



Inverkan på betong av borsyrahaltigt vatten och ingjutna borföreningar

Elforsk rapport 10:62



Göran Fagerlund

Juli 2010

ELFORSK

Inverkan på betong av borsyrahaltigt vatten och ingjutna borföreningar

Elforsk rapport 10:62

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 studie ” Inverkan på betong av borsyrahaltigt vatten och ingjutna borföreningar” beställts av Göran Fagerlund.

Genom att tillsätta borsyra till vattnet i bassänger för förvaring av utbränt kärnbränsle kan neutronstrålning genom vattnet bromsas. På motsvarande sätt kan neutronbromsande effekt uppnås genom att borhaltiga föreningar gjuts in i betongomslutningen runt bassängen.

Avsikten med rapporten är att presentera en kortfattad analys av hur betongen i bassängomslutningen kan förväntas påverkas av borsyra som angriper betongytan, och av hur betongens egenskaper kan förväntas påverkas av borföreningar som blandas in i betongen vid dess tillverkning. Analysen baseras dels på en litteraturundersökning, dels på allmän kunskap om betongens produktionstekniska egenskaper och dess mekaniska och beständighetsmässiga egenskaper i hårdnat tillstånd.

Rapporten innehåller även förslag till provningsmetoder med vars hjälp inverkan av bor på betong kan undersökas och med vars hjälp lämpliga betongsammansättningar kan tas fram.

Elforsk i juli 2010

Lars Wrangsten

Programområde Kärnkraft

Sammanfattning

Inverkan av borsyrahaltigt vatten

Tillsats av borsyra till vattnet i bassänger för förvaring av utbränt kärnbränsle kan användas som en åtgärd att bromsa neutronstrålning genom vattnet. Genom eventuella defekter i den inre rostfria plåten kan det borhaltiga vattnet nå betongväggarna till bassängen och därför teoretiskt tänkas påverka betongen negativt.

Borsyra är emellertid en mycket svag syra, som inte har någon betydelsefull inverkan på betong. Detta bekräftas av uppgifter i litteraturen.

En reaktion mellan kalciumhydroxid som skapas vid cementshydratationen och borsyra kan visserligen tänkas ske. Den reaktionsprodukt som kan förväntas skapas, kalcium-metaborit-hexahydrat, har emellertid lägre löslighet än kalciumhydroxiden själv, vilket innebär att reaktionen bör vara ofarlig.

Det finns accelererade och icke-accelererade testmetoder som kan användas om man trots allt önskar få kvantitativ information om borsyrans aggressivitet mot betong.

Inverkan av ingjutna borföreningar

Borhaltiga ämnen kan blandas in i betongen för att öka dess motstånd mot neutronstrålning. Såväl borhaltiga mineral såsom kernit, borax, colemanit, datolit, som borhaltiga restmaterial från förädling av naturliga borhaltiga mineral kan i princip användas. Vilken mängd bor som är av intresse att blanda in har inte meddelats.

Betongen kan möjligen påverkas med avseende på följande egenskaper:

- Gjutbarhet
- Tillstyvnads- och hårdnandeförlopp
- Hållfasthet (tryck, drag)
- Deformationsegenskaper (E-modul, krypning)
- Beständighet (kemisk påverkan, stålkorrosion)

Av de få litteraturundersökningar som är tillgängliga framgår att hårdnandeförloppet kan störas påtagligt vid inblandning även av mindre mängder av vissa borhaltiga material, men att påverkan är betydligt mindre, eller obefintlig, om svårlösliga borföreningar, t.ex. datolit, används. Påverkan på betongens gjutbarhet verkar vara liten. Det finns mätmetoder med vilka man enkelt kan utprova lämpliga betongrecept och lämpliga borföreningar. Metoderna redovisas i rapporten.

Påverkan på mekaniska egenskaper är dåligt klarlagd, men det är troligt att effekten är liten om svårslösliga borföreningar används. I en undersökning där delar av cementet *ersatts* av ett borhaltigt restmaterial har man noterat att E-modulen påverkas mera negativt än hållfastheten. Om detta är ett signifikant resultat är oklart. Fenomenet bör därför undersökas ytterligare. Även när det gäller inverkan av bor på betongens mekaniska egenskaper finns väl beprövade provningsmetoder som kan användas vid utprovning av lämpliga betongrecept.

Några studier av inverkan av ingjutna borföreningar på betongens beständighet har inte kunnat identifieras. Det finns dock ingen anledning att misstänka några påtagliga effekter om svårslösliga borföreningar används. Däremot måste man undvika sulfathaltiga ämnen eftersom dessa kan ge expansiva reaktioner med cementet. Risken ökar med ökad temperatur. Man bör även undvika borföreningar med hög alkalihalt (NaOH, KOH) eftersom dessa kan ge expansiv reaktion med vissa ballasttyper. Det finns väletablerade mätmetoder med vilka negativa effekter kan identifieras.

Betongens beständighetsegenskaper bestäms till stor del av dess permeabilitet mot gaser och vatten. En eventuell påverkan av ingjutna borföreningar på betongens permeabilitet kan undersökas med provningsmetoder som finns tillgängliga.

Någon negativ påverkan av ingjutna borföreningar på armering och eventuell tätplåt i bassängväggen är osannolik.

Summary

A study has been made of the effects on concrete of its exposure to external water containing boric acid, and the effects on concrete of boric compounds cast into the concrete during its manufacture.

Effect of water containing boric acid

According to information in literature boric acid is a weak Lewis acid that has no effect on concrete.

Reaction between calcium hydroxide existing in concrete and boric acid might occur at the concrete surface. The reaction product formed (calcium-metaborite-hexahydrate) has lower solubility than calcium hydroxide itself. Therefore, the reaction is reasonably harmless.

Accelerated and non-accelerated test methods exist by which quantitative information on the effect of boric acid can be obtained. The test principles are described.

Effect of cast-in boron compounds

Boron-containing compounds might be mixed into concrete in order to increase its resistance to neutron radiation. Pure boron minerals, as well as boron-containing residual materials from processing of natural boron minerals, might be used.

Concrete might be affected with regard to the following properties:

- Workability of the fresh concrete
- Stiffening and hardening of the concrete
- Strength (compression, tension)
- Deformation (E-modulus, creep)
- Durability (chemical, steel corrosion)

Information in literature indicates that the hardening process might be severely affected also when rather small amounts of certain boron-containing materials are used. The effect seems to be small, or none, however, if materials with low solubility are used. The effect on workability seems to be marginal. Test methods exist by which it is practical possible to develop acceptable concrete recipes.

The effects on mechanical properties are not well clarified by research. However, effects seem to be small when boron materials with low solubility are used. In one study, in which part of the cement was *replaced* by a boron containing colemanite waste, it was found that the E-modulus was very much reduced. The significance of this result is unclear. The phenomenon ought to be further investigated. Well-established mechanical test methods exist by which suitable concrete recipes can be developed.

No studies have been found in which the effect of cast-in boron compounds on the durability of concrete have been investigated. However, there is no reason to suspect that negative effects appear when insoluble boron minerals are used. Compounds containing sulfate shall however be avoided, since they might cause expansive reactions, which are worsened at elevated temperature. Furthermore, compounds containing soluble alkalies (NaOH and KOH) shall be avoided since they might react with aggregate causing expansion of the concrete. Test methods exist for examining the risk of such negative reactions.

Durability of concrete is very much affected by its permeability to gases and water. Test methods for studying the effect of boron compounds on permeability of concrete are available.

No negative effects of boron compounds on cast-in steel plates and reinforcement is to be expected.

Innehåll

1	Problemställning	1
2	Exponering av betong för vatten med tillsatt borsyra	2
2.1	Borsyra	2
2.2	Inverkan av borsyra på betong	3
2.3	Inverkan av borsyra på armering	8
2.4	Förslag till provning av betongresistens mot borsyra	8
3	Inverkan av inblandade borhaltiga ämnen på betongens egenskaper	10
3.1	Borhaltiga ämnen	10
3.2	Påverkan på cementets bindning och betongens tillstyvnande	11
3.3	Påverkan på betongens gjutbarhet	13
3.4	Påverkan på betongens mekaniska egenskaper	14
3.5	Påverkan på betongens beständighet	17
4	Referenser	21

1 Problemställning

Utbränt kärnbränsle förvaras i betongbassänger som är invändigt klädda med rostfri plåt. Bassängen består av betongväggar som är klädda invändigt med rostfri plåt. Inne i betongväggen kan finnas en ingjuten tätplåt.

Genom *tillsats av borsyra till vattnet* i bassängen bromsas neutronstrålning i bassängen. Tillsats av borhaltiga ämnen till betongen i väggen ger på motsvarande sätt en minskning av neutronstrålning genom betong.

Man kan inte utesluta att den inre rostfria plåten under åren har fått vissa defekter (sprickor och hål) vilket gör att det borsyrhaltiga vattnet kan nå betongen genom spalten mellan plåt och betong. Eftersom vattnet är surt och betongen basisk kan man teoretiskt tänka sig att vattnet angriper betongen. Även andra kemiska reaktioner kan tänkas.

Ingjutna borhaltiga ämnen kan tänkas ge vissa negativa effekter på betongen. Potentiella effekter är: (1) störning av den färska betongens bindning och hårdnande, (2) negativ inverkan på betongens gjutbarhet, (3) negativ påverkan på hållfasthet och andra mekaniska egenskaper hos den hårdnade betongen, (4) negativ påverkan på betongens beständighet, (5) ökad risk för korrosion på armering och tätplåt.

Avsikten med denna rapport är att diskutera riskerna för negativa effekter på betongen av borsyra och ingjutna borhaltiga ämnen, och föreslå lämpliga provningsprogram i de fall sådana anses vara nödvändiga.

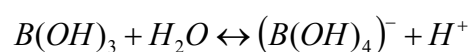
Det kan redan nu nämnas att mängden öppet tillgänglig information inom området bor och betong är mycket begränsad. Det förefaller som om få öppna studier genomförts.

2 Exponering av betong för vatten med tillsatt borsyra

2.1 Borsyra

Borsyra är en svag syra med sammansättningen $B(OH)_3$ (eller uttryckt på traditionellt sätt för en syra, H_3BO_3).

Borsyra anses dissocieras i vattenlösning enligt följande:



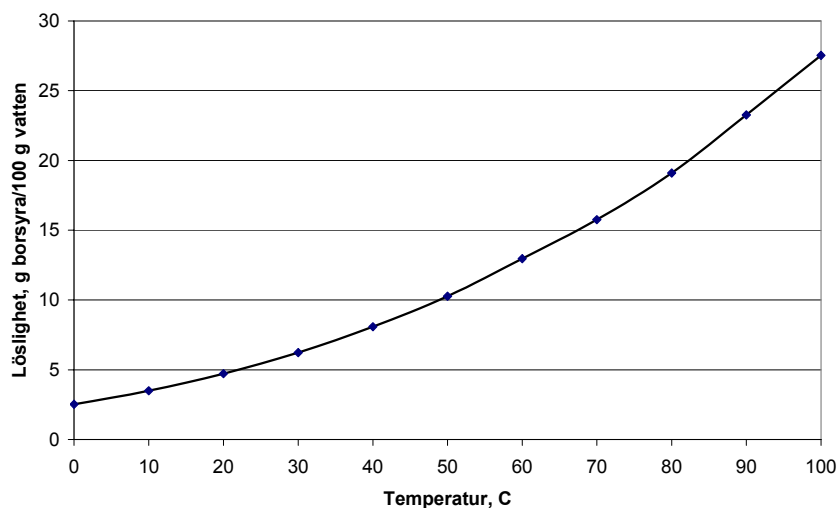
Enbart en vätejon går ut i lösning.

Jämviktskonstanten K_a för borsyras dissociation i vatten är, Shriver et al. (1):

$$K_a = \frac{[(B(OH)_4)^-] \cdot [H^+]}{B(OH)_3} = 5.8 \cdot 10^{-10} \quad \text{dvs} \quad pK_a = -\log K_a = 9,2$$

Av den låga jämviktskonstanten framgår att borsyra är en mycket svag syra.

Borsyras löslighet i vatten framgår av figur 1.



Figur 1: Borsyras löslighet i vatten; Anonym (2).

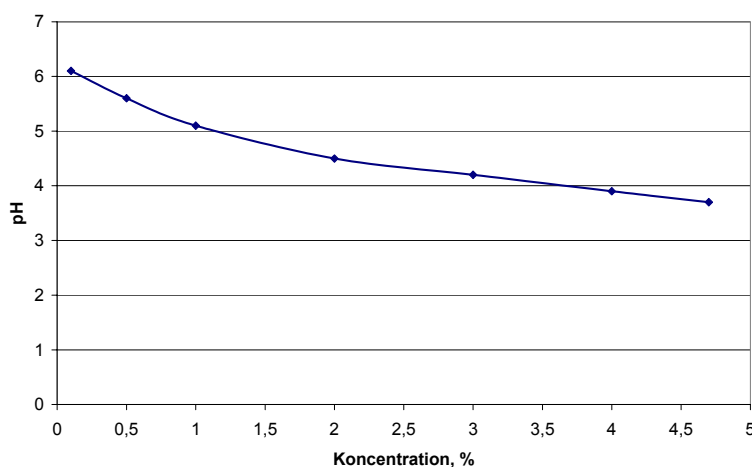
Enligt uppgift kommer mängden bor i kondensationsbassängen att vara ca 2000 ppm. Atomvikten för bor är ca 11. Formelvikten för borsyra är ca 62. Följaktligen är mängden borsyra i bassängen ca:

$$2000 \cdot \frac{62}{11} = 1,13 \cdot 10^4 \text{ ppm} \quad \text{dvs.} \quad 11,3 \text{ g/liter} \quad (1,13 \text{ vikt} - \%)$$

Vid +30°C kan ca 60 gram borsyra lösas i en liter vatten, dvs. betydligt mer än den aktuella koncentrationen.

pH-värdet hos en borsyralösning kan beräknas ur jämviktskonstanten. Beräknat värde för 11,3 g borsyra per liter är pH=5. Vid 50% högre koncentration, 17 gram borsyra per liter (3000 ppm bor), är det beräknade värdet pH=4,9.

I figur 2 visas ett diagram över uppmätt samband mellan koncentration uttryckt i vikt-% borsyra och pH-värde. Vid den aktuella koncentrationen 1,13 vikt-% borsyra överensstämmer värdet enligt diagrammet med det beräknade pH-värdet. Båda ger värdet pH=5. Vid 50% högre koncentration ger diagrammet ett något lägre värde än det beräknade; pH=4,7 jämfört med beräknat värde pH=4,9.



Figur 2: pH-värdet hos vattenlösningar av borsyra; Anonym (2).

2.2 Inverkan av borsyra på betong

Det förhållandevis låga pH-värdet hos en borsyralösning skulle enligt gängse uppfattning om samband mellan pH och angreppsgrad innebära att betong skulle angripas. När det gäller vanligt syraangrepp orsakat av starka syror gäller följande översiktliga regler, CEMBUREAU (3):

pH	Angreppsgrad
>6,5	Inget angrepp
6,5-5,5	Svagt angrepp
5,5-4,5	Måttligt angrepp
4,5-4,0	Starkt angrepp
<4,0	Mycket starkt angrepp

Borsyralösningen i bassängen har $\text{pH} \approx 5$. Det skulle alltså enligt reglerna ovan innebära att betongen skulle kunna utsättas för ”måttligt angrepp”. Borsyra är emellertid en svag Lewis-syra, vilket innebär att traditionellt syraangrepp, vid vilket de basiska kalciumföreningarna i hårdnad betong löses upp av den så gott som helt dissocierade syran, inte sker. I svaga syror förekommer nämligen vid sidan av en viss mängd fria vätejoner (H^+) även en stor mängd odissocierade syramolekyler. Dessa odissocierade molekyler dominerar. Det gör att pH-värdet inte är en bra indikator på angreppsförmågan hos syran, citat ur Rombén (4):

”(För svaga syror) har aggressiviteten ingenting med pH-värdet att göra. En bedömning av aggressiviteten baserad enbart på pH-värdet är därför bara möjlig om man vet att vattnet enbart innehåller starka syror”.

Ett rent syraangrepp är ett ytangrepp, där angreppsgraden och angreppshastigheten normalt avgörs av lösligheten hos de bildade reaktionsprodukterna mellan syran och betongen; Rombén (5,6). Ju mindre löslighet, desto långsammare går angreppet eftersom de bildade reaktionsprodukterna utgör en barriär för fortsatt angrepp.

Det är rimligt att anta att det är cementets reaktionsprodukter med vatten som kan tänkas reagera med borsyra, medan bergartsballast och oreagerat cement är mer eller mindre inerta. Mängden av de viktigaste kalciumbaserade komponenterna i en cementpasta i vilken cementet reagerat till 80% är¹:

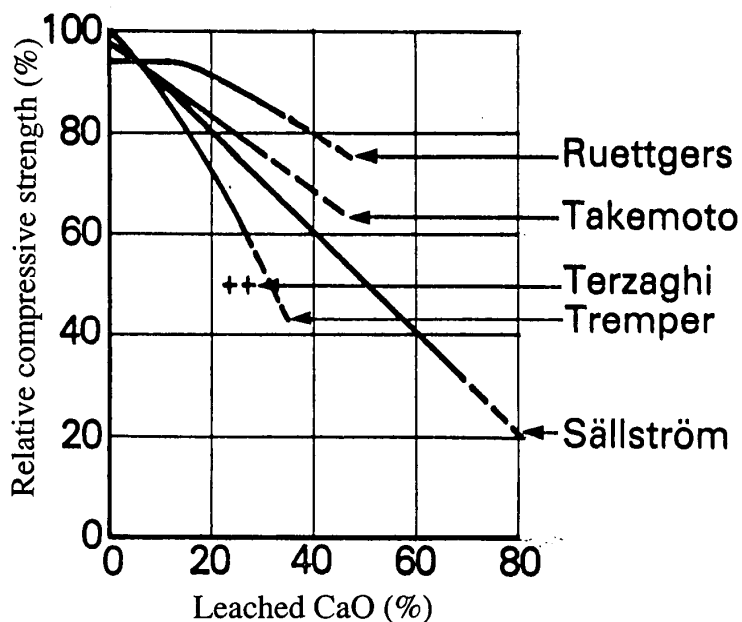
- Cementgel, dvs reaktionsprodukter från cementets reaktion med vatten förutom kalciumhydroxid. Mängd kalcium i gelen räknad som CaO är ca $0,37 \cdot C$ där C är cementhalten i betongen. Cementgel är den främsta ”lastbärande” komponenten i betong.
- Kalciumhydroxid (portlandit). Mängd kalcium räknad som CaO är ca $0,18 \cdot C$.
- Mängd CaO före reaktion med vatten är ca $0,68 \cdot C$. Resten av cementet utgörs av kisel- järn- och aluminiumföreningar (samt ca 5% gips).

Total mängd reagerad kalcium räknad som CaO är alltså ca $0,55 \cdot C$. Resten av den initiella mängden CaO, dvs $0,13 \cdot C$, ingår i det oreagerade cementet. En normal cementhalt i normal ”vattenbyggnadsbetong” varierar mellan ca 300 och 380 kg/m^3 vilket innebär att mängden kalciumhydroxid är ca 55 à 68 kg/m^3 betong.

Exakt vilka reaktionsprodukter som bildas vid angrepp av borsyra är okänt. Angrepp på kalciumhydroxiden är mest sannolik, se nedan. Sådant angrepp behöver dock inte innebära att hållfastheten hos betongen minskas eftersom kalciumhydroxid inte är en direkt lastbärande fas i betongen. Vid förlust av större mängd kalciumhydroxid har det emellertid hävdats att jämvikten hos reaktionsprodukterna i betongen rubbas så att cementgel bryts ned genom att spjälka av kalciumhydroxid som i sin tur kan angripas. I så fall minskar

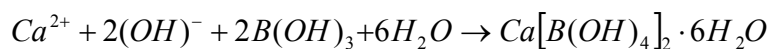
¹) Resonemanget förutsätter att cementet är av typ portlandcement (CEM I enligt europeisk cementstandard). Det antas att cementets sammansättning är: 60% C_3S , 20% C_2S , 8% C_3A , 12% C_4AF .

hållfastheten. Exempel på mätningar av samband mellan urlakning av CaO och resterande hållfasthet visas i figur 3. Enligt figuren sker hållfasthetsförlust redan vid små urlakningsgrader. Undantaget är mätningar av Ruettgers, vilka visar att en viss urlakning (troligen av $\text{Ca}(\text{OH})_2$, som är den mest lösliga produkten) behövs innan hållfasthetsförlust uppkommer..

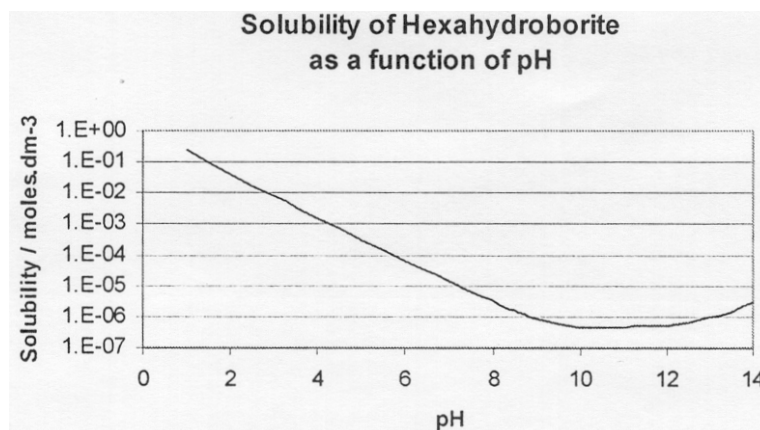


Figur 3: Hållfasthet hos betong versus graden av urlakning. Sammanställning av mätresultat redovisade av olika författare. Sammanställning i Fagerlund (8).

Vid laboratorieförsök har det påvisats att borsyra i vattenfas kan reagera med calciumhydroxid och därvid bilda produkten kalcium-metaborit-hexahydrat; Tyrer & Ganjian (9).



Detta är en reaktion som kan tänkas uppträda när borsyra angriper kalciumhydroxid i betong. Det har visats experimentellt att den bildade metaboriten har mycket låg löslighet, se figur 4.



Figur 4: Löslighet hos $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Olika pH-värden hos lösningen har åstadkommit genom tillsats av NaOH resp. HCl. Tyrer & Ganjian (9).

pH-värdet hos en porlösning i betong är som lägst, efter viss normal urlakning av alkali (NaOH och KOH), ca 12.5. Lösligheten är således mindre än 10^{-6} mol/liter. Även om porlösningen i betongens ytliga porer fullständigt ersatts med borsyralösning med pH=5 är lösligheten enbart ca 10^{-4} mol/liter. Eftersom molvikten för kalcium-metaborit-hexahydrat är 306 innebär det att $3 \cdot 10^{-4}$ resp. $3 \cdot 10^{-2}$ gram metaborit kan lösas i en liter vatten. Detta motsvarar en upplöst mängd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (molvikt 74) som är enbart $7,3 \cdot 10^{-5}$ resp. $7,3 \cdot 10^{-3}$ g per liter vatten.

Denna låga löslighet gör det sannolikt att en eventuell reaktion med betongen under bildning av kalcium-metaborit-hexahydrat innebär att reaktionshastigheten blir mycket låg och risken för en destruktiv reaktion därmed försumbar. Angreppet kommer att avgöras av hur snabbt det upplösta materialet kan diffundera bort från betongen. En kvalitativ bedömning av reaktionshastigheten kan göras genom att beräkna hur mycket vatten som fordras för att lösa all bildad kalciummetaborit. Mängden kalciumhydroxid i betongen från betongytan in till 1 mm djup från denna är ca 70 g/m^2 yta för en betong med 400 kg cement per m^3 och vattencementtal 0,50. För att lösa all kalciummetaborit erfordras därför 10^6 resp. 10^4 liter vatten. Den totala porvolymen i detta område tillgänglig för vatten eller borslösning är ca 0,15 liter. För att lösa all kalciummetaborit in till djupet 1 mm behövs alltså inte mindre än 7 miljoner resp. 70 000 omsättningar av vatten.

En kvantitativ beräkning av reaktionshastigheten och därmed av förlusten av kalciumhydroxid kan göras genom kännedom om diffusiviteten för upplöst material; Fagerlund (10). Ju djupare angreppet -kalciummetaboritbildningen- har skett desto långsammare sker angreppet eftersom diffusionsvägen för löst material ökar. Teoretiskt är hastigheten omvänt proportionell mot angreppsdjupet, dvs. angrepp på 10 mm djup sker med en tiondel av hastigheten vid 1 mm angreppsdjup.

För att ytterligare klargöra att risken för angrepp av borsyra på kalciumhydroxid sannolikt är försumbar kan det nämnas att lösligheten hos ren kalciumhydroxid är avsevärt högre än för kalcium-metaborit-hexahydrat. Följande värden gäller för $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

- 0°C: 1,85 gram/liter
- 20°C: 1,65 gram/liter
- 100°C: 0,71 gram/liter

Det innebär att en viss urlakning av kalciumhydroxid även sker i betong exponerad för rent vatten, men detta har normalt inte skapat några problem.

Reaktion mellan kalciumhydroxid och borsyra medför alltså att urlaknings-hastigheten hos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ faktiskt bör minska. Eftersom reaktionsprodukten är svårlösliig kommer därför troligen angreppet att medföra att hållfastheten i angripet skikt är oförändrad, eller rentav ökar.

Om även cementgelen skulle attackeras av borsyrhaltiga vattnet kan möjligen viss negativ påverkan ske. Om attack sker är dock inte känt. Den förefaller osannolik med tanke på att borsyra är en mycket svag syra.

Det finns få referenser i litteraturen till experimentella försök där inverkan av borsyra på betong har studerats. Av det låga intresset förefaller det som om man utgått från att borsyra inte kan angripa betong, eller från att ett eventuellt angrepp är försumbart. Den ledande auktoriteten inom området kemiskt angrepp på betong, Biczók (7), skriver:

"Boric acid will not decompose any concrete constituent and is thus not detrimental".

I den svenska betonghandboken skriver den svenske auktoriteten inom området betongbeständighet, Lars Rombén (4), angående borsyras aggressivitet:

"Försumbar effekt".

En nyligen genomförd undersökning av inverkan av borsyra på armerad betong har identifierats; Jin et al. (11). I undersökningen sänktes armerad betong ned i borsyralösningar av följande koncentration, 2000 ppm, 8000 ppm, 30000 ppm. Detta motsvarar borkoncentrationer av 350 ppm, 1400 ppm och 5300 ppm. Efter avslutad exponering mättes olika mekaniska egenskaper hos betongen (E-modul, tryckhållfasthet, spräckhållfasthet). Påverkan på armering och vidhäftning mellan armering och betong undersöktes. Slutsatserna av undersökningen är följande:

"In general the mechanical strength of concrete increases with time".

"It can be concluded from the research that boric acid will not generate apparent influence on the mechanical performance of concrete and steel bars. The same conclusion can be drawn on the bond properties between concrete and steel bars".

"Generally, corrosiveness of boric acid to reinforced concrete is quite weak".

2.3 Inverkan av borsyra på armering

Borsyra är korrosiv mot kolstål. Det är emellertid osannolikt att borsyra kan nå armeringsjärnen i osprucken betong. De kemiska reaktioner som sker i betongytan och som skapar svårslösliga kalciumföreningar är nämligen en effektiv barriär mot fortsatt inflöde av borsyra in i betongen. Armeringsjärnen är dessutom effektivt skyddade mot korrosion genom betongens höga pH-värde (pH 13 à 14).

I sprucken betong kan borsyra tänkas tränga in i sprickor och därvid nå armeringsjärnen. I en spricka utfälls dock reaktionsprodukter som får hög alkalitet genom indiffusion av KOH, NaOH och $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Tuutti (12). Detta ger ett skydd av armeringen och stoppar även initierad korrosion. Det är för övrigt osannolikt att en betongspricka skall uppstå exakt där det finns en defekt i tätplåten. I normalfallet måste därför borsyran transporteras lång väg i osprucken betong innan sprickan nås. Syran neutraliseras då genom reaktion med betongen innan den når armeringen.

På motsvarande sätt är även en ingjuten tätplåt av kolstål skyddad mot attack från borsyra.

2.4 Förslag till provning av betongresistens mot borsyra

Om man trots allt önskar genomföra en undersökning av hur borsyrahaltigt vatten påverkar betong kan denna utföras på principiellt två olika sätt:

- *Accelererad provning* där ett cementbruksprov tillverkat med representativt vattencementtal lagras under några månader i ett bad innehållande borsyrarhaltigt vatten. Exponeringen kan accelereras genom att borsyrakoncentrationen ökas och/eller temperaturen ökas. Badet måste ha stor volym i förhållande till provkroppsvolymen för att undvika att syrakoncentrationen gradvis minskar genom ev. reaktion med cementbruket, och pH-värdet ökar på grund av urlakning av alkaliska ämnen från bruket. Badet rörs om under hela exponeringen för att undvika att ett stillastående gränsskikt utbildas vid provkroppsytan. Efter avslutad exponering undersöks mineralsammansättning och elementfördelning i betongens ytskikt med hjälp av SEM+EDX, eventuellt kompletterat med XRD. Hållfastheten hos provet undersöks, t.ex. genom dynamisk E-modul och böjhållfasthet.
- *Icke-accelererad provning* där ett prov utsätts för den naturliga borsyrakoncentrationen och den naturliga temperaturen. I denna undersökning skall volymen hos badet vara liten för att öka precisionen i mätningen. Reaktion mellan syra och prov medför en ökning av badets pH-värde genom att vätejoner förbrukas. pH-värdet övervakas kontinuerligt av en pH-mätare som sänder signal till en automatbyrett som innehåller borsyra. Vid ändring av badets pH-värde tillför byretten mer syra. Förbrukningen av syra registreras och är ett mått på det rena

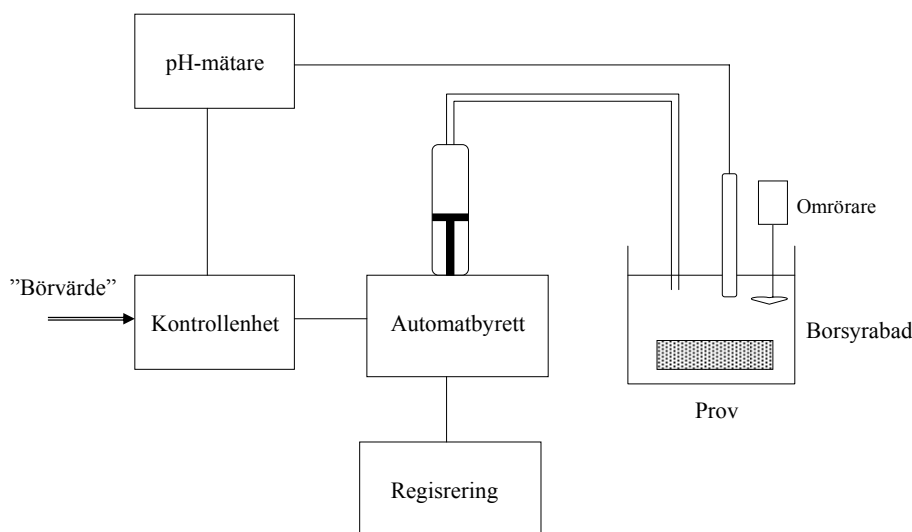
syraangreppet. Metoden har tidigare använts med framgång för att studera angrepp av vanliga mineralsyror, t.ex. HCl; Rombén (5,6). Möjligen måste provet vara urlakat på natrium- och kaliumföreningar innan försöket börjar för att undvika att pH-värdet påverkas av urlakning.

Försöket ger enbart information om ett rent syraangrepp där H^+ -joner förbrukas. Genom att angreppshastigheten under försöket detekteras kan den framtida nedbrytningen predikteras; Rombén (5,6), Fagerlund (10). Normalt följer angreppet en kvadratrotsfunktion;

$$\text{Angreppsdjup} = \text{exponeringstid}^{\frac{1}{2}} \cdot {}^2$$

Som nämnts ovan är ett ev. borsyraangrepp troligen huvudsakligen av annan typ än vanligt syraangrepp. Den beskrivna metoden ger ingen direkt information om ett sådant angrepp. SEM+EDX-analys efter avslutad exponering kan användas för undersökning av vilka reaktioner som skett.

Provningsprincipen visas i figur 5.



Figur 5: Princip för icke-accelererad provning av syraangrepp Rombén (5,6).

²) Angreppshastigheten på betong i bassängen kommer att starkt begränsas av den rostfria plåt som täcker betongen. Enbart i anslutning till defekter kommer angreppet att ske ostört genom att det finns fri tillgång till borsyrhaltigt vatten. På längre avstånd från defekten kommer diffusionshastigheten för syra och upplöst material från defekt till betong att vara hastighetsbestämmande.

3 Inverkan av inblandade borhaltiga ämnen på betongens egenskaper

3.1 Borhaltiga ämnen

Det finns en stor mängd borhaltiga ämnen som kan blandas in i betong i samband med dess tillverkning. Exempel på borhaltiga mineral som förekommer i naturen är:

- Kernit: $Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$
- Borsyra: $B(OH)_3$
- Colemanit: $CaB_3O_4(OH)_3H_2O$
- Borax: $Na_2B_4O_7$ eller $Na_2B_4O_7 \cdot 8H_2O$ eller $Na_2B_4O_7(OH)_4 \cdot 10H_2O$
- Datolit: $CaBSiO_4(OH)$

Bor förekommer även i olika industriellt tillverkade föreningar såsom:

- Boroxid: B_2O_3 och B_2O
- Bornitrid: BN

Ett annat ämne är *kalciump-metaborit-hexahydrat* som beskrevs ovan i samband med diskussionen om borsyras eventuella påverkan på betong. Ämnet kan framställas genom reaktion mellan kalciumhydroxid och borsyra; Tyrer & Ganjian (9).

Troligen existerar även andra rena borföreningar som kan vara av intresse.

Bor förekommer även i en del *industriella restprodukter*, vilka undersökts som betongtillsats, framförallt i Turkiet som har världens största fyndigheter av bor.

Exempel är:

- ”Borgips” (borogypsum) som framkommer som restprodukt vid tillverkning av borsyra; Boncukcuoglu et al. (13). Materialet är i princip en ”borförorenad gips”, dvs $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ innehållande ca 1,5 vikt-% B_2O_3 .
- Borhaltig ”clay waste” som uppstår som siktrester vid raffinering av borax eller Colemanit; Topcu&Boga (14), Boncukcuoglu et al. (15, 16), Olgun et al. (17), Targan et al. (18). Materialet innehåller ca 7 vikt-% B_2O_3 , men även ca 16 vikt-% MgO ; Boncukcuoglu et al. (15). MgO kan möjligen medföra beständighetsproblem hos betongen.
- ”Colemanite ore waste”. Materialet innehåller ca 20 vikt-% B_2O_3 men endast 5% MgO ; Olgun et al. (17).

Avgörande för påverkan på betongen är följande faktorer:

- Vilken typ av borförening som blandas in, t.ex. vilken löslighet borföreningen har.
- Hur stor mängd av borföreningen som blandas in.

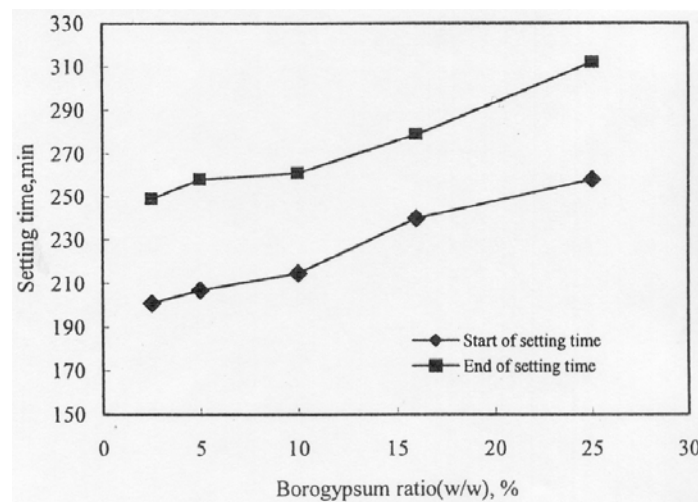
3.2 Påverkan på cementets bindning och betongens tillstyvnande

Många borföreningar är *kraftfulla retardatorer av cementets bindning*. Detta gäller i första hand vattenlösliga borföreningar såsom borsyra och borax. Däremot tycks svårösliga föreningar t.ex. datolit, vilket kan tillsättas som malt material eller i slurryform, ge mindre problem, eller inga problem, med bindningen; Library of Congress (19). Citat: *"In general, the use of datolite as an additive is recommended for the manufacture of boron-containing cements"*. Det nämns ingenting om vad som händer när datolit tillsätts direkt till betong i stället för till cement, men effekten bör vara likartad.

Även kalcium-metaborit-hexahydrat som är ett svårösligt ämne torde kunna användas utan att bindningen störs påtagligt.

Vissa av de industriella restprodukter som nämndes ovan tycks kunna ge bindningsproblem. Ett exempel visas i figur 6; Boncukcuoglu et al. (13). Man har ersatt det gips som normalt används för att reglera bindningen med olika mängder av det borhaltiga restmaterialet, "borgips". Som synes ökar bindetiden med ökande andel borgips. Normal mängd gips i cement är 4-6 vikt-%. Detta ger en bindetid av storleksordningen 2 à 3 timmar. Vid samma mängder borgips är bindetiden 3,5 à 4 timmar, vilket tyder på en större retardation än för ren gips, vilket möjligen är en effekt av borinnehållet. Vid 25% inblandning av borgips i cementet (ca 4 vikt-% av betongvikten, eller ca 90 kg/m³ betong) är bindetiden upp till 6 timmar, vilket kommer att medföra produktionstekniska problem.

90 kg borgips har en borhalt av enbart ca 0,4 kg. För att få effekt på betongens förmåga att bromsa neutronstrålning kanske det fordras mer än så. Det innebär att borgips troligen blir praktiskt oanvändbart.



Figur 6: Inverkan på cementets bindning av inblandning av olika mängd borgips i cementet. Mängden borgips anges som vikt-% av cementvikten.
Boncukcuoglu et al. (13).

De båda andra restmaterialen *clay waste* och *colemanite waste* har högre borhalt än borgips och kan alltså användas i mindre mängd för att ge samma effekt. Även dessa restmaterial har dock visat sig öka bindetiden kraftigt. 5% inblandning av colemanite waste i cementet (utöver den normala gipsmängden 5%) gav en bindetid av 5 à 7 timmar jämfört med 2 à 4 timmar för cement utan bor; Olgun et al. (17). Borhalten i betongen vid 5% inblandning i cementet är ca 5,5 kg per m³ betong.

Den negativa effekten av borhaltiga restmaterial på cementets bindning är så stora även vid måttliga borhalter att det förefaller mest rimligt att inte använda dessa material utan att i stället använda rena borföreningar med låg löslighet.

Provning av inverkan på betongens tillstyvnande

Effekten på betongens tillstyvnande av olika inblandade mängder av olika borhaltiga föreningar kan bestämmas på ett enkelt sätt genom att mäta penetrationsmotståndet vid intryckning av en "stämpel" i betongytan. Metoden, den s.k. Proctormetoden", är standardiserad; SS 13 71 26.

Det rekommenderas att sådana mätningar genomförs för utprovning av lämpliga borhaltiga ämnen och olika mängder av dessa.

3.3 Påverkan på betongens gjutbarhet

Gjutbarheten kan definieras som den färska betongens förmåga att låta sig komprimeras utan orimligt stort komprimeringsarbete, t.ex. vid användning av vibratorstav.

Normalt bestäms gjutbarheten av hur mycket vatten som tillsätts betongen vid blandningen och av använda tillsatsmedel av vattenreducerande och/eller plasticerande typ. Dessutom spelar typ och gradering av ballsten i betongen stor roll.

Det förefaller osannolikt att någon större påverkan skulle ske av att betongen innehåller borhaltiga föreningar. Om dessa är svårslösliga torde de närmast kunna betraktas som normala fillermaterial, dvs. de kan möjligen påverka vattenbehovet och tillsatsmedelsbehovet något. Men att de skulle ge några större gjutbarhetsproblem förefaller osannolikt. Detta framgår även av Topcu&Boga (14) enligt vilken tillsats av borhaltig s.k. clay waste *"had small effect upon the workability of the concrete"*. En viss negativ påverkan på sättmättet kunde dock noteras. I dessa försök användes det borhaltiga materialet som *ersättning* för en del av cementet. Det var alltså inte frågan om en direkt inblandning i betongen.

Provning av inverkan på betongens gjutbarhet

Inverkan av olika typer av borföreningar och olika mängder av dessa på betongens gjutbarhet kan bestämmas enkelt genom olika konsistensmätare. En beskrivning av dessa ges i Johansson&Petersons (20). Vilken metod som är lämpligast sammanhänger med vilken konsistensnivå man är intresserad av. De mest frekventa och enklaste metoderna är:

- Sättmättet
- Utbredningsmättet

Mera ingående information om betongens gjutbarhet fås genom följande metoder, vilka dock sällan används:

- Omformningsmättet: Johansson&Petersons (20).
- Kohesion och viskositet mätt med någon form av betongreometer, t.ex. BML-viskosimetern; ConTec (21).

Sådana mätningar bör användas för att utprova lämpliga typer och doseringar av borföreningar.

3.4 Påverkan på betongens mekaniska egenskaper

Väsentliga mekaniska egenskaper som teoretiskt sett kan tänkas påverkas av inblandade borhaltiga ämnen är:

- Tryckhållfasthet
- Draghållfasthet
- Elasticitetsmodul
- Krypning
- Uttorkningskrympning

Av dessa är uttorkningskrympning den minst intressanta egenskapen eftersom någon större uttorkning knappast sker av bassängväggen.

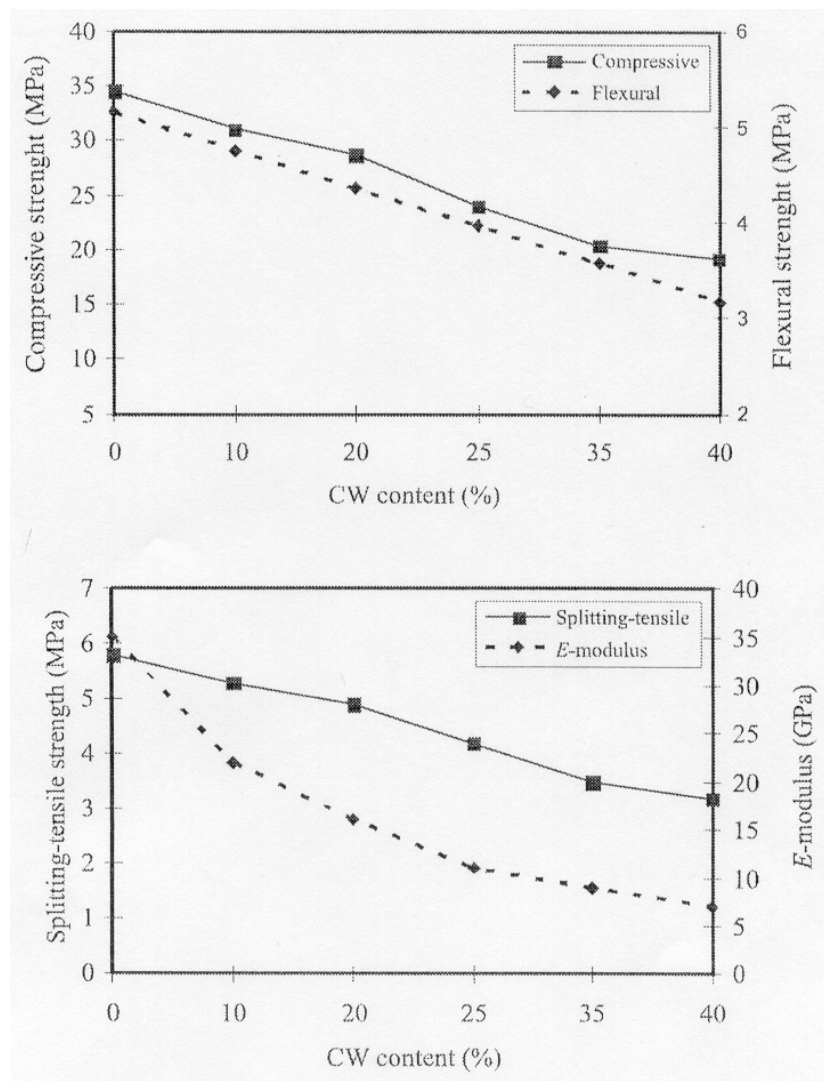
Vissa mätningar har gjorts där en del av cementet *ersatts* med borhaltigt restmaterial med B_2O_3 -halt 16%. Inverkan på tryckhållfasthet, draghållfasthet och E-modul visas i figur 7; Topcu&Boga (14). Betongens ålder vid provning redovisas inte men den torde vara 28 dygn, vilket är den standardiserade tiden för hållfasthetsprovning av betong.

Ökad inblandning ger sänkt hållfasthet och E-modul. Så länge halten bormaterial i cementet understiger ca 10% motsvarande en borhalt av ca 1,8 kg per m^3 betong påverkas hållfastheten tämligen litet. Däremot minskar E-modulen kraftigt även vid små mängder bor.

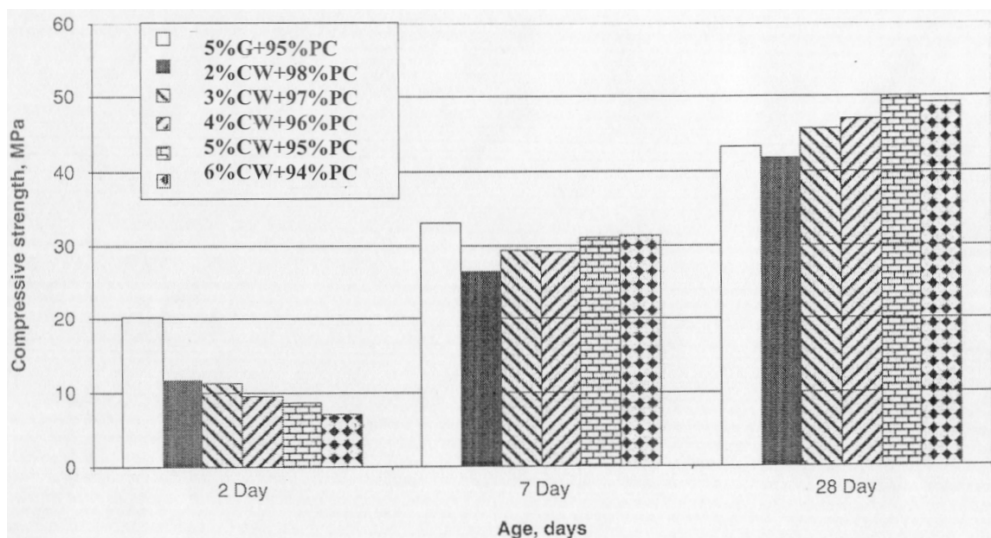
Hållfasthetsförlusten är inte oväntad eftersom ökad mängd bormaterial inblandat i cementet innebär att mängden portlandklinker minskar, vilket medför att det effektiva vattencementtalet ($v_{ct_{eff}} = \text{blandningsvattenhalt} / \text{klinkermängd}$) ökar. Däremot är orsaken till den särskilt stora effekten på E-modul svårförståelig. Den skulle kunna tyda på att cementpastans struktur påverkas på ett sätt som minskar E-modulen i särskilt hög grad.

I en annan undersökning i vilken borhaltigt avfall *ersatt* delar av cementet har man noterat att *korttidshållfastheten* minskar även vid tämligen små borhalter; Olgun et al. (17). Exempel på detta framgår av figur 8 som visar tryckhållfastheten vid olika ålder hos cementbruk där portlandcementklinkern kompletterats med olika mängd "colemanite ore waste" innehållande ca 20% B_2O_3 .

Till skillnad från resultatet i figur 7 ökar 28-dygnshållfastheten med ökande mängd borhaltigt material. Observera att totala mängden bor är låg.



Figur 7: Inverkan på betongens hållfasthet och E-modul av inblandning av boravfall ("boron waste") i cementet; Topcu&Boga (14).



Figur 8: Tryckhållfasthet hos cementbruk tillverkat med olika blandningar av portlandklinker och borhaltigt material, /16/. (G=gips, CW=borhaltigt restmaterial, PC=portlandklinker). Olgun et al. (17).

Resultat från undersökningar av mekaniska egenskaper där bormaterialet tillsatts direkt till betongen saknas. I Library of Congress (19) hävdas dock att, citat: "The addition of waterinsoluble materials -ground mineral datolite or datolite slurry-produced satisfactory results with respect to setting time and mechanical properties".

Krypning är en viktig egenskap hos spännbetongkonstruktioner eftersom krypning medför att förspänningskraften i spännstål gradvis minskar. Det har inte gått att få fram några undersökningar där inverkan av inblandade borföreningar på krypegenskaperna studerats. Den låga E-modul som uppmättes enligt figur 7 hos betong där en viss mängd cement ersatts med borhaltigt material skulle kunna vara en indikation på att krypningen ökar.

Provning av inverkan på betongens mekaniska egenskaper

För vald typ av borförening och inblandad mängd bör inverkan på betongens mekaniska egenskaper bestämmas experimentellt. Följande mätningar är mest väsentliga:

- Tryckhållfasthetens tidsutveckling från 1 dygn upp till minst 91 dygn. Konventionell tryckprovning av gjutna betongkuber eller betongcylindrar. Provningssmetod, EN 12390-3.
- Draghållfasthetens tidsutveckling inom tidsspannet ovan. Provnigen görs som spräckprov enligt EN 12390-6.

Dessutom kan det vara av intresse att undersöka deformationsegenskaperna hos den valda betongblandningen.

- E-modulens tidsutveckling. Enklast är att mäta den dynamiska E-modulen beräknad ur egenfrekvensen vid transversell böjsvängning av en prisma eller cylinder. Provningsmetoden beskrivs t.ex. i Hillerborg (22).
- Krypning vid olika belastningsålder. Metod beskriven i Persson (23) kan användas. Man får då även den statiska E-modulen vid belastningstillfället. Om resultatet efter några månaders vilande last avviker från vad som kan förväntas för normal betong bör krypningen följas under längre tid.

I samtliga fall är det lämpligt att även prova samma typ av betong men utan tillsatt bor.

3.5 Påverkan på betongens beständighet

Kemiskt angrepp.

Det har inte gått att identifiera några publicerade undersökningar av hur inblandade borföreningar påverkar betongens beständighet. Grundämnet bor är troligen inte i sig själv aggressivt. Inte heller borde svårslösliga föreningar som datolit eller kalcium-metaborit-hexahydrat ge några beständighetsproblem.

Teoretiskt sett kan vissa lättlösliga borföreningar ge problem genom att reagera med komponenter i cementet eller dess reaktionsprodukter. Exempel är lättlösliga sulfathaltiga ämnen som kan skapa inre expansion orsakad av reaktion mellan SO_4^{2-} -joner och det använda cementets innehåll av aluminatföreningar. Även lättlösliga alkaliska borföreningar kan tänkas ge problem genom att reagera med vissa ballasttyper som innehåller reaktiv kiselsyra.

Sulfatproblemet kan troligen elimineras genom användning av sulfatresistent cement. Alkaliproblemet brukar kunna undvikas genom att mängden $\text{Na}_2\text{O}+0,66\cdot\text{K}_2\text{O}$ hålls under 3 kg per m^3 betong samtidigt som lågalkaliskt cement (LA-cement enligt standarden SS 13 42 03) och icke-reaktiv ballast används.

Fysikaliska angrepp t.ex. frostangrepp är inte relevant i samband med kondensationsbassänger.

Korrosionsangrepp på tätplåt eller armering orsakat av inblandade borföreningar är osannolikt. Sådant angrepp kan enbart uppträda om passiveringen av stålet, vilken orsakas av betongens höga pH-värde, upphävs på något sätt. Den vanligaste orsaken i kloridfri miljö är karbonatisering av betongen, dvs. reaktion mellan betong och koldioxid hos omgivande luft. Karbonatisering är osannolik på grund av betongen omges av vatten. Det är inte heller sannolikt att ingjutna borföreningar skulle sänka pH-värdet till en nivå där korrosion kan starta.

En annan teoretiskt möjlig orsak till korrosion är punktangrepp orsakat av att passiveringen bryts igenom lokalt. Att bor skulle kunna medföra punktangrepp är mycket osannolikt. Kloridhaltiga eller sulfidhaltiga borföreningar måste däremot undvikas eftersom de kan orsaka punktangrepp (gropfrätning) på stål.

Betong kan urlakas av rent vatten. Sannolikheten är liten för en kondensationsbassäng eftersom den omges av en rostfri plåt.

Magnesium i det använda borhaltiga materialet kan medföra beständighetsproblem eftersom viss typ av magnesiumföreningar kan ge svällning.

Provning av inverkan på betongens beständighet

Det är troligen inte nödvändigt att göra några särskilda undersökningar av inverkan av ingjutna borföreningar på betongens beständighet. Det finns dock provningsmetoder som kan användas med vilka den borhaltiga betongen kan jämföras med samma betongblandning utan tillsatt bor.

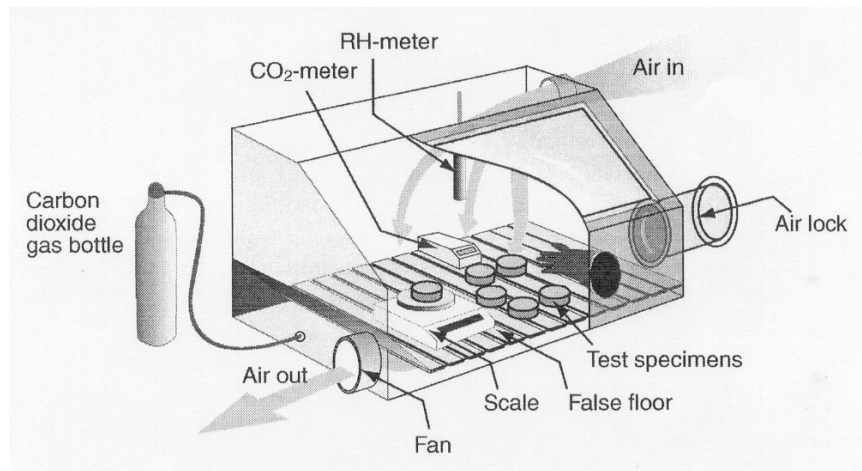
Risken för sulfatexpansion kan undersökas med testmetoden ASTM-C1012/C1012M. Det finns emellertid ingen anledning att använda denna metod om borföreningen saknar sulfatjoner.

Risken för alkali-ballastreaktioner kan t.ex. undersökas med provningsmetoden ASTM-C1260.

Flertalet beständighetsproblem avgörs till stor del av *betongens permeabilitet* för vatten och gas. Det kan därför vara av intresse att undersöka hur dessa egenskaper påverkas av inblandade borföreningar. Det är särskilt en jämförelse med en referensbetong utan inblandad bor som är intressant. Markanta skillnader mellan de båda betongtyperna kan vara en indikation på att materialstrukturen påverkats av borinblandningen. Lämpliga standardiserade testmetoder saknas. Följande mätprinciper kan tillämpas:

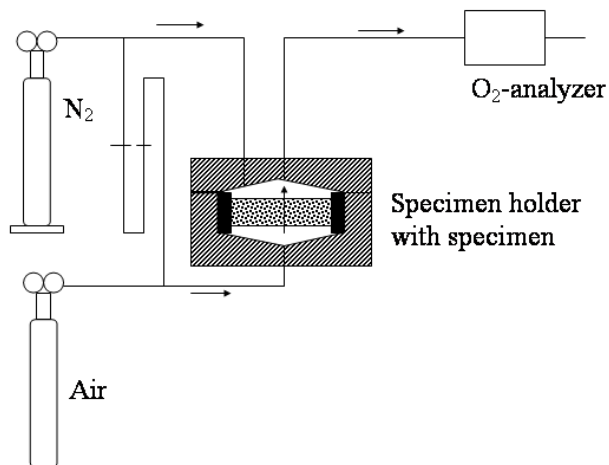
Mätning av gasdiffusion:

Alt 1: Mätning av karbonatiseringshastighet genom exponering av betong i luft med förhöjd koldioxidhalt. Metoden ger ett mått på transportkoefficienten för diffunderande gas. Den har använts i Utgenannt (24). Snabbare karbonatisering vid konstant cementhalt och vattencementtal tyder på en öppnare, mer permeabel materialstruktur. Ett exempel på en mätutrustning visas i figur 9.



Figur 9: Exempel på en mätutrustning för undersökning av koldioxidinträngning (karbonatisering) av betong; Utgenannt (24).

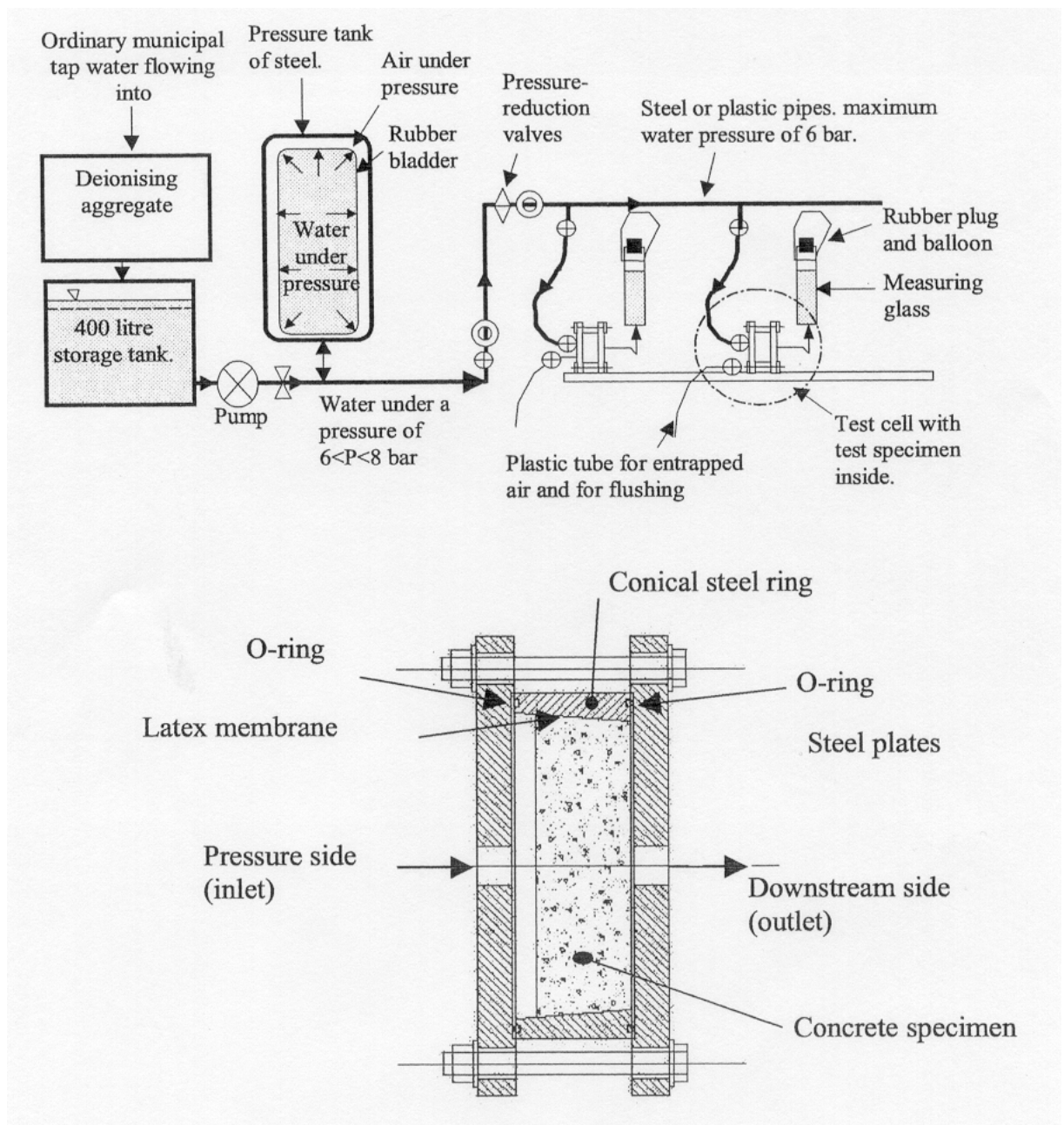
Alt 2: Ett alternativ är att direkt mäta syrgastransport genom betongen. Mätprincipen visas i figur 10.



Figur 10: Metod för mätning av syrgasdiffusion genom betong; Tuutti (12).

Mätning av permeabilitet för vatten under tryck:

Metoden har använts av Ekström (26). Exempel på dennes mätutrustning visas i figur 11.



Figur 11: Exempel på en mätutrustning för undersökning av betongs permeabilitet för vatten under yttre övertryck; Ekström (26).

En eventuell påverkan av ingjutna borhaltiga föreningar på betongens strukturella uppbyggnad kan enkelt studeras genom dess påverkan på betongens jämviktsfuktkurva (sorptionsisoterm för vatten). Ur denna kan porstorleksfördelningen hos betongen beräknas och jämföras med porstorleksfördelningen för motsvarande betong utan ingjutna borföreningar.

4 Referenser

1. Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H.: *Inorganic Chemistry. Second Edition*. Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo, 1994.
2. Anonym: *Informationsbroschyr avseende borsyra*. Utgiven av företaget Manufacturas Los Andes, Argentina.
3. CEMBUREAU: *Use of concrete in aggressive environments. Cembureau recommendation. First edition*. Paris 1978.
4. Rombén, L.: *Kemiskt angrepp*. Kapitel 23 i Betonghandbok Material. Svensk Byggtjänst, 1994.
5. Rombén, L.: *Aspects on testing methods for acid attack on concrete*. Cement och Betong Institutet, CBI, Research Fo 1:78. Stockholm 1978.
6. Rombén, L.: *Aspects on testing methods for acid attack on concrete –further experiments*. Cement och Betong Institutet, CBI, Research Fo 9.79. Stockholm 1979.
7. Biczok, I.: *Concrete Corrosion. Concrete Protection*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972
8. Fagerlund, G.: *Leaching of concrete. The leaching process, Extrapolation of deterioration. Effect on the structural stability*. Avd. Byggnadsmaterial, LTH. Rapport TVBM-3091, Lund 2000.
9. Tyrer, M., Ganjian, E.: *Calcium Borate Binders – A summary of experiments by Mark Tyrer and Essie Ganjian*.
mtyrer.net/resources/Calcium+Borate+Binders.pdf
10. Fagerlund, G.: *Livslängdsberäkningar för betongkonstruktioner. Kap. 4 "Surt ytangrepp"*. avd. byggnadsmaterial, LTH. Rapport TVBM-3070, Lund 1996.
11. Jin, X.Y., Jin, N.G., Tian, Y.: *Study on the behaviour and durability of reinforced concrete in boric acid environment*. Key Engineering Materials (vol. 400-402), Advances in Concrete and Structures, Oct. 2008.
12. Tuutti, K.: *Corrosion of steel in concrete*. Cement och Betong Institutet. Report Fo 4:82, 1982.

13. Boncukcuoglu, R., m. fl.: *Utilization of borogypsum as set retarder in Portland cement production*. Cement and Concrete Research, 32(2002).
14. Topcu, I. B., Boga, A.R.: *Effect of boron waste on the properties of mortar and concrete*. Waste Management & Research, Oct 6. 2009.
15. Boncukcuoglu, R., m. fl.: *Utilization of trommel sieve waste as an additive in Portland cement production*. Cement and Concrete Research, 32(2002).
16. Boncukcuoglu, R., m. fl.: *Comparison of radioactive transmission and mechanical properties of Portland cement and a modified cement with trommel sieve waste*. Cement and concrete Research, 35(2005).
17. Olgun, A., Kavas, T., Erdogan, Y, Once, G.: *Physico-chemical characteristics of chemically activated cement containing boron*. Science direct, 42(2007)
18. Targan, S, Olgun, A., Erdogan, Y, Sevine, V.: *Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash and fly ash on the properties of Portland cement*. Science Direct 33(2003).
19. Library of Congress Washington DC Aerospace Technology Div.: *Radiation protection through boron-containing cements and concretes*. Defense Technical Information Center (DTIC), 1961.
(Tyvärr är endast ett abstract tillgängligt. Rapporten har visat sig vara omöjlig att få fram, vare sig från USA eller från DTIC's svenska ombud, Studsviklaboratoriet.)
20. Johansson, A., Petersons, N.: *Betongmassa*. Kapitel 8 i Betonghandbok Material. Svensk Byggtjänst, 1994.
21. ConTec.: Steypuækni ehf. Reykjavik, Island.
22. Hillerborg. A.: *Deformationer under last*. Kapitel 13 i Betonghandbok Material. Svensk Byggtjänst, 1994.
23. Persson, B.: *Quasi-instantaneous and Long-term Deformations of High-Performance Concrete*. Avd. byggnadsmaterial, LTH. Report TVBM-1016, 1998.
24. Utgenannt, P.: *The influence of ageing on the salt-frost resistance of concrete*. Avd. byggnadsmaterial, LTH. Report TVBM-1021, 2004.
25. Ekström, T.: *Leaching of concrete. The leaching process and its effects*. Avd. byggnadsmaterial, LTH. Report TVBM-1020, 2003.

ELFORSK

SVENSKA ELFÖRETAGENS FORSKNINGS- OCH UTVECKLINGS - ELFORSK - AB

Elforsk AB, 101 53 Stockholm. Besöksadress: Olof Palmes Gata 31
Telefon: 08-677 25 30, Telefax: 08-677 25 35
www.elforsk.se