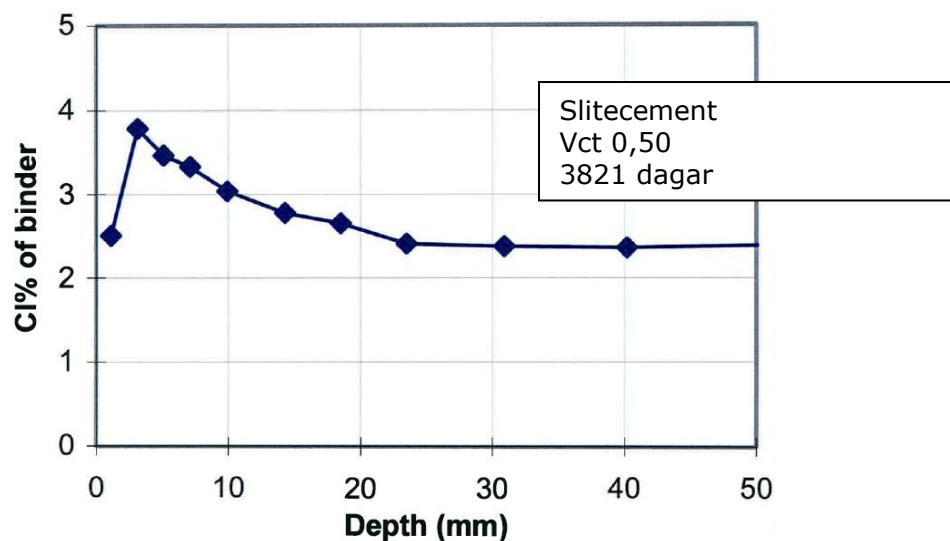
Figur 5: Kloridkoncentration i betong vct 0,50, Anläggningscement, exponerad 286 dygn under havsytan i Träslövsläge på Västkusten (Tang, 2003), s 13. Enligt beskrivningen i Appendix i denna rapport och under antagande av $\alpha=0,8$ och vattenmättnadsgrad 1,0 i pastans porer kan en fiktiv koncentration av klorider i porlösningen beräknas genom att multiplicera värden på y-axeln med 2,9 (dvs under det felaktiga antagandet att all uppmätt klorid föreligger i löst form i porlösningen). Högsta koncentrationen i denna profil blir då ca 6 viktsprocent Cl^- i porlösningen, vilket kan jämföras med koncentrationen i havsvattnet som är ca 2 viktsprocent.



Figur 6: Betong vct 0,50, Anläggningscement, exponerad 1896 dagar (5år 2mån) nedsänkt under vattenytan. (Tang L. , 2003), s 152.



Figur 7: Kloridkoncentration i betong vct 0,50, Slitecement, exponerad 334 dygn under havsvattennivån i Träslövsläge (Västskusten) [(Tang, 2003)], s 201.



Figur 8: Kloridkoncentration i betong vct 0,50, Slitecement, exponerad 3821 dygn under havsvattennivån i Träslövsläge (Västskusten) [(Tang, 2003)], s 201. Enligt beskrivningen i Appendix och under antagande av $\alpha=0,8$ och vattenmättnadsgrad 1,0 i pastans porer kan en fiktiv koncentration av klorider i porlösningen beräknas genom att multiplicera värden på y-axeln med 2,9 (dvs under det egentligen felaktiga antagandet att all uppmätt klorid föreligger i löst form i porlösningen). Högsta koncentrationen i denna profil blir då ca 11 viktsprocent Cl i porlösningen, vilket kan jämföras med koncentrationen i havsvattnet som är ca 2 viktsprocent.

4 Anrikning av klorider i betong

Genom kapillär uppsugning följt av avdunstning bör det vara möjligt att det i någon zon i betongen uppstår en anrikning av klorider i betong som står i salthaltigt vatten, dvs det skulle finnas en zon i vilken det finns större total mängd klorider än i den del av betongen som står under medelvattennivån. Detta skulle t.ex. kunna inträffa i en tunnelvägg som skiljer saltvatten från luft. Dessa klorider skulle kunna föreligga i form av fria joner i lösning eller i form av klorider bundna i salter, fysikaliskt eller kemiskt adsorberade till betongmaterialen etc.

Var denna anrikning skulle kunna ske är beroende av på vilket sätt betongkonstruktionen utsätts för havsvatten:

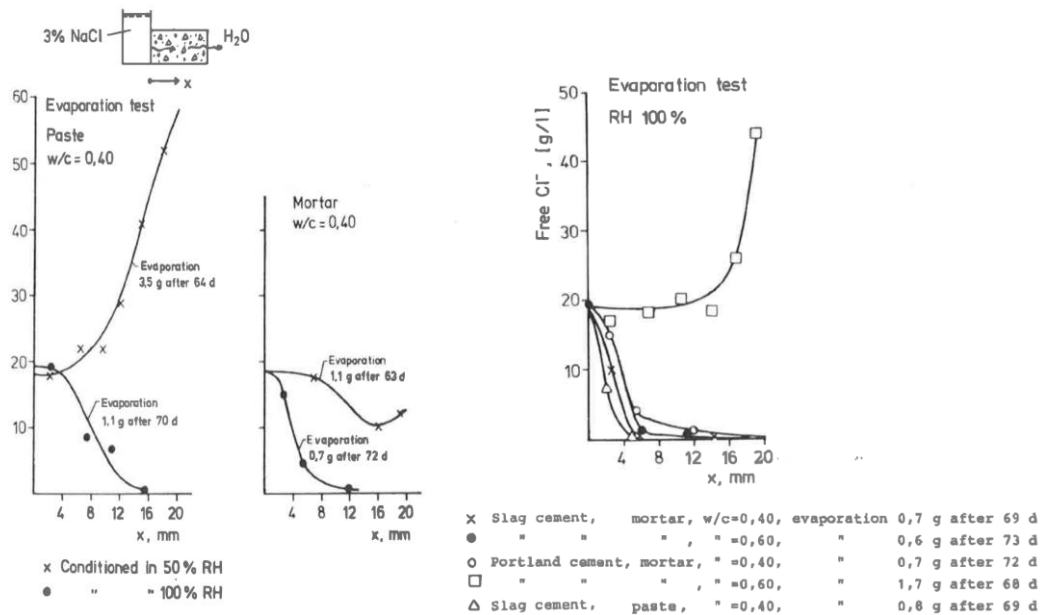
För t.ex. en pelare stående i havsvatten bör anrikningszonen finnas strax ovanför vattennivån och anrikningen kan förväntas finnas där det kapillärt uppsugna vattnet avdunstar och transporteras vidare i form av vattenånga.

För en konstruktion omgiven av havsvatten på ena sidan och luft på den andra (t.ex. en tunnelvägg) bör anrikningszonen finnas i en zon på ett visst djup från avdunstningsytan. (Djupet avgörs av betongens permeabilitet för transport av vatten respektive ånga.)

Det finns endast ett litet fåtal studier av anrikning rapporterade i litteraturen:

Tuutti (Tuutti, 1982) gjorde försök med 19,5 mm tjocka prover som utsattes för en NaCl-lösning på ena sidan och luft på den andra, se Figur 9. Resultaten visar att i material med tillräckligt hög permeabilitet (för vattenflöde) sker en anrikning av klorider inne i provet på ett sätt som gör att kloridkoncentrationsprofilen får ett helt annat utseende än vid ordinär diffusion.

Även om det förekommer få rapporterade undersökningar av kloridanrikning till följd av avdunstning så är det väl känt från fältstudier (icke-offentliga uppdragsrapporter) att sådan anrikning förekommer.



Figur 9: Exempel på hur kloridprofiler kan se ut genom ett materialprov som utsatts för kloridlösning på ena sidan och luft på den andra sidan. Fukttransporten fram till avdunstningszonen (på högra sidan i figuren) medför kraftigt ökad kloridjonkoncentration i betong med tillräckligt hög permeabilitet för vattenflöde. Försökstid ca 70 dagar.

Francy redovisar försök där prover av cementbruk har exponerats för NaCl-lösning (20 g Cl⁻/l) på ena sidan och luft med RF 9% på andra sidan. Resultaten framgår av Figur 10. (Francy, 1998).

Resultaten visar tydligt att det kan ske en anrikning av klorid inom en begränsad zon av materialet om/när det finns möjlighet att driva en fukttransport genom materialet som någonstans övergår från transport i vätskefas till transport i ångfas. I den nedersta grafen i Figur 10 visas resultat avseende ett betongmaterial som modifierats med tillsats av 5% silikastoff. I denna figur saknas tydlig anrikningszon. Francy förklarar detta med att detta bruk är så tätt (pga lågt vbt) att transporten i vätskefas är för liten för att medge någon ansamling av klorider.

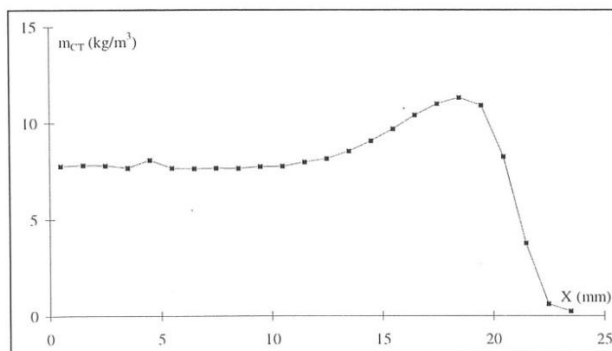


Figure VI-21 : Profil de chlore total en wick action à 1 an pour le mortier M1-N.

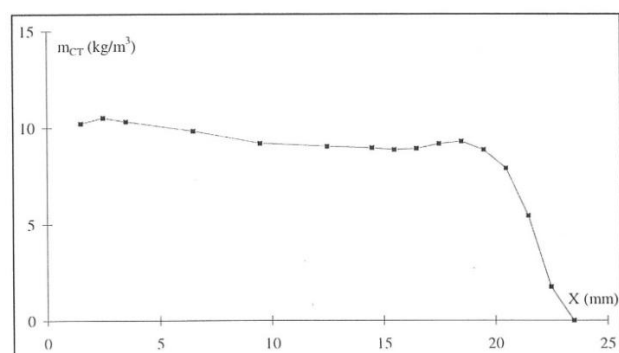


Figure VI-22 : Profil de chlore total en wick action à 1 an pour le mortier M2-N.

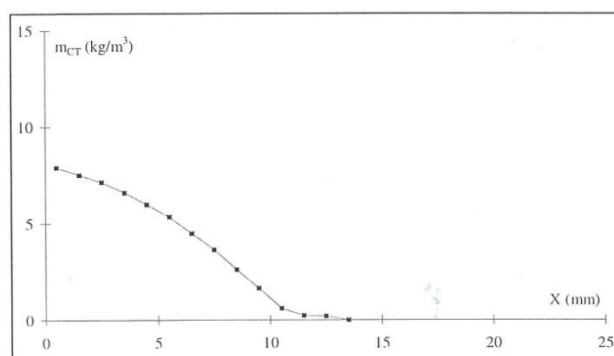


Figure VI-23 : Profil de chlore total en wick action à 1 an pour le mortier M2.

Figur 10: Kloridprofiler i prover av cementbruk exponerade för saltlösning (20 g Cl⁻/l) på vänster sida och luft med RF 9% på höger sida. Överst vct 0,50 (öppen porositet 12%, hög C₃A), mitten vct 0,50 (öppen porositet 13%, låg C₃A), nederst vct 0,526 (öppen porositet 12%, låg C₃A) + 9% silika så att vbt=0,44 (380 kg C, 35 kg Si, 200 kg vatten). Exponeringstid 1 år.

4.1 Kloridbindning i cementbundna material

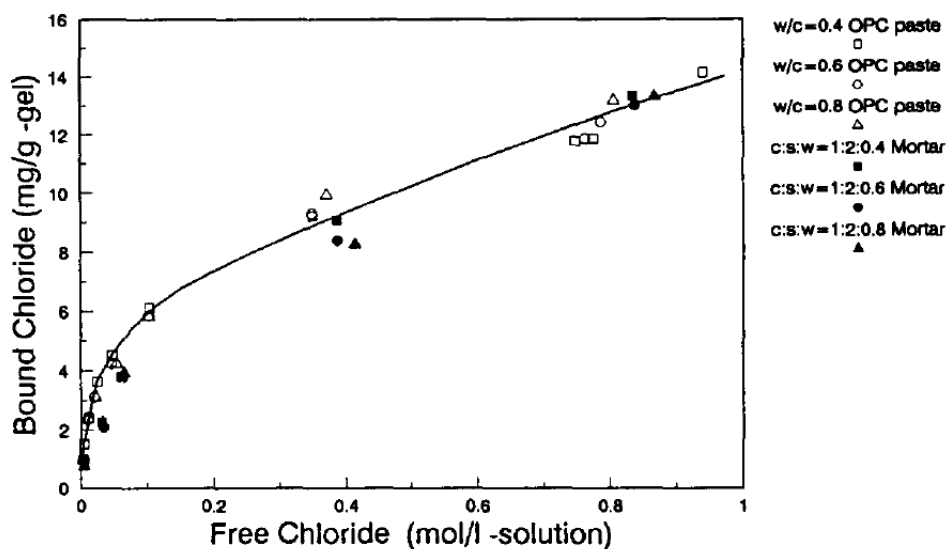
När kloridjoner transporteras in i mikrostrukturen i ett cementbundet material kommer en del av jonerna att "bindas" till matrismaterialet. Denna bindning

kan vara både fysikalisk och kemisk. Till exempel bildas Friedels salt genom att kloridjoner ersätter sulfatjoner i klinkermineralet C_3A . Ju högre C_3A -halt ett cement har, desto högre förmåga förväntas det ha att binda klorider.

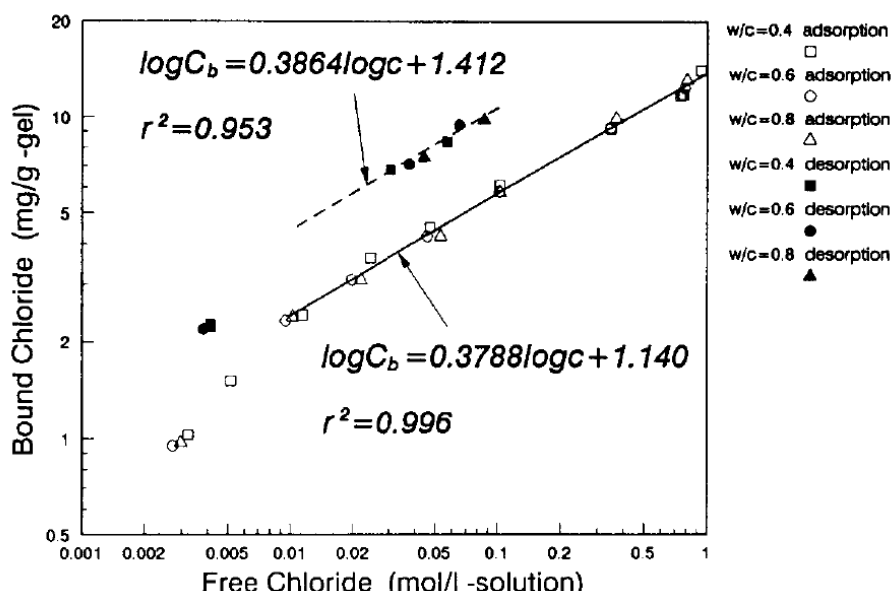
Tang och Nilsson studerade kloridbindningen (Tang & Nilsson, 1993). Författarna refererade till Page och Vennesland som man angav hade rapporterat att mellan 40 och 60% av det totala kloridinnehållet i cementpasta är bundet till materialytorna. Man refererade även till Tritthart (Tritthart, 1989) respektive Tuutti (Tuutti, 1982) som hade funnit att mängden bunden klorid är oberoende av vct men däremot beroende av mängden cement.

Tang och Nilsson fann att mängden bunden klorid i betongen kunde beskrivas som funktion av mängden fri klorid i porvätskan med hjälp av isotermer av typ Langmuir eller Freundlich under förutsättning att mängden bunden klorid relaterades till mängden cementgel i betongprovet. Man fann att Langmuir-isotermen fungerade bäst vid låga koncentrationer av klorider ($<0,05$ mol/l), och att Freundlich-isotermen lämpade sig bäst vid höga halter klorider ($>0,01$ mol/l).

Grundförutsättningen för försöket var att man antog att koncentrationen klorid i porlösningen blir lika med koncentrationen i exponeringslösningen sedan jämvikt uppnåtts.



Figur 11: Kloridbindningsisoterm enligt Tang och Nilsson [(Tang & Nilsson, 1993)]



Figur 12: Bunden mängd kloridjoner som funktion av fri kloridjon-koncentration, uttryckt som Freundlich-isoterm [(Tang & Nilsson, 1993)]. Övre kurvan avser desorption, den undre adsorption. Författarna anger att sambanden gäller vid en kloridkoncentration $[Cl^-] > 0,01$ mol/liter. (0,01 mol Cl^- /l motsvarar 0,035 viktprocent.)

Om man, liksom Tang och Nilsson, utgår från att koncentrationen klorider i porlösningen vid jämvikt är lika hög som i den yttre vätskan, kan man utifrån sambanden i Figur 12 beräkna mängden bunden klorid och därmed även det totala kloridinnehållet i ett materialprov som exponerats i kloridhaltigt vatten. Förutsättningen för beräkningen är att man känner till betongens sammansättning och hydratationsgrad.

Exempel: I oceanerna är kloridhalten 2% (20 kg/m³) vilket motsvarar 0,56 mol/l. Enligt Figur 12 skulle betong då innehålla ca 11 mg klorid per gram cementgel. Vikten cementgel beräknas som $C \times (1 + 0,25\alpha)$. Innehållet av bunden klorid är då alltså $11 \times C \times (1 + 0,25\alpha)$ mg. Vid $\alpha = 0,85$ ger detta 13,3 g klorid per kg cement (ursprunglig cement i betongblandningen). Enligt Appendix ger detta samtidigt en porvolym av 0,34 l per kg cement vid vct=0,50. Denna porvolym kommer vid full vattenmättnad att innehålla $0,34 \times 20 \text{ g/l} = 6,8$ g klorider. Totala kloridinnehållet blir alltså $13,3 + 6,8 = 20$ g (per kg ursprunglig cementvikt). I detta exempel är mängden bunden klorid ungefär dubbelt så stor som mängden fri (löst) klorid.

Om Tangs och Nilssons antagande att koncentrationen lösta (fria) klorider i porlösningen är lika hög som koncentrationen i den yttre lösningen är riktigt innebär det att mängden fria klorider i betong som ständigt står nedsänkt i vatten kan avgöras direkt ur vattnets kloridhalt. Övriga klorider som finns i en sådan betong är då alltså bundna och anses därmed inte påverka villkoren för korrosionsprocessen. Variationer i betongens fukttinnehåll kan dock orsaka tillfälliga variationer i både mängden bunden klorid och mängden fri klorid i porerna.

Senare studier, utförda av samma författare, har dock visat att även pH-värdet i betongen har stor betydelse för hur stor mängd klorider som binds till materialytan: Ju lägre pH, desto större mängd adsorberade klorider. Detta gör det svårt att beräkna mängden bundna klorider i en fältextponerad betong.

5 Tröskelvärden för kloridinitierad korrosion på stål i betong

5.1 Allmänt om begreppet tröskelvärde

5.1.1 Tröskelvärdets betydelse

Med tröskelvärde avses den kloridjonkoncentration i betongen vid vilken korrosion startar. Tröskelvärdet för kloridinitierad korrosion har avgörande betydelse vid en beräkning av tiden fram till att korrosion startar; tröskelvärdet kommer in som kriterium vid beräkning av den tid det tar för kloridjoner från en yttre källa (t.ex. havsvatten) att tränga in till armeringen och till att överskrida den kritiska nivån för initiering. Man kan t.ex. visa (Fagerlund, 2009) att variationer i tröskelvärdet har större betydelse än en lika stor relativ förändring av diffusionskoefficienten:

Vid 1-dimensionell kloridinträngning genom diffusion i en halvoändlig skiva kan kloridkoncentrationen C på djupet x vid tiden t principiellt beräknas enligt¹:

$$\frac{C(x,t)}{C_s} = \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{\sqrt{4D_{Cl} \cdot t}} \right\} \quad (1)$$

där

C_s = koncentrationen av kloridjoner vid materialytan (förutsätts vara konstant över tiden)

D_{Cl} =(effektiv) diffusionskoefficient för kloridjoner i materialets porsystem

x = avsett inträngningsdjup i beräkningen (t.ex. betongens täcksikt)

Antag att täcksiktet är 75 mm och att avsedd tid till initiering är 100 år. Med ett tröskelvärde motsvarande 1/10 av ytkoncentrationen blir den tillåtna diffusionskoefficienten $D_{Cl} = 0,33 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Om tröskelvärdet istället är 1/5 av ytkoncentrationen (dvs tillåten $C(x,t)$ ökas med 100%) blir den tillåtna diffusionskoefficienten $0,545 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, dvs den ökar med 65%. (Till följd av utseendet på erfc är dessa förhållanden dock inte konstanta utan varierar med absoluta nivån på de olika parametrarna.)

¹ Detta är en kraftig förenklad framställning, som bland annat förutsätter att varken material- eller klimatparametrar förändras under den tid beräkningen avser, vilket inte är rimligt.

5.1.2 Tröskelvärdets definition – svårigheter

Någon egentlig definition av begreppet "*tröskelvärde för kloridkoncentration vid kloridinitierad korrosion på stål i betong*" finns inte. Oftast avses den kloridjonkoncentration i betongen vid vilken korrosion startar. Inte heller detta är dock enkelt att definiera dels eftersom själva starten kan vara svår att urskilja, dels eftersom korrosion ibland kan starta för att något senare återigen avstanna.

Detekteringen av korrosion och då med särskilt fokus på korrosionsstarten görs på olika sätt av olika personer. Vissa mäter förändringar i stålets potential, andra mäter korrosionsström och återigen andra studerar okulärt vad som har hänt med det ingjutna stålet efter en tids försök.

Typ av tröskelvärde: I litteraturen anges tröskelvärdet på flera olika sätt; Ibland avses totala mängden klorider i materialet, ibland endast de kloridjoner som är fritt rörliga i porlösningen och ibland de som kan lösas ut med enbart vatten som lösningsmedel. Därefter sätter man mängden kloridjoner i relation till antingen total betongvikt, eller till betongprovets cementvikt eller så bildar man en kvot av kloridjonkoncentrationen och hydroxidjonkoncentrationen i porlösningen. Således är det vanligt att kloridtröskelvärdet (Chloride Threshold Value, CTL) anges på något av följande sätt:

$$CTL_{tot} = \frac{m_{Cl,tot}}{m_{conc}} \quad [\%] \quad (2)$$

$$CTL_{free} = \frac{m_{Cl,free}}{m_{conc}} \quad [\%] \quad (3)$$

$$CTL_{tot,C} = \frac{m_{Cl,tot}}{C} \quad [\%] \quad (4)$$

$$CTL_{free,C} = \frac{m_{Cl,free}}{C} \quad [\%] \quad (5)$$

$$CTL_{\frac{Cl}{OH}} = \frac{[Cl^-]_{free}}{[OH^-]} \quad [\%] \quad (6)$$

$$CTL_{\frac{Cl}{l}} = \frac{n_{Cl-free}}{V_{sol}} \quad [M] \quad (7)$$

där V_{sol} avser volym porlösning, m avser massa, n avser antal mol och indici har följande betydelse; *conc* avser betong, *free* avser fria klorider (varken kemiskt eller fysikaliskt bundna till matrismaterialet) och *tot* avser samtliga klorider i materialet (dvs inklusive kloridjoner som är kemiskt eller fysikaliskt bundna till matrismaterialet).

Av dessa kan det sista sättet förväntas vara det som har störst möjligheter att ge ett tillförlitligt kritiskt tröskelvärde eftersom hydroxidjonerna har en

avgörande betydelse för vilken mängd kloridjoner som krävs för att bryta stålets passivering (Mayne, Menter, & Pryor, 1950), (Hausmann, 1967), (Pourbaix, 1970). I sin litteratursammanställning menar (Glass & Buenfeld, 1997) dock att det på grundval av rapporterade värden inte går att urskilja att relationen Cl/OH skulle vara bättre än den totala mängden klorid i förhållande till cementvikten.

Enligt (Ann & Song, 2007) har Glass, Buenfeld och Reddy föreslagit att det kritiska, totala kloridinnehållet istället skall anges i förhållande till materialets förmåga att buffra syra (acid neutralisation capacity). Man får då uttrycket

$$CTL_{\frac{Cl}{H}} = \frac{[Cl^-]_{tot}}{[H^+]} \quad [\%] \quad (8)$$

Detta uttryck skulle enligt Ann vara bättre på så sätt att det tar hänsyn till alla de komponenter i materialet som motverkar en sänkning av pH.

Om det verkligen är koncentrationen i porlösningen som har betydelse, så innebär ett angivande av koncentrationen per viktsenhet cement (något av uttrycken 4-5) att man överdriver kloridsituationen (överdriver faran) i betong med högt vct (eftersom denna har förhållandevis stor volym porlösning per mängd cement) och vice versa i betong med lågt vct. Detta skulle innebära att tröskelvärdet uttryckt enligt ekvation 4 varierar med vct.

5.1.3 Bestämning av tröskelvärden

För att redovisa kloridtröskelvärdet på något av de sätt som angavs ovan krävs att alla ingående parametrar bestäms på ett nöjaktigt sätt. I det följande redogörs för några olika metoder och en del svårigheter som uppstår.

Mätning av klorider

Klorider i betongen kan förekomma i flera olika former; fria (dvs fritt rörliga i porlösningen), fysikaliskt bundna (adsorberade på porväggarna) samt kemiskt bundna. (Beträffande de kemiskt bundna kloriderna finns det olika uppfattning om hur dessa anses kunna påverka korrosionsvillkoren.)

Kloriderna kan mätas genom titrering eller genom mätning med jonselektiv elektrod sedan de frigjorts ur betongprovet. Detta kan ske genom porpressning (varvid porlösning pressas ur materialprovet mha högt tryck), genom lakning ur krossat prov i vatten – eventuellt pådrivet genom kokning – eller genom upplösning av hela provet i syra. I det sistnämnda fallet anses även de kemiskt bundna kloriderna frigöras.

Många författare anser att det är endast de fria kloriderna som kan påverka korrosionen och att det därför är dessa klorider som skall mätas. (Glass & Buenfeld, 1997) anser dock att även de kemiskt bundna kloriderna kan påverka korrosionen eftersom de ligger som en reservoar i systemet och kan fylla på klorider i porlösningen om denna skulle urlakas (detta skulle alltså innebära att kloriderna bara är svagt bundna till grundmassan!).

Beroende på vilka klorider man anser påverkar villkoren för initiering av korrosion bör man alltså mäta kloriderna på olika sätt. Någon enhetlig syn på detta existerar ännu inte.

Mätning av $[\text{OH}^-]$

Hydroxidjonkoncentrationen i porlösningen kan bestämmas antingen genom syratitrering eller genom mätning med pH-elektrod. Enligt (Goñi & Andrade, 1990) ger pH-elektroden lägre värden på $[\text{OH}^-]$ eftersom denna mäter hydroxidjonernas aktivitet medan titrering mäter den totala mängden (dvs koncentrationen). Eftersom metoderna alltså inte (alltid) ger samma värden, bidrar även denna skillnad till att olika författare rapporterar olika tröskelvärden. Vid rapportering av mätta tröskelvärden är det således väsentligt att ange hur hydroxidjonkoncentrationen har mätts.

Vidare förutsätter båda dessa tekniker att man kan få ut en volym ostörd porlösning ur materialet. Enligt Sandberg finns inte teknik att klara detta för material med $v_{ct} < 0,45$ (Sandberg, 1998).

Detektering och mätning av korrosion

Detektering av initiering av korrosion kan göras genom att

- följa utvecklingen av stålets elektrokemiska potential över tiden,
- registrering av polarisationsström över tiden (initiering medför en plötslig ökning av polarisationsströmmen),
- polarisationsresistans,
- växelströmsimpedans,
- visuell kontroll och kontroll av massförlust

Eftersom det saknas ett entydigt definierat sätt att detektera korrosionen används ibland visuell kontroll, ibland mätning av korrosionspotential och ibland mätning av korrosionsström. I t.ex. (Goñi & Andrade, 1990) anges att korrosion växlar från försumbar till aktiv någonstans i intervallet $0,1\text{--}0,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Sandberg anger istället som lämpliga gränser $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ för fritt korroderande stål och $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ för stål under potentiostatisk kontroll (100 mV relativt MnO_2) (Sandberg, 1998). (Pettersson K. , 1996) anger att korrosion anses ha startat när korrosionsintensiteten ökar drastiskt till $>10\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Mätning av *intensiteten i pågående* korrosion kan göras genom elektrokemisk polarisation eller genom mätning av impedans (växelström), se t.ex. (Andrade, Castelo, Alonso, & González, 1984), (Ann & Song, 2007) eller genom att mäta korrosionsströmmen. Goñi och Andrade anger att vid detektering med potentiodynamiska polarisationskurvor är det i första hand scanninghastigheten som avgör vilka värden som erhålls.

Det faller utanför området för denna litteraturstudie att analysera metodernas för- och nackdelar.

5.2 Rapporterade värden

5.2.1 Hausmann, 1967

Hausmann finns ofta refererad som den tidigaste att rapportera tröskelvärde för kloridinitierad korrosion som en kvot av kloridjoner och OH-joner. Hausmann arbetade med stål nedsänkt i olika vattenlösningar och studerade inverkan på korrosionen av tillgång på kloridjoner, syre och pH-värde. Hausmann beskriver inte hur korrosionen bedömdes. Det förefaller ha varit genom visuell inspektion. Försöken pågick upp till ett par veckor.

Hausmann konstaterade att den kritiska kloridjonkoncentrationen varierade med pH-värdet och antog därför att det skulle finnas en kritisk kvot mellan kloridjoner och hydroxidjoner över vilken korrosion kunde äga rum. Hausmann förklarar detta med en enkel modell där han utgår från att en järnjon i lösningen antingen kan kollidera med OH-joner eller Cl-joner (eller olika kombinationer av dessa) och att järnjonen därvid antingen kan bilda ett passiverande skikt av Fe_2O_3 eller järnklorid i lösning. I det senare fallet skulle alltså järnet fortsätta gå i lösning, dvs korrosionen skulle fortgå. Genom sannolikhetskalkyl beräknar Hausmann att den kritiska kvoten skulle vara $([\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-])_{\text{krit}} = 0.63$ (koncentrationerna uttryckta i mol/liter). Hausmann anger det experimentellt bestämda värdet till 0.61. Hausmann poängterar också att aktiviteten hos kloridjonerna i lösning kan avvika avsevärt från kvoten av rådande koncentration och mättnadskoncentrationen. Särskilt i en verklig porlösning med alla dess komponenter kan värdet avvika avsevärt, varför han menar att slutsatser baserade på studier i konstgjorda porlösningar kan ge resultat som är missvisande för betong.

Hausmann nämner inte möjligheten att det kan bildas olika typer av korrosionsprodukter. Denna möjlighet borde rimligen påverka Hausmanns sannolikhetsberäkning och därmed även den beräknade kritiska kloridjonkoncentrationen.

Hausmann konstaterar att med full tillgång till syre (i form av luftbubblor längs stålet) är den kritiska natriumkloridjonkoncentrationen i mättad $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -lösning 0,02 molar, dvs vid 0,07 viktprocent kloridjoner. Om syre saknas blir den kritiska koncentrationen "much higher" ("...without...oxygen bubbles against the steel, the rods rarely corroded". Hausmann angav också att tillgång till eller avsaknad av syre inte påverkar den uppmätta potentialen för icke-korroderat stål i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -lösning. Detta är en slutsats som vi finner mycket förvånande, eftersom tillgången till syre normalt sett är mycket avgörande för möjligheten till korrosion.

5.2.2 Gouda, 1970

Gouda studerade det elektrokemiska beteendet hos armeringsstål nedsänkt i stillastående kalciumhydroxidlösningar. Resultaten visade att den oxidationsprocess som äger rum beror av hur oxiderad stålytan är innan försöket startas samt av tillgången på löst syre. Gouda konstaterade även att den skyddande effekten av de pH-höjande tillsatserna ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH, KOH) blev densamma vad gäller skyddet för stålet oavsett vilken katjon som användes.

Gouda anger att den högsta kloridjonkoncentration som kan accepteras utan risk för korrosion är beroende av pH och kan beräknas ur följande samband:

$$pH = n \cdot \log[Cl^-] + K \quad (9)$$

där Gouda anger $n \approx 0,83$ och K är en konstant. Uttrycket gäller – enligt Gouda – i intervallet $11.75 < pH < 13.5$. Denna ekvation bygger Gouda på de resultat som visas i Figur 13. Som framgår av figuren avses här koncentrationen NaCl (inte Cl^-) uttryckt i ppm. Det finns inte tydligt angivet huruvida

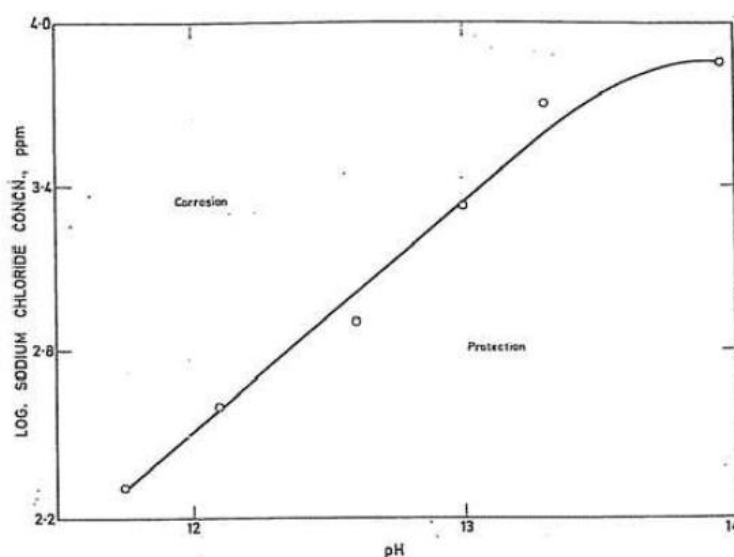


Fig. 8. pH vs. maximum concentration of sodium chloride that can be tolerated

Figur 13: Maximalt tillåten natriumkloridkoncentration i ppm utan risk för korrosion vid mätning i olika lösningar som funktion av pH-värde, (Gouda, 1970).

koncentrationen i ppm avser massor eller mol. Det förefaller dock vara mol eftersom Gouda utan ändringar ändrar ekvationen till så som i ekvation 9.

Goudas resultat visar alltså att det inte existerar ett, fixt kritiskt förhållande mellan mängden klorid och koncentrationen OH^- , utan att det kritiska förhållandet ändrar sig med pH-värdet.

Gouda rapporterar även att *med havsvatten som bas för de olika experimentlösningarna, kunde korrosion inte förhindras enbart genom att höja pH* (genom tillsats av $NaOH$, $Ca(OH)_2$ eller KOH)!

Efter Hausmann och Gouda har det utförts många fler undersökningar. Dessa har sammanfattats och rapporterats i form av större sammanställningar vid några tillfällen, bl.a. av (Glass & Buenfeld, 1997) och (Alonso, Andrade, Castellote, & Castro, 2000).

5.2.3 Glass och Buenfeld, 1997

Glass och Buenfeld gick igenom tillgänglig litteratur i syfte att försöka fastställa vilket sätt att ange kloridkoncentrationerna som ger minsta möjliga spridning i rapporterade värden. Resultatet visade att *totala halten* klorider (dvs utan hänsyn till bindning eller till hydroxidjonkoncentration) var det som bäst uppfyllde detta önskemål (dvs m_{cl}/C , dvs ekvation 4 ovan).

Den litteratur som Glass och Buenfeld gick igenom omfattade rapporter från studier i allt från simulerad porlösning via kontrollerade försök på betong i laboratorium till fältförsök. I vissa fall hade kloridmängden rapporterats endast som andel av betongvikten. I dessa fall har Glass och Buenfeld gjort ett antagande om betongsammansättning och därefter räknat om angivet

Tabell 1: Sammanställning av rapporterade kloridtröskelvärden, ur (Glass & Buenfeld, 1997).

Table 1. Chloride levels required to initiate the corrosion of steel determined in the field on reinforced concrete structures, on concrete and mortar specimens exposed laboratory and outdoor environments and in simulated pore solutions¹⁷

Total Chloride wt% cem.	Free Chloride Mole/l	[Cl ⁻]:[OH ⁻]	Exposure	Sample	Reference
0.17–1.4	0.11	0.22	Outdoors	structure	Stratful <i>et al.</i> ¹⁸
0.2–1.5			Outdoors	structure	Vassie ¹⁹
0.5–0.7			Outdoors	concrete	M. Thomas ²²
0.25–0.5			Laboratory	mortar	Elsener and Böhni ²⁶
0.3–0.7			Outdoors	structure	Henriksen ²⁰
0.32–1.9			Outdoors	concrete	Treadaway <i>et al.</i> ²³
0.4			Outdoors	concrete	Bamforth and Chapman-Andrews ²⁴
0.4			Laboratory	paste	Page <i>et al.</i> ²⁷
0.4–1.6			Laboratory	mortar	Hansson and Sorensen ²⁸
0.5–2			Laboratory	concrete	Schiessl and Raupach ¹
0.5			Outdoors	concrete	Thomas <i>et al.</i> ²⁵
0.5–1.4			Laboratory	concrete	Tuutti ²⁹
0.6			Laboratory	concrete	Locke and Siman ³⁰
1.6–2.5			Laboratory	concrete	Lambert <i>et al.</i> ³¹
1.8–2.2			Outdoors	structure	Lukas ²¹
	0.14–1.8	2.5–6	Laboratory	paste/mortar	Pettersson ¹³
		0.26–0.8	Laboratory	solution	Goni and Andrade ³²
		0.3	Laboratory	paste/solution	Diamond ³³
		0.6	Laboratory	solution	Hausmann ¹⁰
		1–40	Laboratory	mortar/solution	Yonezawa <i>et al.</i> ¹⁴

kloridvärde till kloridmängd per cementvikt. Ett sådant förfarande medför naturligtvis en hög grad av osäkerhet i slutligt värde.

Som framgår av Tabell 1 varierar CTL (uttryckt som kvoten mellan total mängd klorider och cementvikt, dvs ekvation 4) i Glass och Buenfelds rapport från 0.17 till 2.5%. Enligt Glass och Buenfeld erhålls ännu större variationsområde om CTL anges på något av de andra sätt som anges ovan (ekvation 2, 3, 5-7). Det visar sig dock att när de tillgängliga rapporterade värdena av andra typer delas upp på olika sätt att ange CTL, så blir mängden data mycket liten. Till exempel anger Glass och Buenfeld att CTL angiven

enligt ekvation 7 har rapporterats variera från 0,11 till 1,8M, men då finns endast två referenser.

Glass och Buenfeld refererar till Yonezawa som visade att tröskelvärde i formen Cl^-/OH^- kan vara mindre än 1 då det mäts i lösning, men att det kan stiga till över 40 då stålet täcks av ett tätt, cementrikt lager.

5.2.4 Alonso, Andrade och Castro, 2000

Dessa författare har undersökt vilken kloridhalt som krävs för att bryta passiveringen på stål ingjutet i cementbruk. Författarna ger en omfattande översikt av rapporterade undersökningar (se Tabell 2) och konstaterar att något enda kritiskt tröskelvärde inte går att urskilja och att det knappast heller existerar; Därtill är det beroende av alltför många parametrar. Man pekar på problemen med att vare sig "aktiv korrosion", tröskelvärde eller detekteringsmetod är definierade. I denna studie har man valt nivån $0,1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ som gräns för "aktiv korrosion".

I rapporten ingår även resultat från nya undersökningar och författarna rapporterar tröskelvärde både som totala och fria klorider (i fht cementvikt) samt som Cl^-/OH^- . Variationsområdet är minst då värdet anges som total mängd klorider i fht cementvikt. Detta överensstämmer alltså med den slutats (Glass & Buenfeld, 1997) drog tre år tidigare.

Tabell 2: Ur (Alonso, Andrade, Castellote, & Castro, 2000): Rapporterade tröskelvärden i litteratur från 1967 och framåt.

1048

C. Alonso et al. / Cement and Concrete Research 30 (2000) 1047–1055

Table 1

Critical chloride levels required to initiate the corrosion of the reinforcing steel. Literature data wc: weight of cement.

Conditions	Reference	Environment	Values or intervals			Depassivation detection method
			Free Cl (% wc)	Total Cl (% wc)	Cl/OH	
Solutions simulating the concrete	Hausmann [2]	solution			0.60	shift in corrosion potential
Solutions simulating the concrete	Gouda [3]	solution			0.35	visual inspection
Steel in alkaline solutions with chlorides	Goni and Andrade [10]	solutions			0.25–0.8	anodic polarization, shift in potentials and visual observation
Mortar suspensions	Gouda and Halaka [20]	OPC		2.42		averaged corrosion rate
		BFSC		1.21		anodic polarization
Cements with high or low alkali content	Pettersson [4,22,29]	mortars			2.5–6.0	corrosion rate
		80% RH		0.6–1.8	1.7–2.6	
		100% RH		0.5–1.7	1.7–2.6	
Brit. OPC and Sp. BFSC (Cl added as admixture)	Andrade and Page [24]	OPC			0.15–0.69	corrosion rate
		BFSC			0.12–0.44	
Three OPC mortar (external chloride)	Hansson and Sorensen [27]	100% RH		0.6–1.4		increase in current density
Concrete slabs stored in 10% Cl seawater	Pettersson [4,22,29]	50% RH				potentiostatic test
Concrete exposed to external chloride contamination	Lambert et al. [18]	concrete			1.8–2.9	corrosion rate
Concrete with added Cl	Gouda and Halaka [20]	OPC		3.04		corrosion rate
		BFSC		1.01		anodic polarization
No pre-cleaning the bars	Gouda and Halaka [20]	OPC		0.60		anodic polarization
Cl added as admixture	Kayyali and Haque [21]	concrete				assuming a threshold Cl/OH value of 0.6, calculation of free chlorides
Medium strength concrete		MS	1.15			
High strength concrete		HS	0.85			
High strength concrete + supplement		HSS	0.80			
High strength concrete + supplement + fly ash		HSSFA	0.45			
Cement with different C3A content	Hussain et al. [14]	concretes				assuming a threshold Cl/OH value of 0.3
C3A content = 2.43%			0.14	0.35		
C3A content = 7.59%			0.17	0.62		
C3A content = 14.00%			0.22	1.00		
Concrete with admixed Cl and externally exposed to Cl	Schiessl and Breit [23]	OPC		0.5–1		macrocells currents
		BFSC		1–1.5		
		FA		1–1.5		
Concrete prisms at marine exposure	Thomas et al. [25]			0.50		visual observation + mass loss
Reinforced concrete prisms with fly ash at marine exposure	Thomas [11]	concrete				mass loss
Fly ash content = 0				0.70		
Fly ash content = 15%				0.65		
Fly ash content = 30%				0.50		
Fly ash content = 50%				0.20		
Concrete slabs with added Cl to various exposure conditions	Hope and Ip [30]	OPC		0.097–0.19		corrosion rate, AC impedance, visual inspection, gravimetric mass loss

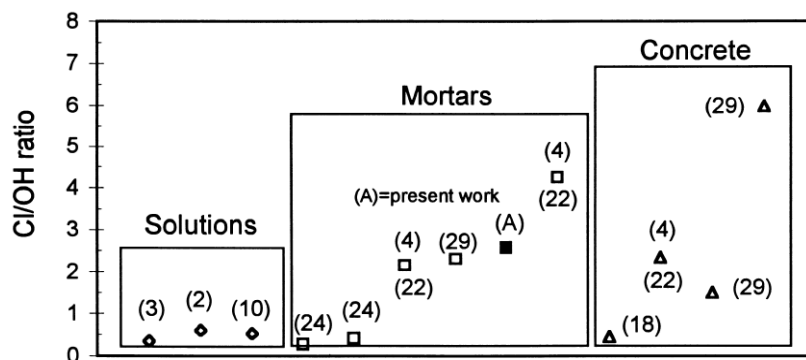


Fig. 10. Mean chloride/hydroxide threshold for solutions, mortars and concretes according to different authors. A: Actual value.

Figur 14: Sammanställning av rapporterade kloridtröskelvärden uttryckta som kvot mellan kloridjoner och hydroxidjoner, ur (Alonso, Andrade, Castellote, & Castro, 2000).

5.2.5 Li och Sagüés , 2001

Li och Sagüés redovisar mätningar av tröskelvärden av typen $[Cl^-]/[OH^-]$ mätta i konstgjorda porlösningar. Författarna inleder med att kortfattat redovisa att tidigare undersökningar har visat på kritiska $[Cl^-]/[OH^-]$ -kvoter från 0.1 till 4.7 och att det i tidigare litteratur finns redovisat *både* att den kritiska kvoten stiger med stigande pH och att den sjunker med stigande pH. Försök utfördes på stål i det skick det levererades, efter sandblästring samt efter "förrostning" i luftad 3.5%-ig NaCl-lösning. Försöken utfördes i lösningar med pH 12.6, 13.3 samt 13.6. Man konstaterade att det inte existerar *ett* tröskelvärde, utan att det stiger med stigande pH. Detta överensstämmer alltså med Goudas resultat. Vidare konstaterades att blästrat stål gav högre tröskelvärde, men att när korrosionen väl startade blev den kraftigare på detta stål än på obehandlat.

5.2.6 Angst och Vennesland, 2007

Angst och Vennesland har skrivit en omfattande rapport som ger en sammanställning av vad som finns att tillgå i litteraturen. Deras arbete utmynnar i samma slutsats som i de litteraturstudier som har nämnts ovan; det finns inte angivet något tillförlitligt tröskelvärde och inte heller något angivet samband som anger hur olika parametrar samverkar vid start av korrosion. Författarna påpekar också avsaknaden av gemensamma arbetsmetoder.

Tabell 3 : Sammanställning av hur olika faktorer påverkar tröskelvärdet för kloridinitierad armeringskorrosion (Angst & Vennesland, 2007).

Factor	Effect on critical chloride content			References
	total Cl^- % cem wt	Cl^-/OH^- ratio	free Cl^-	
<i>Steel properties</i>				
Voids at interface	↓	↓	↓	[25]
Polishing, sandblasting	↑	↑	↑	[49–51]
Steel potential (> -200 mV SCE)	—	—	—	[23]
Steel potential (< -200 mV SCE)	↓	↓	↓	[23]
<i>Concrete and binder properties</i>				
w/c	↓	↓	↓	[27,35]
Chloride binding	↑	—	—	³⁾
pH	↑	↑	↑	[18,19]
SF	↓	↓	¹⁾	[35,36]
FA	↓	¹⁾	¹⁾	[38]
GGBS	↓↑ ²⁾	¹⁾	¹⁾	[46,47]
SRPC ($\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$ content)	↑	¹⁾	¹⁾	[48]
<i>External factors</i>				
Moisture in rather dry concrete	↓	—	—	³⁾
Moisture in nearly saturated concrete	↑	↑	↑	[17]
Moisture variations	↓	(↓)	(↓)	[56]
Oxygen availability	↓	↓	↓	³⁾
Temperature	↓	↓	↓	³⁾

Legend

↑ (↓) indicates an increase (decrease) in threshold level with an increase of the concerning factor; — indicates no influence on the threshold value.

1) no results reported, 2) contradictory results reported in literature, 3) according to theoretical considerations

6 Faktorer som påverkar tröskelvärdet

Baserat på uppgifter i litteraturen kan följande sammanställning göras:

6.1.1 Temperatur

(Nilsson, Poulsen, Sandberg, Sörensen, & Klinghoffer, 1996) menar att ökad temperatur bör sänka kloridtröskelvärdet, men att experimentella data saknas. Angst och Vennesland har samma uppfattning (Angst & Vennesland, 2007). Inga andra uppgifter om temperaturens inverkan på tröskelvärdet har hittats.

6.1.2 pH-värde

Ett högt pH-värde bidrar till att stålet försätts i ett passiverat tillstånd, se t.ex. (Pourbaix, 1970). Porlösningen i den härdade cementpastans porsystem har inledningsvis ett mycket högt pH-värde (13-14), dels till följd av den stora mängd Ca(OH)_2 som finns tillgänglig i porsystemet, dels till följd av de alkalimetaller som finns i cementet.

I betong som står i kontakt med luft sjunker pH-värdet i takt med att betongens innehåll av Ca(OH)_2 omvandlas till CaCO_3 till följd av att koldioxid tränger in i porsystemet.

Enligt (Tritthart, 1989) minskar kloridbindningen vid ökande pH-värde. Detta skulle kunna innebära att den ökade korrosionsrisk som uppstår vid en måttlig sänkning av pH-värdet i någon mån skulle kunna kompenseras av ökad kloridbindning vilket sänker koncentrationen av fria klorider i porlösningen. Vid karbonatisering förlorar dock cementpastafasen sin förmåga att binda klorider, vilket innebär att karbonatisering medför en kraftig ökning av mängden klorider i porlösningen (Nilsson, Poulsen, Sandberg, Sörensen, & Klinghoffer, 1996).

Karbonatisering innebär samtidigt att pH-värdet sjunker till <8 . Vid denna låga nivå är stålet inte längre passivt, varför alltså karbonatisering innebär att hela begreppet kritisk kloridkoncentration är ovidkommande i karbonatiserad betong.

(Goñi & Andrade, 1990) undersökte hur resistiviteten varierar med pH och kloridjonkoncentration, se Figur 15. Författarna tolkar resultaten som att det är OH^- -koncentrationen som avgör resistiviteten vid höga pH och Cl^- -jonerna som bestämmer vid låga pH.

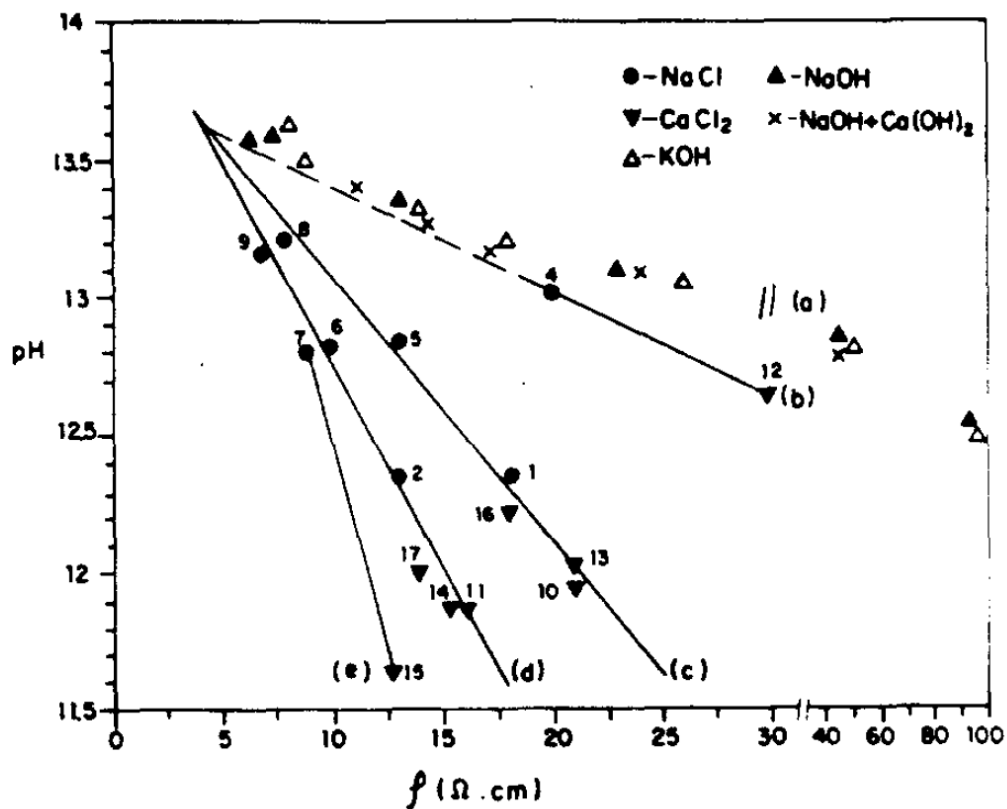


Fig.2 Variation of resistivity
in function of the pH
(a) 0 Cl⁻, (b) 0.1N Cl⁻
(c) 0.5N Cl⁻; (d) 0.75N Cl⁻
and (e) 1N Cl⁻.

Figure 15: Resistivitetsens beroende av pH och kloridjonkoncentration enligt (Goñi & Andrade, 1990).

6.1.3 Fukttillstånd i materialet

Fukttillståndet påverkar dels den direkta syretillgången och möjligheterna till syretransport i porsystemet, men även resistiviteten i materialet. Fukthalten i materialet måste därför ha betydelse både vid initiering av korrosion och vid den fortsatta korrosionsprocessen.

(Pettersson K. , 1996) har redovisat inverkan av fukttillståndet i materialet (i termer av RF) på uppmätt kloridtröskelvärde, se Figur 16. Som framgår av figuren är kloridtröskelvärdet som lägst vid ca 90% RF för att öka både vid högre och lägre värden. Pettersson förklarar detta med att vid lägre RF minskar mängden elektrolyt vilket gör det svårare för korrosionsströmmarna att vandra mellan anod- och katodyta, och vid högre RF blir syretillgången alltför dålig.

I övrig litteratur är det sällsynt att provmaterialens fukttillstånd överhuvudtaget redovisas eller kommenteras.

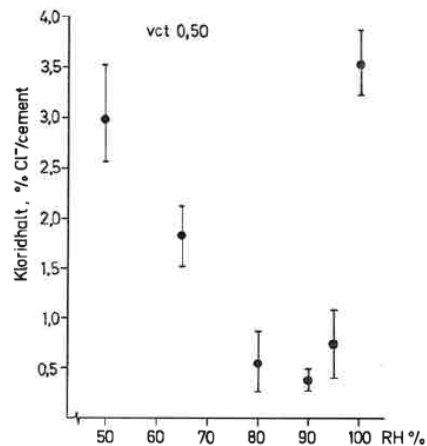


FIG 27. Kloridtröskelvärden för bruksprover, vct 0,50, vid olika relativa fuktigheter.

Figur 16: Inverkan av RF i betongens porsystem på kloridtröskelvärdet, (Pettersson K. , 1996).

6.1.4 Vct

Vct (vattencementtal) anger blandningsförhållandet mellan cement och vatten i den färska betongen ($vct = \text{massa vatten} / \text{massa cement}$). Vct avgör tillsammans med hydratationsgraden den härdade cementpastans porositet; Ju lägre vct, desto lägre porositet (och dessutom desto större andel mycket trånga porer, sk gelporer). På detta vis får vct en mycket stor betydelse både för betongens hållfasthet och för möjligheterna att transportera såväl vätskor och gaser som lösta joner genom dess porsystem. Vct kommer således att ha betydelse för hur snabbt kloridtröskelvärdet uppnås (initieringstiden) och för hur snabbt korrosionsförloppet därefter kommer att förlöpa.

I (Pettersson K. , 1992) redovisas mätningar av inverkan av vbt på kloridtröskelvärdet uttryckt som fri klorid, se Figur 17 (vbt står för vattenbindemedelstal och används när bindemedlet inte är ett rent portlandcement utan även innehåller olika tillsatser som t.ex. silikastoft). Figurerna visar att tröskelvärdet sjunker med ökande vbt.

I övrig litteratur är det ont om studier av betydelsen av vct på kloridtröskelvärdet. (Nilsson, Poulsen, Sandberg, Sörensen, & Klinghoffer, 1996) menar dock att ett sänkt vct bland annat skulle kunna minska den yta där korrosion kan initieras genom att dels öka betongens resistivitet, dels skapa en tätare övergångszon mellan cementpasta och stål. Dessa författare redovisar även resultat från Schiessl och Breit (1995) vilka visar att kloridtröskelvärdet minskar med ökande vct, vilket alltså överensstämmer med Petterssons resultat.

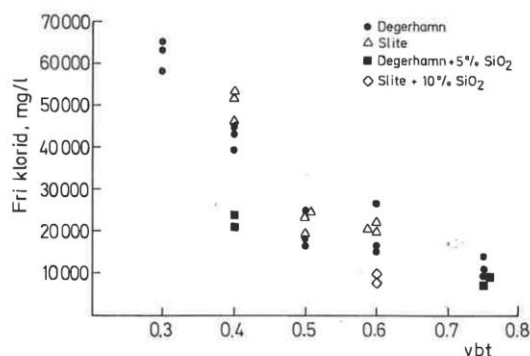


FIG 14. Inverkan av vattenbindemedelstalet på kloridtröskelvärde för bruksprover i laboratoriemiljö.

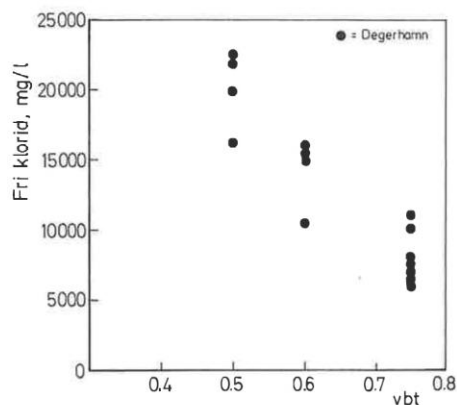


FIG 15. Inverkan av vattenbindemedelstalet på kloridtröskelvärde för betongprover exponerade i fält.

Figur 17: Inverkan av vattenbindemedelstal på kloridtröskelvärde (som koncentration fria klorider), (Pettersson K. , 1996).

6.1.5 Fri klorid – fysikaliskt bunden klorid – total klorid

En del av de kloridjoner som tränger in i betongens porssystem binds (mer eller mindre hårt) till porväggarna. Detta kan t.ex. ske kemiskt genom bildning av olika föreningar eller fysikaliskt till porväggarna.

Enligt (Glass & Buenfeld, 1997) fanns inte något i den litteratur som hade publicerats fram till 1997 som tyder på att endast fria klorider skulle påverka korrosionsvillkoren. Enligt dessa författare skulle de bundna kloriderna (kemiskt eller fysiskt) kunna påverka korrosionen på så sätt att de ligger tillgängliga och kan "fylla på" i porlösningen om kloridkoncentrationen i lösningen skulle sjunka.

6.1.6 Typ av kloridkälla

(Alonso, Andrade, Castellote, & Castro, 2000) rapporterar högre tröskelvärde då kloridkällan är natriumklorid än vid kalciumklorid (trots lika höga totala mängder kloridjoner). Detta - säger författarna - har även iakttagits tidigare av Andrade tillsammans med Page.

Vidare visas i rapporten att CaCl_2 tydligt sänker pH-värdet i lösningen medan NaCl endast har en mycket liten inverkan på pH (beroende på att CaCl_2 har en jon gemensam med porlösningens $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vilket påverkar lösligheten). Dessa resultat är intressanta att jämföra med Goudas resultat vilka visade att den skyddande effekten av de pH-höjande tillsatserna ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH, KOH) blev densamma vad gäller skyddet för stålet oavsett vilken katjon som användes.

(Nilsson, Poulsen, Sandberg, Sörensen, & Klinghoffer, 1996) anger att i de fall klorider blandas in redan i den färska betongen fås helt annorlunda förutsättningar för korrosion än om klorider får tränga in från en yttre källa efter att betongen härdat. Bland annat anger man att den härdade cementpastans mikrostruktur påverkas om klorider finns närvarande från början och att kloridbindningen ökar när aluminatklinkern härdar i närvaro av klorider. Dessutom innebär inblandning av NaCl att pH-värdet i den härdade betongen stiger till följd av ökad mängd NaOH. Slutligen medför klorider i den färska betongen att det passiverande skiktet på stålets yta inte utvecklas i normal omfattning. Författarna avslutar med att konstatera att det finns för få data tillgängliga för att det skall gå att avgöra om inblandning av klorider i den färska betongen ökar eller sänker den kritiska kloridjonkoncentrationen för initiering.

6.1.7 Cementets C_3A -halt

I sin litteraturstudie anger (Glass & Buenfeld, 1997) att korrosionshastigheten på stål i kloridkontaminerad betong generellt sett är högre i betong gjord på sulfatresistent portlandcement än i betong gjord på normalt portlandcement. Detta kan möjligen hänga samman med att sulfatresistent cement har lägre halt av klinkermaterialet C_3A än andra cement, och eftersom C_3A anses kunna stå för en väsentlig del av kloridbindningen i en betong innebär detta att en större andel av den totala mängden klorider är fria att delta i korrosionsprocessen i denna typ av betong. Som nämnts ovan drog dock (Glass & Buenfeld, 1997) slutsatsen att även bundna klorider påverkar och/eller deltar i korrosionsprocessen. (Nilsson, Poulsen, Sandberg, Sörensen, & Klinghoffer, 1996) menar att eftersom kloridbindningsförmågan har liten inverkan på tröskelvärdet så spelar inte heller cementets C_3A -halt någon avgörande roll för tröskelvärdet.

(Ann & Song, 2007) visar att olika författare har rapporterat motstridiga resultat avseende inverkan av C_3A på kloridbindning och kloridtröskelvärde.

6.1.8 Andra bindemedel

Det förekommer att delar av cementet ersätts med andra typer av bindemedel som ger likartade slutprodukter. De vanligaste är kiselstoft (extremt finfördelat amorf SiO_2), granulerad masugnsslagg och mald flygaska. Alla dessa har kraftig inverkan på transport av vätskor, gaser och joner i porsystemet, men deras inverkan på kloridtröskelvärdet är dåligt klarlagd.

Inblandning av kiselstoft i betong sänker pH-värdet i porlösningen vilket kan förväntas sänka kloridtröskelvärdet. Tack vare att kiselstoftet ger betongen en tätare mikrostruktur sänks dock transporthastigheten för klorider i

porsystemet vilket kan vara tillräcklig kompensation för det sänkta pH-värdet för att bibehålla (och t.o.m. öka) initieringstiden.

Enligt (Nilsson, Poulsen, Sandberg, Sörensen, & Klinghoffer, 1996) förekommer motstridiga rapporter beträffande inverkan av masugnsslagg och flygaska på kloridtröskelvärdet.

6.1.9 Stålytans egenskaper

(Gouda, 1970) fann att stål som redan hade en korroderad yta krävde högre pH-värde än polerat stål för att nå ett passivt tillstånd.

(Alonso, Andrade, Castellote, & Castro, 2000) undersökte tröskelvärden dels för stål som svarvats släta, dels för stål med rillor (normalt armeringsstål). Skillnaden hade liten betydelse och visade bara aningen lägre E_{corr} (korrosionspotential) för stål med rillor än för slätt stål. Utvärderat på basis av korrosionsström var skillnaden i tröskelvärde inte signifikant. Efter depassivering var korrosionsströmtätheten något högre i rillade stänger än i släta.

6.1.10 Defekter i kontaktzonen stål-cementpasta

Både (Ann & Song, 2007) och (Nilsson, Poulsen, Sandberg, Sörensen, & Klinghoffer, 1996) anger att defekter i kontaktzonen mellan cementpasta och ingjutet stål har mycket stor betydelse för kloridtröskelvärdet. Ju mer felfri och tätare ytövergångszon, desto högre kloridtröskelvärde. Orsakerna till att det är på detta vis är dock ännu inte klarlagda.

Hausmann fann att utan tillgång till luftbubblor längs stålytan krävdes väsentligt högre kloridjonkoncentrationer innan korrosionen startade. Detta kan vara en förklaring till att defekter längs vidhäftningszonen har stor betydelse för korrosionen; Defekterna kan, ungefär som luftporer, sannolikt förbli luftfyllda och därmed försörja korrosionsprocessen med syre (se ovan).

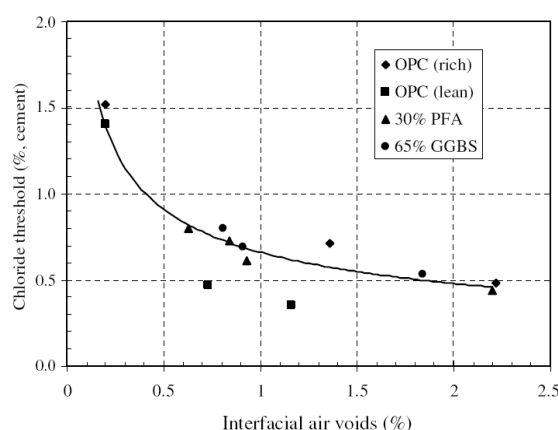


Fig. 4. Relationship between the air void content at the steel–concrete interface and the CTL for OPC, 30% PFA and 65% GGBS concretes [58].

Figur 18: Samband mellan mängden hålrum i kontaktzonen cementpasta-stål och kloridtröskelvärde enligt Ann (ur (Ann & Song, 2007)).

6.1.11 Detekteringsmetod

Som nämnts ovan finns flera olika sätt att indikera start av korrosion och att mäta korrosionshastighet. (Alonso, Andrade, Castellote, & Castro, 2000) menar att den lämpligaste metoden för att detektera korrosionsstarten, är att följa utvecklingen av korrosionsströmmens medelvärde över tiden och se när den förändras. Det är dock viktigt att planera försöket så att ytorna för anod och katod inte skiljer sig åt alltför mycket, eftersom korrosionen då kan starta utan att det märks tydligt på korrosionsströmmen. (Pettersson K. , 1996) menar att korrosion kan anses ha initierats när korrosionsströmmen plötsligt ökar till $>10\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

(Se även ovan under *Bestämning av tröskelvärde – Detektering och mätning av korrosion.*)

7 Rekommenderade värden

Trots svårigheterna med att bestämma ett tröskelvärde har svenska Betongföreningen utgivit en tabell med rekommenderade tröskelvärden att användas vid bedömning av tid till initiering av korrosion i betong i kloridhaltig miljö (Betongföreningen, 1998). Värdena återges i Tabell 4.

I (Ann & Song, 2007) redovisas tillåtna kloridnivåer enligt ACI och brittisk standard, se Tabell 5. Som framgår av tabellerna anger både BS och ACI betydligt lägre acceptabla kloridhalter än vad Svenska Betongföreningen gör. En del av förklaringen kan vara att värdena i Tabell 5 sannolikt avser de maximala kloridkoncentrationer som tillåts i betong till följd av klorider som blandas in vid produktionen, t.ex. via kloridhaltig ballast.

Tabell 4 Tröskelvärden för kloridinitierad armeringskorrosion enligt Svenska Betongföreningen 1998, (Betongföreningen, 1998)

Tabell B2.1: Nominella kloridtröskelvärden, % syralöslig klorid av cementvikten, i sprickfri betong. Data inom parentes anger spridning. Kursiva värden är uppskattningar då experimentella data saknas. Thomas /1996/, Malhotra /1996/, Pettersson /1996/, Sandberg /1995/.

Miljöklass	Karaktäristiskt täcksikt mm	Högsta rek. $v_{cl,ekv}$	100% CEM I	8% SiO ₂	15% flygaska	15% slagg
A3 cyklisk uttorkning-uppfuktning	35	0.45	0.7 (0.6-2.2)	0.4 (0.3-1.5)	0.5	0.5
A3 konstant mycket hög fuktnivå	35	0.45	1.5 (1.5-2.2)	0.8 (0.8-1.9)	1.0 (0.9-1.4)	1.0 (0.8-2.0)
A4	50	0.40	0.8 (0.6-2.2)	0.5 (0.5-1.0)	0.6 (0.4-0.8)	0.6 (0.5-1.2)
A5	50	0.40	0.6 (0.4-1.0)	0.3	0.4	0.4

Tabell 5: Maximalt tillåtet kloridinhåll i betong enligt brittisk standard respektive ACI.

Table 2
Maximum chloride content values set by various ACI and BS documents

Type	Maximum chloride content (% _{cem})			
	BS 8110	ACI 201	ACI 357	ACI 222
Prestressed concrete	0.10		0.06	0.08
Reinforced concrete exposed to chloride in service	0.20	0.10	0.10	0.20
Reinforced concrete that will be dry or protected from moisture in service	0.40			
Other reinforced concrete		0.15		

8 Jämförelse av kloridhalten i helt vattenfylld betong med kloridhalten i omgivande kylvatten

Under 2008 genomfördes tillståndsbedömningar av hjälpkylvattenvägarna i Forsmark kärnkraftverk (Manoucher Hassanzadeh, Luping Tang 2008) och i vattenvägarna i Ringhals kärnkraftverk (Manoucher Hassanzadeh, 2008). Undersökningarna utfördes av Vattenfall Research and Development AB, VRD. I samband med tillståndsbedömningarna uttogs ett flertal borrkärnor för undersökning. Borrkärnorna undersöktes med avseende klorid- och fukthalt, pH-värde, karbonatiseringsdjup, vattentäthet, porositet, densitet och hållfasthet.

Av resultaten från undersökningarna i kylvattenvägarna i Forsmark framgår bland annat att betongens kloridhalt i vattenmättad betong var betydligt högre än i det omgivande kylvattnet. I kylvattenvägarna i Ringhals var betongens kloridhalt jämförbar med kloridhalten i det omgivande kylvattnet. Detta gällde dock inte för några borrkärnor som togs ut från:

- Hjälpkylvattentunneln 3-170L3.
- Hjälpkylvattentunnel 1-185L5.
- Intagsbyggnad 2, provkropp 2I8.

Det antogs att porlösningens kloridhalt i den vattenmättade betongen i kylvattenvägarna skulle efter en lång tid i kontakt med kylvattnet få samma kloridhalt som i det omgivande kylvattnet. Kloridhalten i kylvattnet i Forsmark kärnkraftverk är ungefär 5 kg/m^3 ($\pm 2 \text{ kg/m}^3$). Den totala kloridhalten i en betongprovkropp förväntades bli ungefär 1,2 % ($\pm 0,2$ %). Kylvattnet i Ringhals innehåller en kloridhalt av ungefär 13 (± 2) kg/m^3 . Den totala kloridhalten i en betongprovkropp som exponeras under en lång tid i kylvattenvägarna i Ringhals borde enligt beräkningar få en kloridhalt av ungefär 1,9 % ($\pm 0,2$).

Sammanfattningsvis visade undersökningarna att osäkerheten i data som användes i beräkningsmodellerna gör det svårt att förutse kloridprofiler genom beräkningar. Resultaten visade vidare att temperaturen och betongens urlakning har stor inverkan på kloridhalten och kloridprofilerna. För att kunna förutse framtida förändringar bör man använda beräkningsmodell anpassas till de uppmätta kloridprofilerna.

För närvarande finns ingen bra förklaring till de höga kloridhalterna som uppmätts i vattenmättad betong i hjälpkylvattenvägarna i Forsmark jämfört med uppmätta, och betydligt lägre, kloridhalter i kylvattnet.

Erfarenheter från utländska kärnkraftverk

En enkät med ett antal olika frågor om bland annat förekomst av höga kloridhalter i vattenmättad betong i kylvattenvägarna skickades ut, via en

kontaktperson, till olika kärnkraftverk i Storbritannien. Tyvärr har inga kärnkraftverk svarat på enkäten.

9 Litteraturförteckning

- Alonso, C., Andrade, C., Castellote, M., & Castro, P. (2000). Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. *Cement and Concrete Research* , 1047-1055.
- Andrade, C., Castelo, V., Alonso, C., & González, J. A. (1984). The determination of the corrosion rate of steel embedded in concrete by the polarization resistance and AC impedance methods. Corrosion effect of stray currents and the techniques for evaluating corrosion of rebars in concrete, ASTM STP 906 (ss. 43-63). Williamsburg, VA: ASTM.
- Ann, K., & Song, H.-W. (2007). Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science* , 4113-4133.
- Bergström, S. G., Gram, H.-E., & Kuoppala, S. (1984). Materials investigation of concrete from Swedish offshore lighthouses, CBI R-8407. Stockholm: Cement- och Betonginstitutet.
- Betongföreningen, S. (1998). Beständiga betongkonstruktioner, utgåva 2. Stockholm: Elanders Gotab.
- Castellote, M., Andrade, C., & Alonso, C. (2002). Accelerated simultaneous determination of the chloride edpassivation threshold and of the non-stationary diffusion coefficient values. *Corrosion Science* , 2409-2424.
- Fagerlund, G. (2009). Professor emeritus. Personlig kommunikation
- Gjörv, O. E. (1968). Durability of reinforced concrete wharves in Norwegian harbours. Oslo: Ingenjölförlaget A/S.
- Glass, G., & Buenfeld, N. (1997). The presentation of the Chloride Threhold Level for Corrosion of Steel in Concrete. *Corrosion Science* 39 , 1001-1013.
- Goñi, S., & Andrade, C. (1990). Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides. *Cement and Concrete Research* , 525-539.
- Gouda, K. (1970). Corrosion and coroson inhibition of reinforcing steel. *Br Corros J* , pp 198-203.
- Hassanzadeh, M & Tang, Luping. Tillståndsbedömning av hjälpkylvattenvägar I Forsmark kärnkraftverk. Vattefall Research and developement AB. 2008-0-17.
- Hassanzade, M. Provning av borrhälskärnor från Ringhals. Vattenfall Research and development (2008-07-15)
- Hausmann, D. (November 1967). Steel corrosion in concrete - How does it occur? *Materials protection* , ss. 19-23.

- J, S. P. (1998). Chloride initiated reinforcement corrosion in marine concrete, Report TVBM-1015. Lund: Lunds Tekniska Högskola, Byggnadsmaterial.
- Johansson, L., Rombén, L., & Åberg, L. (1984). Undersökning av skador på Ölandsbron, CBI R-8427. Stockholm: Cement- och Betonginstitutet.
- Li, L., & Sagüés, A. (2001). Chloride Corrosion Threshold of Reinforcing Steel in Alkaline Solutions - Open-circuit Immerision Tests. *Corrosion* , 19-28.
- Lindvall, A. (2007). Chloride ingress data from field and laboratory exposure - Influence of salinity and temperature. *Cement & Concrete Composites* 29 , 88-93.
- Magnusson, L. (1985). Ölandsbron. Kompletterande undersökning, CBI R-8516. Stockholm: Cement- och Betonginstitutet.
- Makita, M., Mori, Y., & Katawaki, K. (1980). Marine corrosion behaviour of reinforced concrete exposed at Tokyo Bay. i ACI SP-65 (s. p 271).
- Mayne, J. E., Menter, J. W., & Pryor, M. J. (1950). The mechanism of inhibition of the corrosion of iron by sodium hydroxide solution. *J Chem Soc* , 3229-3236.
- Nilsson, L.-O., Poulsen, E., Sandberg, P., Sörensen, H. E., & Klinghoffer, O. (1996). Chloride penetration into concrete State of the Art, HETEK Report nr 53. Copenhagen: Danish Road Directorate.
- Pettersson, K. (1996). Betongkonstruktioners livslängd i kloridmiljö, CBI R3:96. Stockholm: CBI.
- Pettersson, K. (1992). Corrosion threshold value and corrosion rate in reinforced concrete, CBI R2:92. Stockholm: CBI.
- Pourbaix, M. (1970). Lectures....
- Sandberg, P. J. (1998). The effect of defects at the steel-concrete interface, exposure regime and cement type on pitting corrosion in concrete, TVBM-3081. Lund Institute of Technology.
- Weigler, H., & Segmüller, E. (1973). Betonwerk-Fertigteil-Technik, Heft 8 , 577.

10 Appendix: Beräkningar avseende kloridjonkoncentrationer

Kloridhalter i betong rapporteras ofta i viktsprocent av cementvikten. Detta medför att det inte går att direkt jämföra kloridhalten i betong med kloridhalten i det hav där betongen exponerats vilket skulle kunna intressant när det gäller att se vilka mängder klorid betongen tar upp i en given miljö. Som en första approximation kan man dock räkna om den totala mängden klorid i ett betongprov till en koncentration i betongens porlösning genom att anta – felaktigt – att all klorid föreligger i löst form. Man skulle då få en fiktiv koncentration. En sådan beräkning visas nedan.

10.1.1 Approximativ beräkning

Kloridinnehållet mäts och anges i viktsprocent av cementvikten. Som en grov approximation antas nu att hela mängden klorider föreligger i löst form i porvätskan. (Detta antagande är alltså felaktigt – se ovan.)

Cementpastans porvolym kan beräknas om

$$([V_{por}])_{pasta} = w_0 - 0,19\alpha C \quad [\text{liter}] \quad (A1)$$

där w_0 är ursprunglig vattenhalt (blandningsvatten) i kg, α är cementets hydratationsgrad ($0 \leq \alpha \leq 1$) och C är cementmängden i kg.

Totala porvolymen i betong till följd av pastans naturliga porositet ges alltså av (A1) om man sätter in värden på w_0 och C från blandningsreceptet.

I betong tillkommer även grova porer till följd av bristande kompaktering och oavsiktlig luftinblandning. Tillsammans kan dessa ge en porvolym av omkring 20 l/m³ betong. Förutsatt att dessa grova porer ligger isolerade från varandra och från betongytan inne i betongvolymen kommer dessa porer att ha svårt att fyllas med vatten under naturliga omständigheter.

Med w_0 = blandningsvatten och C = cementmängden per m³ betong enligt blandningsreceptet kan alltså totala porvolymen i betong beräknas som

$$([V_{por}])_{betong} = w_0 - 0,19\alpha C + L \quad [\text{liter}] \quad (A2)$$

där L betecknar luft- och kompaktionsporer i liter per m³ betong.

Porvolymen i pastafasen **per kg cement** beräknas ur (A1) genom att dividera med cementmängden:

$$\frac{(V_{por})_{pasta}}{C} = \frac{w_0}{C} - 0,19\alpha = vct - 0,19\alpha \quad [\text{liter/kg}]$$

(A3)

Ofta rapporteras mätta kloridkoncentrationer som viktsprocent av cementvikten. Ekvation A3 kan då användas för att räkna om detta rapporterade värde till en **fiktiv** koncentration av klorider per liter porlösningssväska, förutsatt att porsystemets vattenmättnadsgrad är känd (eller kan antas) och att porlösningssväskaens densitet är känd.

Exempel (jfr fig 1):

Betong står i havsvatten med kloridkoncentrationen 2 g/l (0,2viktsprocent). Koncentrationen i betongen mäts till 1,5 viktsprocent av cementet. Vct är 0,50, C är 440 kg/m³, luft- och kompaktionsporer utgör 20 l/m³ betong. Antag att hydratationsgraden är 0,85 (välhydratiserad betong). Mängden klorid är alltså 15 g/kg cement. Porvolymen i pastafasen är 0,3385 l/kg (enl ekv A3). Utgå från att vattenmättnadsgraden i pastans porsystem är 1 och att porlösningen har densiteten 1 kg/l. Vikten porlösning är alltså 0,3385 kg per kg cement. Koncentrationen klorider i porlösningen kan nu beräknas till $C_{Cl} = 0,015 / 0,3385 = 4,4$ vikts%. Koncentrationen klorider, uttryckt som viktsprocent av porlösningen, är alltså en faktor $4,4/1,5 = 2,9$ ggr högre än koncentrationen uttryckt som viktsprocent av cementet. Koncentrationen klorider i porlösningen är samtidigt mer än 20 ggr högre än i omgivande hav (ty $4,4/0,2 = 22$).

Den beräknade koncentrationen av klorider per volym porvätska är fiktiv på så sätt att hela kloridmängden aldrig föreligger enbart i löst form. Kloridmängden består egentligen av en del fri, löst klorid och en del bunden klorid. Den beräknade koncentration löst klorid i porvätskan kommer därför aldrig att uppnås.