Uppdragsrapport nr 2006-145

Undersökning av kalkstensplattor i fuktig miljö med cementbaserade fästmassor

Cement och Betong Institutet

Cement och Betong Institutet
FoU Laboratorium

Uppdragsrapport nr 2006-145

Undersökning av kalkstensplattor i fuktig miljö med cementbaserade fästmassor

Jan Trägårdh
Fil.lic

Mariusz Kalinowski
Fil.lic

2006-11-07

Uppdragsgivare: Sveriges Stenindustriförbund

Nyckelord: natursten, plattor, kalkutfällningar, puzzolan, avflagning, cement, sättbruk

Antal blad: 20, exklusive bilagor (1-5)

Cement och Betong Institutet
FoU Laboratorium

Nr 2006-145
2006-145

Undersökning av kalkstensplattor i fuktig miljö med cementbaserade fästmassor

1 Omfattning

Cement och Betong Institutet (CBI) har utfört en undersökning av olika typer av kalkstensplattor och hur mottagliga dessa är med avseende på utfällningar och avflagningar på ytorna i fuktig miljö med cementbaserade fästmassor. I undersökningen ingick totalt 16 stensorter och 14 cementbaserade fästmassor med tillhörande fogmassa. Av de 16 stensorterna var 12 stycken svenska kalkstenstyper, 2 stycken svenska marmortyper och 2 stycken utländska kalkstenstyper. Undersökningen omfattar olika delstudier som kan sammanfattas enligt följande:

- Provning av kalkstensplattor. Simulering av våtrumsmiljö där kombinationer av de 16 stensorterna och 14 fästmassorna klassificerades med avseende på utfällning och avflagning. En referens med stenplattor och enbart vatten provades också. Tabell med sammanställning av resultat och fotodokumentationer finns redovisade i Bilaga 1, 2 och 4.
- Svepelektronmikroskopering och analys (SEM-EDS) av stenar och fästmassor. Bilder i SEM av stenstrukturer och avflagningar. Elementanalyser av fästmassor utfördes och finns redovisad i Bilaga 3.
- Röntgenanalys med diffraktometer (XRD) av två stycken utfällningar inklusive avflagat material.
- Undersökning av tillsatsmaterial i 5 stycken fästmassor i stereomikroskop. Klinkerkomponenten siktades bort och resten undersöktes med avseende på puzzolaniskt material.

- Sammanställning av information från SSFs Stenkartotek och från produktblad av fästmassor. Informationen korrelerades sedan med övriga resultat.

Nedan följer en redovisning av resultaten från de olika delstudierna. Efteråt följer ett kapitel med slutsatser och diskussion. Bilagor finns samlade i slutet av rapporten och är numrerade enligt följande:
Bilaga 1, Tabell, sammanställning av resultat från provningen.
Bilaga 2, Fotodokumentation från provning med vatten.
Bilaga 3, Analyser av fästmassor.
Bilaga 4, Fotodokumentation från provning med fästmassor.
Bilaga 5, Tidigare undersökning av Mauritz Lindström.

2 Resultat

2.1 Provning av kalkstensplattor - Simulering av våtrumsmiljö

Sammanlagt 16 olika stensorter provades med 14 olika fästmassor. Sex plattor av varje typ fixerades med ett ca 5 mm tjockt, tandat, lager av fästmassan i ett plastkärl. Fogmassa applicerades i en ca 2 mm tjock fog och plastkärlen placerades i ett rum med 18-20 °C. Sedan befuktades fästmassan med jämna intervall. Försöket pågick i 4-5 månader varefter eventuella utfällningar, missfärgningar och avflagningar på respektive plattyp dokumenterades (Bilaga 1). En fotodokumentation av plattorna efter försöket finns redovisad i Bilaga 4. På de plattor där utfällningar och avflagningar observerades tvättades en platta med en "Scotch-brite" svamp och diskmedel för att se om utfällningen försvann. I de fall där utfällningen inte försvann, skrapades stenen med ett rakblad för att se om den gick att få bort och om ytan var skadad.

Observationerna klassificerades i fyra olika grader: 0) ingen utfällning, 1) utfällningen försvinner vid tvättning och plattan ser intakt ut, 2) utfällningar finns kvar efter tvättning och avflagningar eller missfärgningar kan framträda i vissa fall och 3) avflagning, missfärgning eller utfällning kvar efter skrapning. Skadegrad 2 och 3 betraktas som bestående och 0 och 1 som oskadade.

För att utreda om enbart vattenbelastning kan medföra att utfällningar, missfärgningar eller avflagningar bildas på plattornas ytor placerades de mest känsliga stensorterna på en vettexduk i ett plastkärl. Plastkärlet placerades sedan i ett rum med 50 % RF och 20 °C. Vatten fylldes sedan på med jämna intervall till ca halva plattjockleken. Efter ca 3,5 månader fotograferades plattorna (se Bilaga 2).

Resultat

Resultaten av undersökningen visade att kalkstensplattornas struktur och mineralogi tycks spela en stor roll för bildandet av utfällningar och avflagningar. Detta framgår av Bilaga 1, där man kan notera att skadegraden i stort styrs av stensorten. En inte betydelselös roll spelar dock även fästmassans sammansättning, vilket har resulterat i att skadegraden för några stensorter kan variera mellan 1 och 3 eller mellan 1 och 2 beroende på fästmassan.

Stenens betydelse

De svenska stensorter som tycks ha en ogynnsam struktur och mineralogi är kalkstenarna från Öland samt ljusgrå Borghamn. Med några undantag klara inte dessa stensortena provningen med någon fästmassa. De utländska stensorterna, Azul Valverde och Jura Gelb, tycks också ha en ogynnsam struktur. Jura Gelb klarar sig dock bättre än Azul Valverde i provningen. För övrigt klarar de svenska stensorterna provningen relativt bra. De två marmorsorterna var intakta efter provningen med alla fästmassor.

Undantagen från ovanstående generella bild anses bero på fästmassans sammansättning. Orsaken till detta behandlas nedan.

Skadorna på stenarna är antingen avflagningar, missfärgningar eller massiva vita utfällningar som inte har gått att tvätta bort. Det vanliga är en kombination av alla tre typerna. Utfällningar i kombination med att stenen är porös och visar "resningar" medför att utfällningen fäster hårdare i plattytan. Nedan visas ett diagram (Fig. 1) med antalet skador (3) för respektive ölandskalksten som funktion av vattenabsorptionstalet. Vattenabsorptiontalet (porositeten) påverkar dock i första hand hur mycket utfällningar, "resningar" och missfärgningar som bildas nära eller på ytan, inte om avflagningar sker.

Orsaken till avflagningar, som i första hand drabbar Ölandskalkstenen, anses vara orsakad av förekomsten av ett lermineral (glaukonit). Detta behandlas vidare i kapitel 2.2 och 2.3.

Provning i vatten

Provningen av kalkstenar i rent vatten, dvs utan någon fäst- och fogmassa inblandad, visade att det bildas vita utfällningar, "resningar" och missfärgningar på vissa Ölandskalkstenar samt vita utfällningar på ljusgrå Borghamnskalksten och Azul Valverde. Det bildas mer utfällningar på vissa stenar än andra och i stora drag stämmer mängden av utfällningar med vattenabsorptionstalet i Fig. 1 Diagrammet visar antalet skadade stenar från provning med fästmassor men provning i vatten visar samma trend.

Denna rapport får endast återges i sin helhet om inte CBI i förväg skriftligen godkänt annat. CBI uppdragsrapport 2006-145

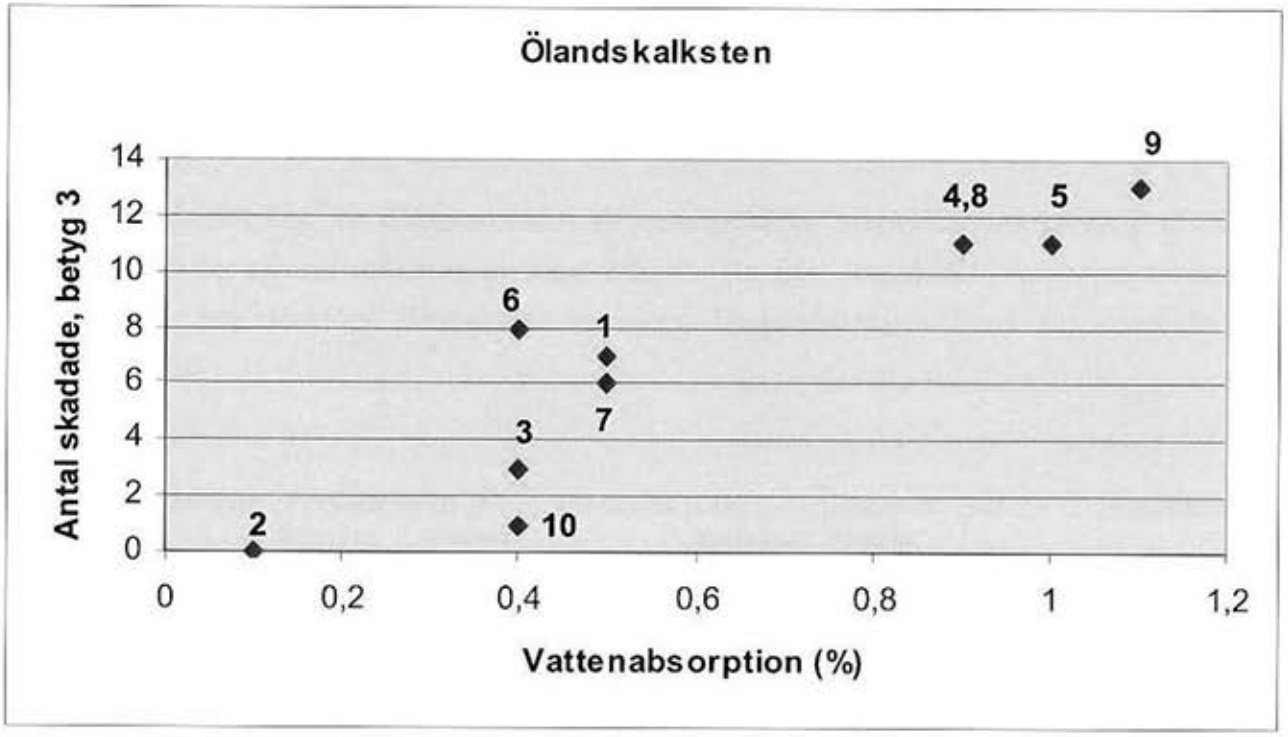


Fig. 1. Förhållandet mellan antalet skador för olika kalkstenar och vattenabsorptionstalet. Förutom Ölandskalksten finns kolmårdsmarmor med som referens (2) och Kinnekulle nr. 3 (10) samt ljusgrå Borghamn (1). De övriga stensorternas identitet framgår av Bilaga 1.

Stensorterna nr. 9, 8, 4 och 5 från Öland visar således mest utfällningar tillsammans med Azul Valverde. Även på sten nr. 7, 1, 6 och 3 förekommer det betydande mängder utfällningar. Vissa utfällningar går lätt att ta bort medan andra sitter hårdare. På sten nr. 4, 9 och 8 förkom även tydliga missfärgningar och på vissa stenar kunde det även observeras små "resningar" på ytan i stereomikroskop. En fotodokumentation av stenarna finns i Bilaga 2.

Generellt kan man säga att resultaten från provningar i vatten följer samma tendens som provningen med olika fästmassor. Utfällningarna är emellertid långt ifrån lika omfattande och av olika sammansättning. Utfällningarna i vatten består enbart av kalciumkarbonat. Utfällningarna med fästmassor består huvudsakligen av kalciumkarbonat, gips och ettringit (se kap. 2.2). Gips och ettringit och en stor del av kalciumkarbonaten härstammar från fästmassan. Kalciumkarbonaten som finns på stenar som är lagda i vatten kommer från upplöst sedimentär kalcit i själva stenen. Denna process är trög och tar därför betydligt längre tid än transporten av lösta joner från fästmassan.

Fästmassans betydelse

Som framgår av Bilaga 1 spelar även fästmassans sammansättning en viss roll. Det kan avläsas i antalet bestående skador (skadegrad 2 eller 3) för respektive fästmassa i Bilaga 1. De fästmassor som har påverkat minst antal stensorter med bestående skador är nummer 1, 2, 3,

6, 8, 11 och 12. Med dessa fästmassor var antalet stensorter med bestående skador 8-9 stycken. Fästmassor med den mest ofördelaktiga sammansättningen gav bestående skador och fastsittande utfällningar på 12 stensorter.

Efter en undersökning av fästmassorna i stereomikroskop, svepelektronmikroskop (SEM-analys) och efter sammanställning av känd information från produktblad kunde en tendens skönjas som kan förklara fästmassans inverkan. Undersökningen finns sammanställd i Tabell 1 nedan.

Fäst-massa	Cem-typ	Portland cem. % Intervall	Median	Ca-sulfat	Ca-karbonat	Polymer Median	pH	Pozzolan
1	Al-cem	10-30 %	20%	0-10 %	20-30 %	5%	12	
2	Trass	50-100 %	75%				12	Ja
3	Al-cem	1-5 %	3%				11	nej
4		30-40 %	35%		20-25 %		12	
5	vit cement	35-45%	40%			10%		5-15%
6	Al-cem	25-35%	30%	1-5%		10%		
7		35-45%	40%			10%		
8		25-50%	38%	ja	finns	5%	12	silikatkulor
9	vit cement	25-50%	38%				12,8	
10	vit cement	20-50 %	35%			3,50%		
11	vit cement	30-40%	35%	ja	ja	2,50%		silikatkulor
12	Al-cem	1-5%	3%	1-5 %	20-30 %	2,50%		
13		20-100%	60%				12	
14		30-60%	45%				13	

Tabell 1. Sammanställning av information om fästmassor.

De fästmassor som kan associeras med minst antal skador på stenar har en sammansättning som avviker från de fästmassor som hör ihop med flest antal skador.

Den viktigaste skillnaden består i vilken typ av cement som huvudsakligen förekommer som bindemedel samt om puzzolaniska tillsatsmaterial i tillräckligt stor mängd finns. Som visas i Bilaga 1, är fästmassorna 1,2, 3, 6,8, 11, och 12 associerade med minst antal skador.

Av dessa fästmassor är 1, 3, 6 och 12 baserade på aluminatcement. Aluminatcement har betydligt lägre halter av tex kalcium, natrium och kalium än vanligt Portland cement. Detta medför att utfällningar där kalcium ingår blir mindre omfattande och i vissa fall helt uteblir.

Fästmassorna 2, 8 och 11 innehåller puzzolaniskt material i betydande mängder. Puzzolaniskt material är tex trass (vulkanisk aska som runda partiklar), silikapulver eller silikatkulor. Dessa

material reagerar med kalciumhydroxid när Portland cement blandas med vatten och bildar en kalcium- natrium- och kaliumrik silikagel i fästmassan. Förutom att binda dessa ämnen medför bildandet av silikagelen även att fästmassan blir tätare. Den största inverkan har emellertid puzzolanen genom att binda dessa ämnen så att en mindre mängd lösta joner kan transporteras och bilda utfällningar på ytan. Fästmassa 2 kan betecknas som ett trasscement med vulkaniskt material. Fästmassorna 8 och 11 innehåller ett betydande inslag av syntetiska silikakulor. I fästmassa 4 observerades silikakulor, fast i mindre mängd.

Alla fästmassorna har emellertid inte undersökts och produktbladen är ofullständiga med avseende på puzzolaniskt material. Enligt produktbladet skall även fästmassa 5 innehålla silikakulor men i mindre utsträckning (5-15 %). Undersökningen ger ändå en generell trend som visar att ovan nämnda fästmassor är associerade med ett mindre antal skador. Detta visar också Fig. 2 där innehållet av normalt Portland cement i respektive fästmassa är avsatt mot antalet skador som fästmassan är associerad med.

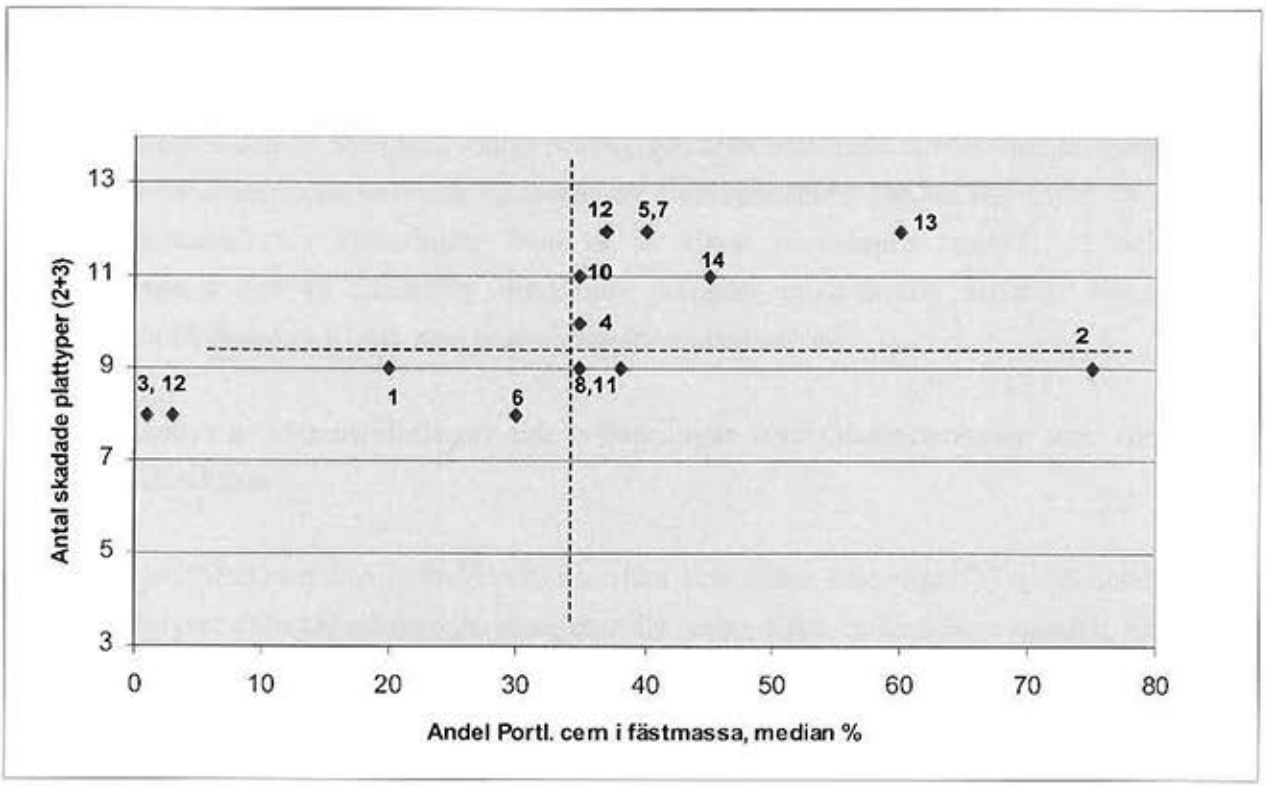


Fig 2. Sambandet mellan andelen Portland cement i fästmassa 1-14 och antalet bestående skador. Fästmassorna i nedre vänstra hörnet är aluminatcementbaserade. Fästmassorna i nedre högra hörnet har betydande puzzolan inblandning.

Ju högre andel Portland cement i fästmassan, desto mindre andel aluminatcement, puzzolan eller sand. Portlandcement innehåller höga halter av kalcium (kalciumhydroxid), kalium och natrium som antingen kan ge utfällningar på ytan eller interagera med lermineral i stenen. Risken för massiva och hårt sittande utfällningar samt missfärgningar ökar därmed om andelen Portlandcement är högt i förhållande till övriga komponenter .

I Fig. 2 är fästmassorna i det nedre vänstra hörnet baserade på aluminatcement, vilket i sig medför en liten andel Portland cement. Fästmassa 3 och 12 är mer eller mindre rena aluminatcement. Fästmassorna i det nedre högra hörnet har betydande inslag av puzzolaner.

Fästmassorna i övre högra hörnet saknar förmodligen eller alternativt innehåller låga halter av puzzolaner eller aluminatcement. Fästmassa 4, som ligger över den streckade linjen, innehåller en lägre andel puzzolaner än fästmassorna 2, 8 och 11. En komplett bild saknas dock eftersom produktbladen ofta saknar denna typ av information och alla fästmassorna inte undersökts.

Noterbart är att även de fästmassor som ger bäst resultat inte klarar att undvika skador på Ölandskalkstenarna och ljusgrå Borghamn. Undantag förekommer dock med två stensorter från Öland (nr. 3 och 7). Sten nr. 3 klarar provningen utan bestående skador med fästmassorna 6, 12, och 14. Fästmassorna 6 och 12 består av aluminatcement medan fästmassa 14 måste lämnas oförklarad för närvarande. Sten nr. 7 klarar provningen med 8, 11 och 12. Fästmassorna 8 och 11 innehåller betydande mängder puzzolaniskt material i form av silikakulor och fästmassa 12 är som sagt aluminatcementbaserad.

2.2 Analys av vita utfällningar och avflagningar från Ölandskalksten med röntgen diffraktion

Med röntgendiffraktion kan man identifiera olika kristallina föreningar bl. a. mineral. Vid analysen belyser man provet med en röntgenstråle under olika vinklar. Som resultat får man ett röntgendiffraktogram, som visar toppar vid olika vinklar, (° 2Θ). Varje kristallin förening har toppar vid bestämda vinklar. Detta gör det möjligt att identifiera olika föreningar.

Då man har ett stort antal föreningar i samma prov fås många toppar, som delvis överlappar varandra från olika föreningar. Detta gör identifieringen svårare.

Analys av utfällning på platta 5, fästmassa 7 och platta 9, fästmassa 6

Två prover analyserades, dels en utfällning från platta 5 fästmassa 7 och utfällning från platta 9 fästmassa 6.

Proverna innehöll i stort sett samma föreningar, men i något varierande halter. Utfällningen på platta 9 innehöll t. ex. mera kalciumkarbonat, $CaCO_3$.

För övrigt innehöll proverna bl. a. ettringit, gips och en del glimmermineral bl. a. glaukonit. Huvudtopparna för ettringit och glaukonit sammanfaller delvis. Topparna för kalcit, ettringit, gips och glaukonit är markerade i Figur 3 samt huvudtopparna för hand.

För att konstatera om ett mineral har svällande egenskaper eller ej kan man glykolbehandla provet. Härvid får man en förskjutning av en eller flera toppar i röntgendiffraktogrammet.

Detta gjordes på utfällningar från platta 9 och en förskjutning av toppen vid 9,2° 2Θ erhölls, dvs. där glaukoniten ligger, se Figur 4.

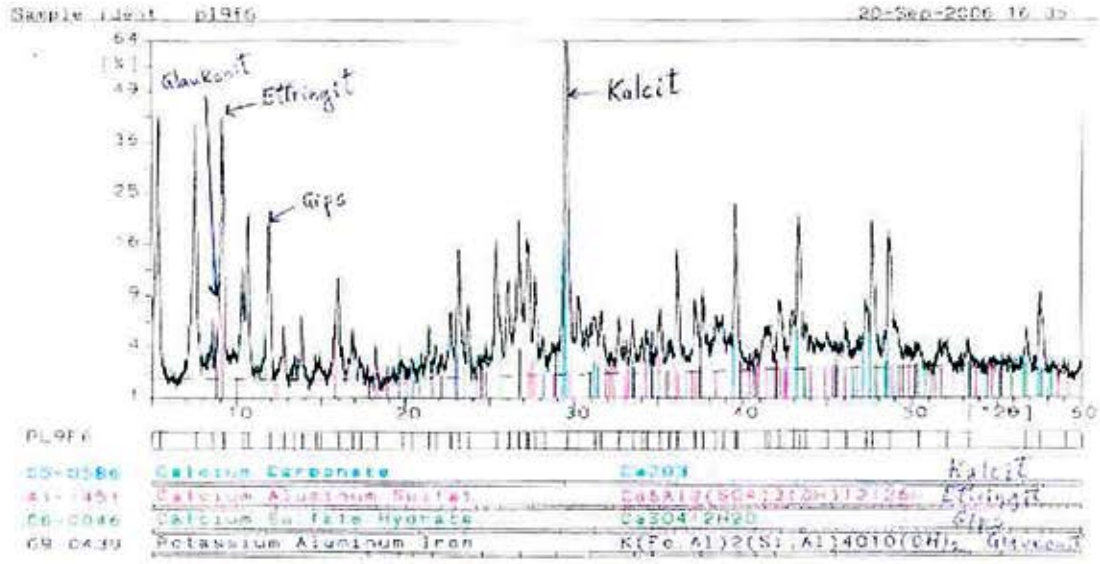
På lågvinkelområdet vid ca 5-6° 2Θ ligger olika smektiter, vilka har svällande egenskaper. Vid glykolbehandling erhölls ingen förskjutning av toppen vid 5,4° 2Θ, alltså är det troligen inte frågan om en svällande lera, dvs smektit.

Vid upphettning till 300°C kollapsar strukturen hos smektiter, vilket i röntgendiffraktogrammet visar sig genom att toppen vid lågvinkelområdet helt försvinner. Upphettning vid 320°C gjordes, men toppen försvann inte helt. Detta tyder på att rena smektiter inte fanns i provet.

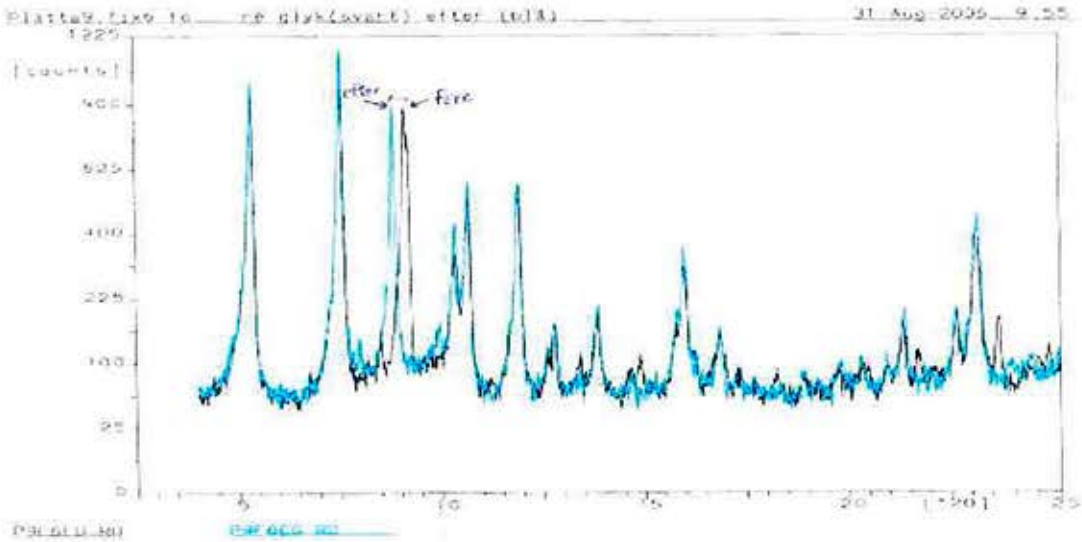
Slutsats

Utfällningen på platta 9 innehåller svällande glimmer (glaukonit), men inga svällande leror (smektiter). Även platta 5 innehöll glaukonit. Vita utfällningar bestod huvudsakligen av ettringit, gips och kalciumkarbonat.

Denna rapport får endast återges i sin helhet om inte CBI i förväg skriftligen godkänt annat. CBI uppdragsrapport 2006-145



Figur 3. Huvudtopparna för kalcit, ettringit, gips och glaukonit markerade för hand.



Figur 4. Förskjutningen av toppen vid 9,2° 2Θ efter glykonering.

2.3 SEM-analys av några stensorters struktur

Nedan följer SEM-bilder på strukturen i Ölandssten sten nr 4 och 5 efter provning med fästmassa 5. Som jämförelse visas även Kinnekulle 3. EDS-kartor på polerade sågsnitt, vinkelrätta mot stenplattornas ytor, framställdes med hjälp av svepelektronmikroskop (SEM) utrustat med energidispersiv röntgenspektroskop (EDS). En EDS-karta (Bild 3, 4 och 7) visar fördelningen av ett grundämne som dess relativa halt (ljusare färg = högre halt). I detta fall har vi valt att visa fördelningen av kisel som är vanligt förekommande i lermineral men inte i kalciten som är huvudbeståndsdel i kalkstenen. Bild 1, 2, 5 och 6 är tagna med bakåtspridda elektrondetektor kopplad till SEM som visar avflagningar och mörka områden som innehåller ler.

Bild 1, 2, 3 och 4 visar avflagningar och kraterbildningar i ytan. Bild 2 visar en närbild där man kan observera att kraterbildningen är förknippad med en ansamling av lera (mörk klump på bilden). Det ät således leran i stenen som orsakar avflagningar i ytan. Som tidigare visats i kapitel 2.2 består leran av flera olika mineral där ett har identifierats som svällande, nämligen glaukonit. Glaukoniten sväller företrädelsevis på grund av att natrium och kalium absorberas i kristallgittret. Det fordras mycket små mängder av dessa ämnen för att åstadkomma svällning i glaukonit. Det är sannolikt att det förekommer tillräckligt med lösta alkalijoner med de flesta fästmassorna. Det är inte helt uteslutet att det förekommer andra svällande lermineral än glaukonit. I så fall kan svällning ske även i rent vatten. Avflagning har dock inte observerats vid tidpunkten när provningen med vatten avslutades.

Denna rapport får endast återges i sin helhet om inte CBI i förväg skriftligen godkänt annat. CBI uppdragsrapport 2006-145

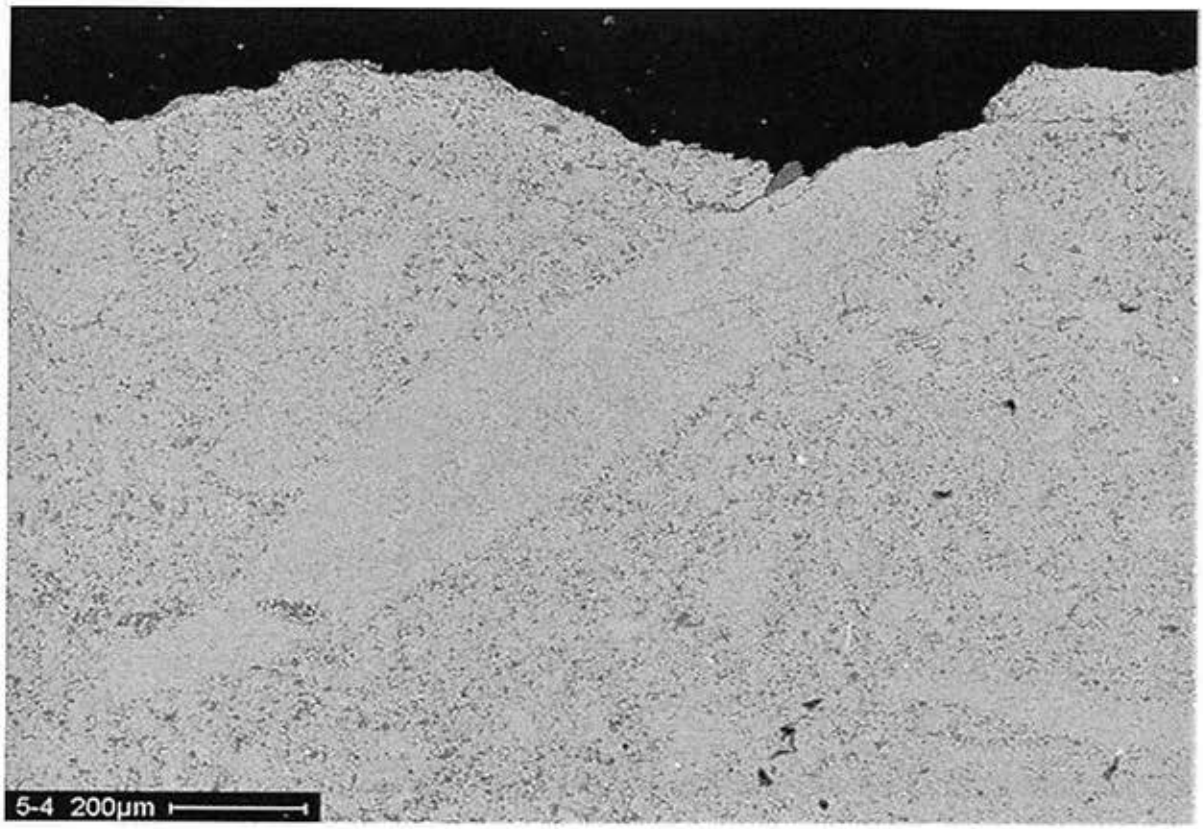


BILD 1. Sten nr 4, Ölandssten Röd B1 – fästmassa nr 5. Kraterbildning i ytan.

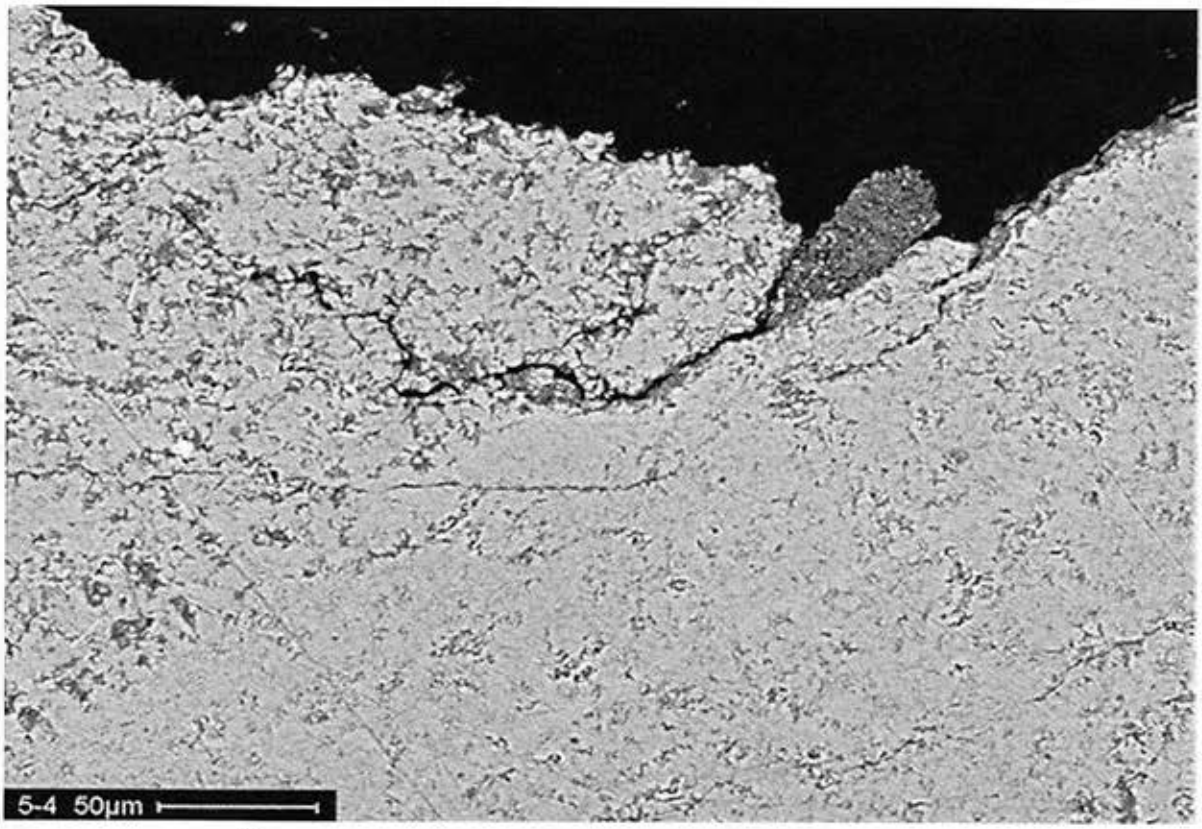


BILD 2. Sten nr 4, Ölandssten Röd B1 – fästmassa nr 5. Närbild av Bild 1. Notera det mörka partiet i kraterbotten som består av lermineral.

Denna rapport får endast återges i sin helhet om inte CBI i förväg skriftligen godkänt annat. CBI uppdragsrapport 2006-145

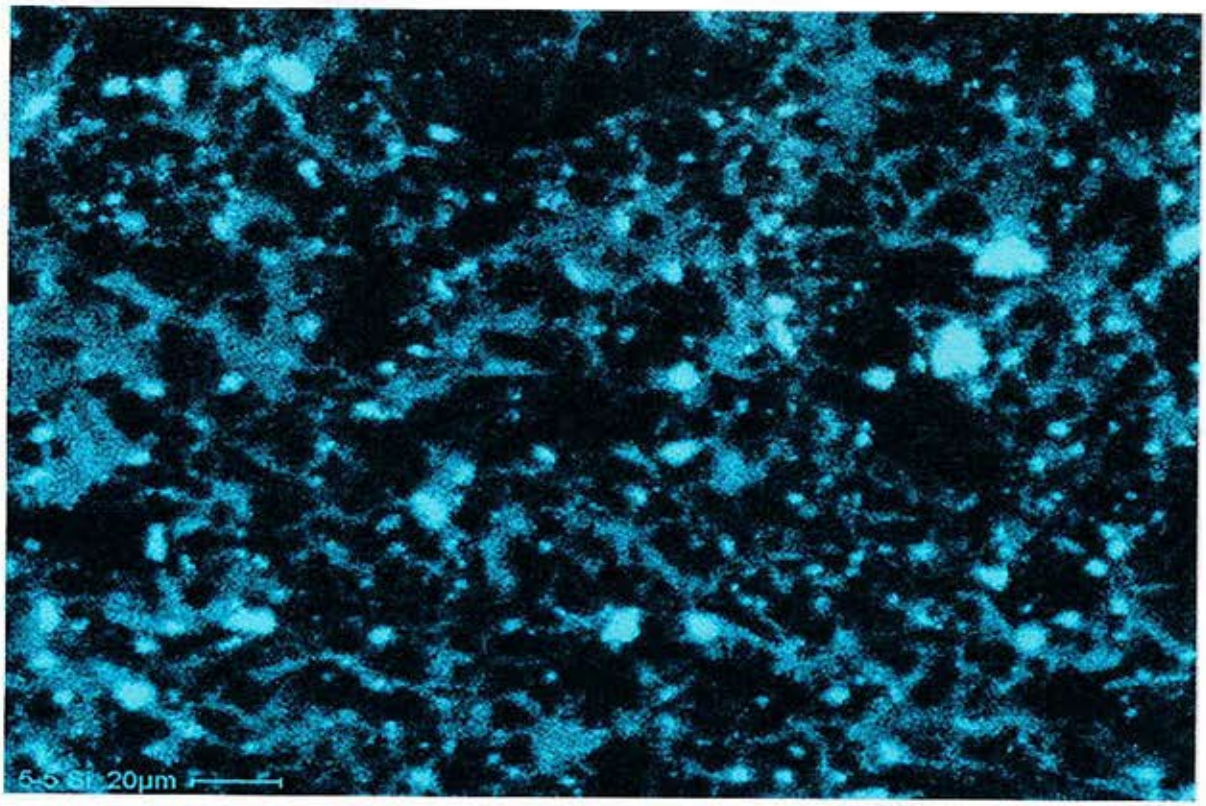


BILD 3. Sten nr 4, Ölandssten Röd B1 – fästmassa nr 5. EDS-karta (kisel). Leran framträder som ljusa fläckar.

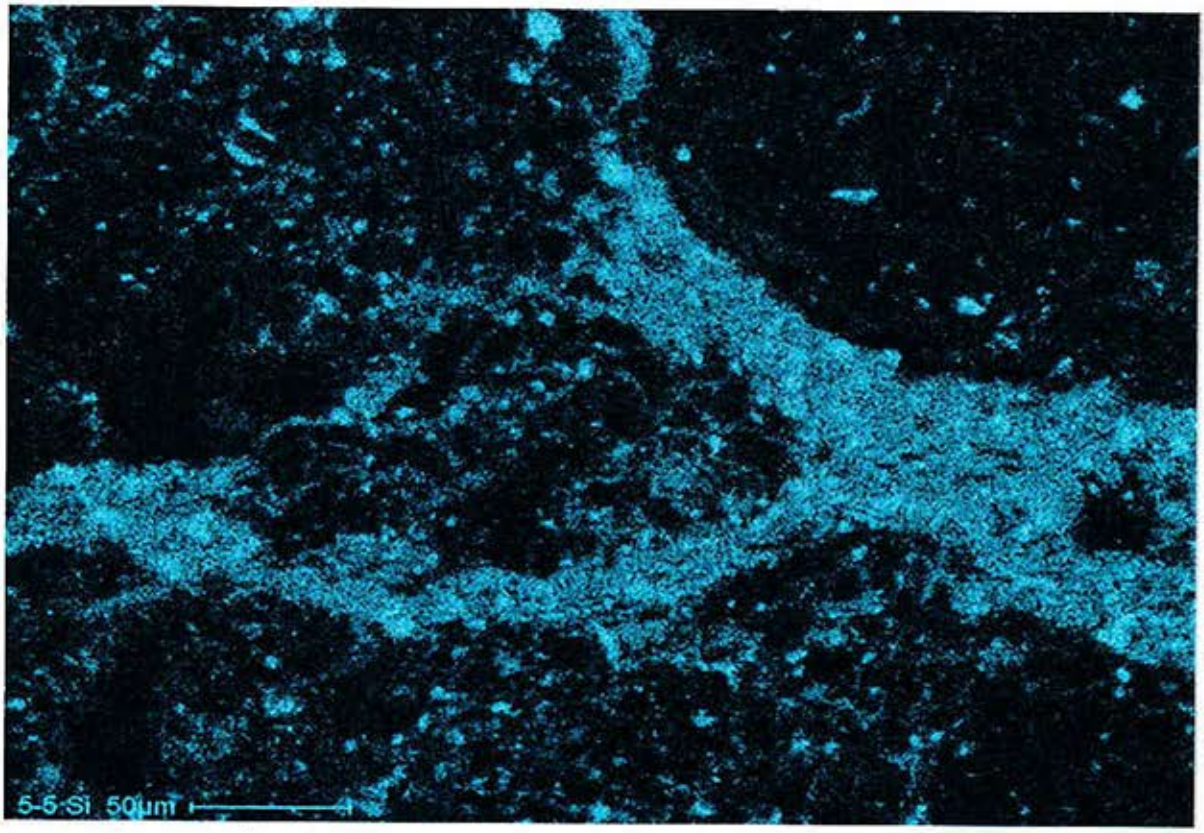


BILD 4. Sten nr 5, Ölandssten Grå G1 – fästmassa nr 5. EDS-karta (kisel). Leran framträder i bilden som ljusa stråk och fläckar.

Denna rapport får endast återges i sin helhet om inte CBI i förväg skriftligen godkänt annat. CBI uppdragsrapport 2006-145

Glaukoniten uppträder i leransamlingar. Leransamlingarna förekommer både som stråk eller skikt och som "fläckar" väl utspridda i kalkstenen. Bild 3 visar en kemisk elementkarta på ämnet kisel som finns överallt i leran men inte i kalken. Bilden visar hur finfördelad leran kan vara i kalkstenen.

I sten nr 5 förekommer glaukoniten både som utspridda fläckar och som stråk vilket visas av Bild nr 4 och 6. Stråken medför att större avflagningar kan inträffa vilket visas av Bild nr 5 (jämför Bild 1 och 2).

Även Kinnekullekalksten har liknande leransamlingar som Ölandskalkstenen (se Bild 7). Stenen innehåller dock en mycket liten andel glaukonit, ca 1 %.

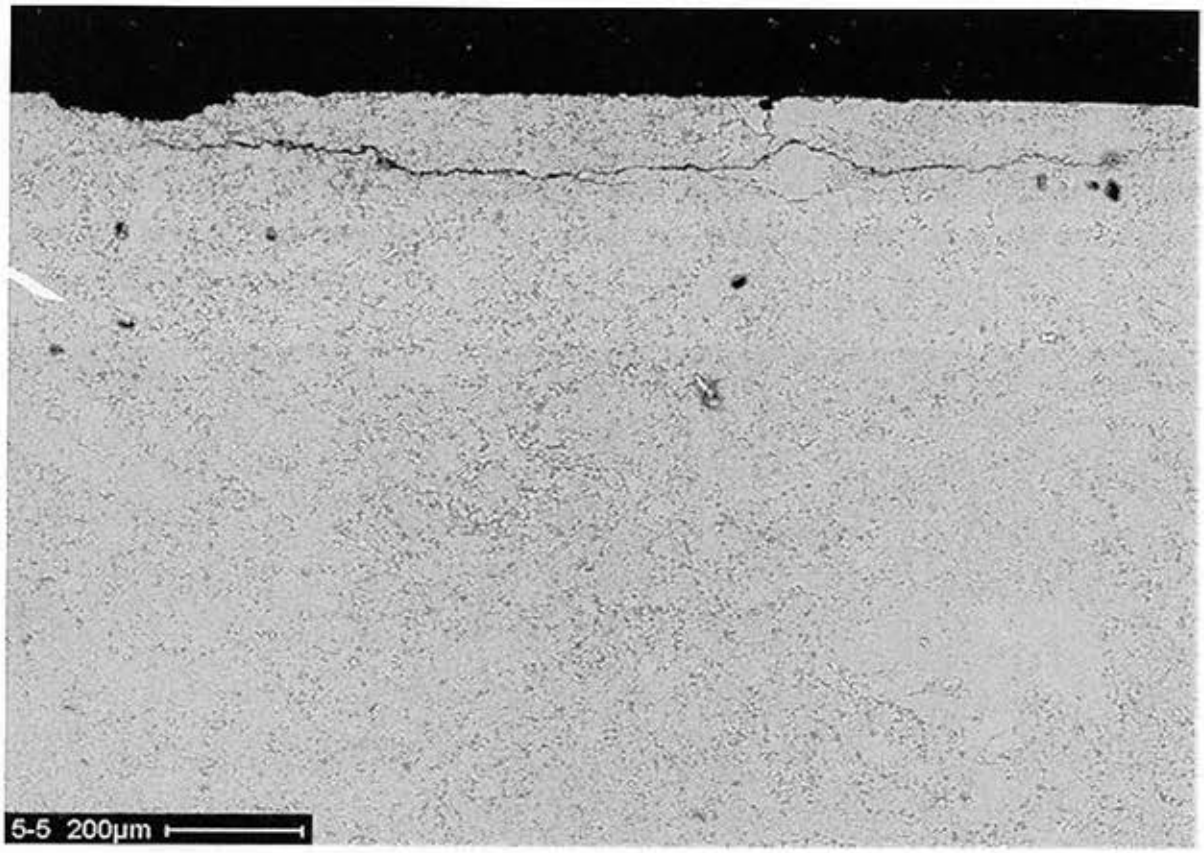


BILD 5. Sten nr 5, Ölandssten Grå G1 – fästmassa nr 5. BSE-bild. Pågående avflagning i stenytan.

3 Slutsatser och diskussion

Resultaten från undersökningen tyder på att olika mekanismer påverkar och samverkar med kalkstenar. Detta medför att stenens struktur och mineralogi till stor del inverkar på skadans utseende och omfattning. Ölandskalksstenar, ljusgrå Borghamn och Azul Valverde påverkas till en del i enbart vatten. Fästmassans sammansättning medför ytterligare en komplikation och kan antingen förvärra eller förbättra omfattningen av utfällningar i enskilda fall. Kalkstenarna påverkas på flera olika sätt av vilka vissa är bestående och andra går att åtgärda.

Följande effekter på stenarna har noterats:

- Vita utfällningar som relativt lätt går att tvätta bort.
- Vita utfällningar kombinerade med "resningar" i ytan som är svåra att tvätta bort.
- Avflagningar i ytan.
- Missfärgningar av stenen kombinerad "resningar" i ytan.

Flera olika mekanismer förekommer för att kunna orsaka dessa effekter. Mekanismerna är av både fysikalisk- och kemisk-mineralogisk natur. Resultaten från undersökningen har visat att följande mekanismer är högst troliga:

- Kappillärsugning av jonlösningar genom stenen. De lösta jonerna härstammar från fästmassan och kristalliserar på ytan som pulver eller puder. Ofta vita utfällningar som går lätt att tvätta bort. Avdunstning driver kristalliseringen på ytan vilket medför att omfattningen och hastigheten beror på den omgivande miljöns relativa fuktighet och fuktbelastningen under plattorna. Kappillärsugningen sker längs porösa korngränser och längs skikt av lera i stenen vilket medför att stenens struktur, porositet och vattenabsorptionsförmåga inverkar på utfällningarnas omfattning. Den vita utfällningen består till största delen av gips och ettringit och en mindre del kalciumkarbonat. Troligtvis bildas även kalciumhydroxid.
- Vita utfällningar som härstammar från stenen orsakad av samma process som ovan. Skillnaden är att sedimentär kalcit till viss del löses upp längs lerskikt i stenen och avsätts på och nära ytan som kalciumkarbonat. Ofta kombinerad med "resningar" och svår att tvätta bort.

  En tidigare undersökning av professor Mauritz Lindström daterad 2002 (se Bilaga 5) anger att denna mekanism troligtvis också orsakar avflagningar. CBIs undersökning indikerar emellertid att mekanismen i huvudsak medför "resningar", utfällningar och missfärgningar eftersom avflagningar inte sker på stenar provade i rent vatten.

- Avflagning och kraterbildning i ytan. Denna effekt orsakas av lermineralet glaukonit som sväller i ytan. Glaukonit sväller när Ca^{2+} ersätts av Na^{+} och/eller K^{+} i kristallgittret. Det krävs en liten del alkalijoner för att detta utbyte skall ske och svällningseffekten är begränsad. Det går inte att utesluta att även något annat lermineral finns i stenen som till och med kan svälla pga fukt. I så fall finns det i små mängder.
- Missfärgningar av stenen har observerats i samband med "resningar" i ytan. Omfördelad kalciumkarbonat kristalliserar nära och i ytan och bildar en blek, ljus nyans. Missfärgningar framträder tydligast på röda och bruna Ölandskalkstenar. Mekanismen är densamma som under punkt 2 ovan.

Avflagningar drabbar i första hand Ölandskalksten och i en petrografisk analys som gjordes på några stenar i samband med att SSFs Stenkartotek upprättades. Kvantifierades halten lera per ytenhet med hjälp av tunnslip. Sambandet mellan lerhalten i Ölandssten och skadefrekvensen (betyg 3) visas i Fig. 5 nedan. Sambandet bygger på ett fåtal punkter men en trend kan ändå påvisas, där skadefrekvensen ökar med halten lera. I Ölandskalksten förekommer glaukonit i leran enligt tunnslipsanalys utförd av SP. Enligt analysen observerades även glaukonit i Kinnekullekalksten 3 (sten nr 10, 1%) och ljusgrå Borghamn (5 %).

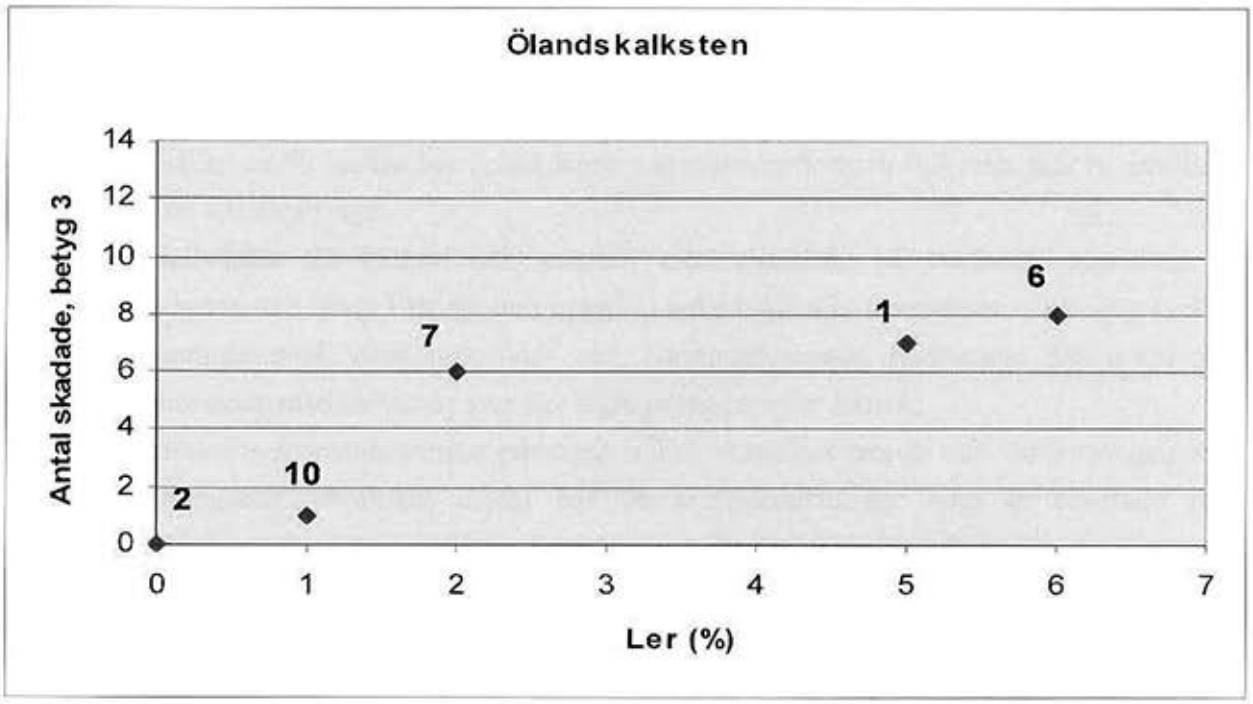


Fig. 5. Sambandet mellan halten lera med glaukonit och skadefrevens med betyg 3 (gropar i ytan efter bortskrapning av utfällningar med rakblad). Sten nr 2 är kolmårdsmarmor som har tagits med som referens.

Slutsatserna av undersökningen kan sammanfattas enligt följande:

- Vissa Ölandskalkstenar, ljusgrå Borghamn och Azul Valverde erhåller vita utfällningar (kalciumkarbonat) eller missfärgningar kombinerat med mikroskopiska "resningar" i ytan när de placeras i vatten utan fästmassa. Värst drabbade är röd B1, grå G3S, grå G1S, ljusgrå Borghamn och Azul Valverde. Lite utfällningar och missfärgningar längs plattkanterna observerades på röd B2, grå G1, grå G2. Grå G2H, Kappelhamn, Norrvange, Jämtlands grå och Jura Gelb visade inga utfällningar.
- Placering av stenarna i fuktig miljö med fästmassa förstärker ovanstående tendens och utfällningar, missfärgningar blir generellt mycket mer omfattande. Fler stensorter drabbas av utfällningar. Avflagningar och kraterbildningar tillkommer. Vissa fästmassor kan i enstaka fall medföra en förbättring och i andra fall en försämring.
- De två marmorsorter som provades påverkades inte och var helt intakta efter provning. Vita utfällningar förekom ofta i fogmassan istället för på stenen. Stenarna är således helt täta mot vattentransport.
- Ölandskalksten, ljusgrå Borghamn och Azul Valverde har generellt mest skador, dvs betyg 2 och 3. I några enstaka fall klarade sig grå G2 och G2H betyget 1, dvs inga bestående skador. Detta anses bero på fästmassans sammansättning.
- Stenens porositet, vattenabsorptionsförmåga och mineralogi har en stor påverkan på skadeomfattningen. Förekomsten av lerskikt men även sedimentär kalcit ökar porositeten i stenen. Speciellt kalksten från Öland och ljusgrå Borghamn innehåller skikt och klumpar av glaukonithaltig lera. Ölandskalksten innehåller generellt 60-85 % sedimentär kalcit. Undantaget är G2H som innehåller ca 30 % och B2 som innehåller ca 50 %. De har också lägre vattenabsorptionstal, 0,4 resp. 0,5 %, jämfört med ca 1,0 för övriga.
- Tröskelvärdet för kalium och natrium med avseende på svällande glaukonit i Ölandssten och ljusgrå Borghamn uppnås med nästan alla fästmassor. Undantag tycks förekomma med vissa puzzolan- och aluminatbaserade fästmassor där dessa är kombinerade med de stenar som har lägre porositet eller lerhalt.
- Fästmassans sammansättning påverkar också skadefrekvensen och omfattningen av utfällningarna. Gynnsam effekt har de sammansättningar som är baserade på aluminatcement eller innehåller betydande mängder pozzolan. Puzzolan är material som reagerar med kalciumhydroxid i cementet och bildar en silikagel som binder kalcium, natrium och kalium. Samtidigt förtätas fästmassan. Puzzolan förekommer antingen som trass (naturlig vulkanisk aska) eller syntetiska silikakulor. Fästmassorna 1, 3, 6, och 12 är aluminatcementbaserade, fästmassa 2 är trasscement och fästmassorna 8 och 11 innehåller betydande mängder syntetiska silikakulor.

Denna rapport får endast återges i sin helhet om inte CBI i förväg skriftligen godkänt annat. CBI uppdragsrapport 2006-145

Ogynnsam effekt har de fästmassor som är baserade på höga halter av normalt Portland cement.

I Tyskland har problemet med utfällningar och missfärgningar på natursten uppmärksammats sedan länge. Detta har medfört att rekommendationer har införts i tyska DIN-normer. För att förhindra eller så långt som möjligt undvika att utfällningar och missfärgningar uppträder så rekommenderas att ett Portlandpuzzolancement används. Portlandpuzzolancement består antingen av 5-20 % eller ca 21-35 % naturligt puzzolan material, dvs trass. För natursten rekommenderas den högre halten av naturlig puzzolan som har beteckningen CEM II/BP 32,5. Sammansättningen av trass finns specificerat i DIN 51043.

I stället för trass kan i princip andra puzzolanmaterial användas för att uppnå samma effekt. Exempel på sådana material är syntetiska silikakulor/pulver eller aggregat av kulor samt flygaska. Halten av dessa material för att uppnå maximal effekt, eller samma effekt som trasscement, måste naturligtvis provas och beror på reaktiviteten hos materialet. Troligen fordras mindre mängder silika och flygaska eftersom reaktiviteten är högre.

Oberoende av fästmassans sammansättning kommer dock vissa typer av kalkstenar troligen ändå att utveckla missfärgningar och utfällningar i hårt fuktbelastade miljöer. Exempel på hårt fuktbelastade miljöer är simhallar, basturum, duschrum etc.

För de kalkstenar som går att använda i dessa miljöer bör fästmassans sammansättning lämpligen optimeras enligt de riktlinjer som nämns ovan.

Stockholm den 4 oktober 2006

Cement och Betong Institutet
FoU Laboratorium

Jan Trägårdh

Mariusz Kalinowski

Denna rapport får endast återges i sin helhet om inte CBI i förväg skriftligen godkänt annat. CBI uppdragsrapport 2006-145

BILAGA 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Al-cem	trass	Al-cem			Al (15%)		silikakulor			silikakulor	Al-cem		
1,Borgh.	2	3	3	2	2	3	3	2	2	2	3	2	3	3
2,KOLM.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,AP G2	3	3	3	2	2	1	2	2	2	2	2	1	2	1
4,AP B1	3	3	3	2	3	3	3	2	3	3	3	2	3	3
5,AP G1	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	2	2	3	3
6,AP G2H	3	2	3	3	3	3	2	2	2	3	2	2	3	3
7,AP B2	2	3	2	2	3	3	2	1	3	3	1	1	2	3
8,G1 S	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	2	3	3
9,G3 S	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3
10,Kinnek	1	1	0	1	2	1	3	1	1	1	0	1	2	2
11,Slite N	1	1	0	1	1	1	2	1	2	1	1	1	1	1
12,Kappel	1	1	0	1	2	1	1	1	2	1	2	1	3	2
13,Jämtl.	0	1	0	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1
14,Nasta	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15,Jura	1	1	0	3	2	1	3	2	3	2	1	2	2	2
16,Azur	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
SUMMA	29	31	24	30	33	30	33	25	33	33	26	24	34	33
Antal skadade	9	9	8	10	12	8	12	9	12	11	9	8	12	11

Skadegrad

0= Ingen utfällning innan tvättning

1= ingen utfällning eller skada efter tvättning

2= Resningar i ytan, flagningar, utfällningar eller missfärgningar kvar efter tvättning

3= Flagningar, utfällningar eller missfärgningar kvar efter skrapning med rakblad efter tvättning

BILAGA 2

BILD 1. Sten nr 1, Ljusgrå Borghamn.

BILD 2. Sten nr 4, Ölandssten Röd B1.

BILD 3. Sten nr 7, Ölandssten Röd B2.

BILD 4. Sten nr 5, Ölandssten Grå G1.

BILD 5. Sten nr 3, Ölandssten Grå G2.

BILD 6. Sten nr 6, Ölandssten Grå G2H.

BILAGA 3

Kemisk sammansättning hos prover av fästmassor är analyserad med hjälp av svepelektronmikroskop (SEM) utrustat med energidispersiv röntgenspektroskop (EDS). Analysresultaten är omräknade till oxider och normaliserade till 100 vikts%.

Prover framställdes genom att representativa mängder av torra fästmassor siktades genom ett 0.038 mm sikt. Proverna består av materialet som har passerat sikten och består huvudsakligen av cementklinker. En viss kontamination av ballast och tillsatsmaterial kan förekomma. Utöver nedanstående fästmassor har fästmassorna 1 och 12 analyserats med avseende på aluminatcement. De innehåller aluminatcement.

Fästm. nr	**3**	**4**	**6**	**7**	**8**	**9**	**11**	**13**
Oxid	(vikts%)	(vikts%)	(vikts%)	(vikts%)	(vikts%)	(vikts%)	(vikts%)	(vikts%)
Na_2O	0,9	0,8	1,0	0,8	0,4	0,7	0,2	1,3
MgO	1,1	2,5	2,6	3,0	1,9	2,0	0,9	1,0
Al_2O_3	32,9	5,9	18,7	3,3	4,5	2,3	5,0	7,0
SiO_2	5,5	20,9	12,1	37,5	18,1	23,8	21,5	23,3
SO_3	8,8	5,1	11,5	5,1	4,9	3,4	4,5	5,0
K_2O	0,1	0,6	0,4	0,5	0,9	0,1	0,1	1,0
CaO	38,2	59,6	45,1	47,3	69,0	66,8	67,1	56,7
TiO_2	1,4	0,3	0,9	0,2	0,0	0,2	0,2	0,2
Fe_2O_3	11,0	4,3	7,6	2,2	0,4	0,8	0,5	4,6
Total	100	100	100	100	100	100	100	100
	Al		Al+OPC					

TABELL 1. Kemisk sammansättning hos siktade prover av fästmassor.

Materialet som stannade på sikten undersöktes med stereomikroskop i några fall. Materialet består huvudsakligen av ballast och tillsatsmaterial såsom puzzolaniskt material. Syftet var att undersöka vilka fästmassor som innehöll puzzolaniskt material. Resultatet ges i tabellen nedan.

Fästmassa nr.	**2**	**4**	**8**	**11**
Trass	Ja, mycket			
Silikakulor		Ja, men lite	Ja, mycket	Ja, mycket

Tabell 2. Undersökta fästmassor med avseende på puzzolaniskt material.