

Effekt av Magnesiumklorid på Betongbestandighet

Status og litteraturstudium

STATENS VEGVESENS RAPPORTER

Nr. 652



Tittel

Effekt av Magnesiumklorid på Betongbestandighet

Undertittel

Status og litteraturstudium

Forfatter

Tobias Danner, Hedda Vikan

Avdeling

Trafikksikkerhet, miljø- og teknologiavdelingen

Seksjon

Tunnel og betong

Prosjektnummer

603318

Rapportnummer

Nr. 652

Prosjektleder

Øyvind Bjøntegaard

Godkjent av

Øyvind Bjøntegaard

Emneord

Vegsalt, magnesiumklorid, betong, bestandighet

Sammendrag

Bruk av salt til is- og snøsmelting er en viktig del av dagens vinterdrift på vei og bruer. I dag er det i hovedsak NaCl som er i bruk. Det er velkjent at MgCl₂ er i tillegg til andre positive egenskaper mer effektiv til ismelting ved betydelig lavere temperaturer enn NaCl og det har vært uttrykt ønske om økt bruk av magnesiumklorid som avisningssalt. Samtidig er det usikkerhet knyttet til effekten av MgCl₂-salt på betongbestandighet. I laboratorieforsøk, under gitte forhold, er det vist at MgCl₂ kan være svært skadelig for betong gjennom en rekke kjemiske reaksjoner som kan medføre økt porøsitet, riss, og redusert fasthet. Rapporten gir en kort oversikt over generelle fysiske effekter av salt som kan gi avskalling på betong, samt en detaljert litteraturgjennomgang av de kjemiske effektene av MgCl₂ på betong.

Title

Effect of Magnesium chloride on concrete durability

Subtitle

Status and literature review

Author

Tobias Danner, Hedda Vikan

Department

Traffic Safety, Environment and Technology Department

Section

Tunnel og betong

Project number

603318

Report number

No. 652

Project manager

Øyvind Bjøntegaard

Approved by

Øyvind Bjøntegaard

Key words

Deicing salt, magnesium chloride, concrete, durability

Summary

The use of deicing salts is an important part of winter maintenance on roads and bridges. Today's most common used salt is NaCl. Yet, it is known that MgCl₂ is a more effective deicing salt at considerably lower temperatures than NaCl and it has been requested to increase the application of magnesium chloride as deicing salt. However, there is some uncertainty about the potential negative effects of MgCl₂ on concrete durability. In some cases MgCl₂ can be quite deleterious for concrete by a series of chemical reactions, potentially increasing porosity, causing cracks and reduce strength. This report gives a short summary of mechanisms of concrete spalling caused by deicing salts and a detailed literature review on the chemical effects of MgCl₂ on concrete durability.

Innholdsfortegnelse

1. Innledning	2
2. Bakgrunn	4
3. Egenskaper av NaCl og MgCl ₂	8
4. Mekanismer av Fysikalske Effekter av Salt på Betong	11
5. Kjemiske Effekter av MgCl ₂ på Betong	12
6. Sammendrag av utvalgte publikasjoner	17
7. Feltefaring	24
8. Sammendrag	25
9. Bibliografi	27

1. Innledning

Et av hovedmålene for en god vinterdrift er å opprettholde god framkommelighet, regularitet og trafikksikkerhet. De viktigste oppgavene for å oppnå dette målet er effektiv fjerning av is og friksjonstiltak for et godt veggrep. Det finnes mekaniske, kjemiske og termiske metoder for fjerning av is. Typiske kjemiske metoder er bruk av en eller annen type salt (tørt salt eller saltløsninger) for å smelte eller bryte ned bindinger i snø og is [1]. I Norge har det vært mest vanlig og bruke natriumklorid ("koksalt") i vinterdriften både til preventive tiltak og som issmeltingsmiddel. I henhold til en rapport fra 2010 står natriumklorid for over 99.5 % av bruken av kjemiske strømidler i vinterdriften i Norge [2]. Samtidig som salting med natriumklorid har fått en bred anvendelse er det velkjent at bruken av denne salttypen har en del begrensinger, spesielt når det gjelder vinterdrift ved temperaturer lavere enn $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Statens vegvesen leter kontinuerlig etter nye metoder og strategier til vinterdrift som øker trafikksikkerheten og som samtidig er mer kostnadseffektiv og miljøvennlig. I sammenheng med dette er det stadig nye kjemikalier og salttyper til issmelting som dukker opp på marked. Det finnes flere typer salter og kjemikalier som har evnen til å motvirke isdannelse og smelte is. De mest aktuelle kjemikalierne er: Natriumklorid, magnesiumklorid, kalsiumklorid, formeater, acetater (for eksempel CMA - Kalsiummagnesiumacetat) og Urea. I den senere tid er det fra flere hold uttrykt ønske om økt bruk av magnesiumkloridbaserte tinesalter eller tinesalter der magnesiumklorid er tilsatt i en natriumkloridløsning. I det følgende er det bare gitt en nærmere beskrivelse og sammenlikning av natriumklorid (NaCl) og magnesiumklorid (MgCl_2).

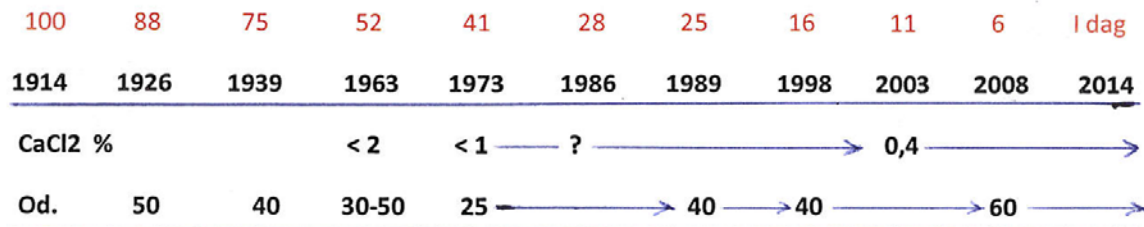
Det er velkjent at MgCl_2 har en del positive egenskaper for bruk i vinterdrift sammenliknet med NaCl . Den viktigste egenskapen er at MgCl_2 kan bli brukt som issmeltingsmiddel ved betydelig lavere temperaturer enn NaCl . En annen positiv bieffekt er at MgCl_2 er et kraftig hygroskopisk salt og har dermed en god støvbindende virkning [3]. Magnesiumkloridløsning gir også et bedre vedheft til vegdekket, som er viktig for tiltakets varighet og saltforbruket [4]. I tillegg er det kjent at bruk av MgCl_2 -løsninger kan gi en miljøgevinst sammenliknet med bruk av NaCl -salt alene [5].

Det finnes imidlertid også negative side ved bruk av MgCl_2 . Det er for eksempel rapportert at MgCl_2 er mer korrosjonsfremmede enn NaCl når det gjelder den korrosive virkningen på jern. Dette kan medføre en økt fare for korrosjon og dermed redusert funksjon og levetid av kjøretøy [6] [7].

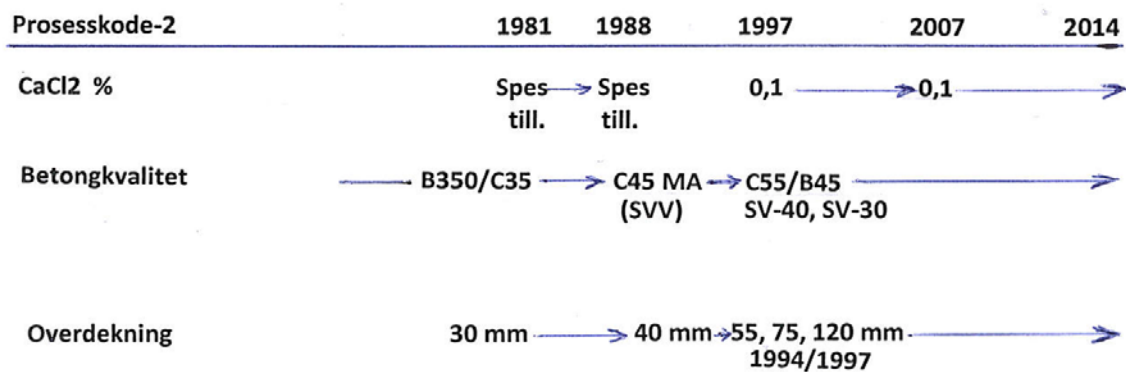
I tillegg er det kjent at MgCl_2 i visse tilfeller kan være svært skadelig for betong gjennom en rekke kjemiske reaksjoner mellom MgCl_2 og hydratfaser i sementen. Dette kan føre til en betydelig raskere nedbryting av betongen enn med vanlig bruk av NaCl . Ved økt bruk av MgCl_2 kan det dermed også bli nødvendig med dyre reparasjons- og rehabiliteringstiltak. Samtidig er det fortsatt usikkerhet knyttet til hvor skadelig bruk av MgCl_2 som vegsalt er med tanke på betongbestandigheten til Statens vegvesen sine betongkonstruksjoner. 30 prosent av tunnelene

og 50 prosent av bruene i Norge er eldre enn 30 år [8] og ble bygget med en betongkvalitet tilsvarende B350/C35 ifølge NS 427 A: 1962 (Figur 1). Det vil si at mange strukturer som er utsatt for vegsaltyng ble bygget med et v/c forhold rundt $0,53 \pm 0,05$. I denne tida var det også vanlig med en overdekning på kun 30 mm (Figur 1).

Viktige Norske Standarder. Hvor lenge er det siden de ble utgitt ?



Statens vegvesen fulgte Norske Standarder med minimale avvik helt inntil 1988



Figur 1: Viktige Norske Betongstandarder fra 1981 til 2014 [9]

Etter en beskrivelse av prosjektstatusen og en gjennomgang av viktige egenskaper av NaCl og MgCl₂ vil denne rapporten gi en kort oversikt over generelle fysiske effekter av saltforårsaket avskalling på betong og en litteraturgjennomgang av de kjemiske effektene av MgCl₂ på betong. I tillegg blir det presentert et mer detaljert sammendrag av noen utvalgte artikler.

2. Bakgrunn

Statens vegvesen startet i 2007 et FoU-program med navn Salt SMART med fokus på å finne muligheter til å redusere saltbruken og samtidig sikre god fremkommelighet og trafikkikkerhet gjennom vinteren. Prosjektet ble avsluttet i 2011 [10]. Prosjektet omhandlet i hovedsak miljøkonsekvenser ved bruk av salt. I dette prosjektet ble det utført en del forsøk med befuktning med magnesiumkloridløsninger i forskjellige deler av Norge. Resultater ga interessante indikasjoner både i forhold til redusert saltmengde og høyere friksjonsverdier ved lave temperaturer ved befuktning med $MgCl_2$ -løsning [11] [12] [13]. Med økt ønske om å bruke magnesiumkloridbaserte tinesalter dukket det opp spørsmål om hvorvidt bruk av magnesiumkloridholdige avisningsstoff kan medføre større risiko for skader på Statens vegvesen sine betongkonstruksjoner allerede før Salt SMART begynte.

Følgelig ble det i høsten 2005 startet et FoU-prosjekt om effekter av magnesiumklorid på betong som skulle gå inn som delprosjekt i FoU-programmet Salt SMART.

Arbeidet begynte med en begrenset gjennomgang av aktuell litteratur samt en generell faglig vurdering om hvordan eventuelle negative effekter kan kartlegges for å danne et best mulig beslutningsgrunnlag.

I 2006 ble det gitt ut et oppdrag for produksjon av midtdelerelementer av type Secura N2. Oppdraget ble gjennomført av Østraadt Rør A/S. Betongkvaliteter som angitt i Tabell 1 ble støpt og planlagt plassert på forskjellige plasser vist i Tabell 2.

Tabell 1: Betongkvaliteter av midtdelerelementer Type Secura N2, som ble utstøpt av Østraadt Rør A/S i 2006 (inkludert standard SV-betonger SV30 og SV-40 til dato 2006)

Betong	v/c	Silika/Flygeaske	Beskrivelse
1	0,75		Lav betongkvalitet som faller langt utenfor standardbetonger som brukes av SVV. Denne betongen forventes å få en rask skadeutvikling.
2	0,50		Tilsvarende en utgått Statens vegvesen betong (SV-50). Middels betongkvalitet
3	0,40	3-5% silika	Den kanskje mest vanlige Statens vegvesen betongen (SV-40).
4	0,38	5% silika	En høykvalitesbetong som ble ansett som fremtidens brubetong. Statens vegvesens bestandige betong (SV-30), men med høy risstendens
5	~0,40	30% FA + 5% silika	En svært bestandig betongkvalitet med stor dose flygeaske. Betongkvaliteten ble brukt i senketunnelen i Bjørvika.

Tabell 2: Planlagte plasseringssteder av utstøpte Secura N2 elementer

Sted	Belastning	Antall elementer	Referanse elementer
Trondheim	FS-30* og NaCl	5	5 (ikke FS-30 kun NaCl)
Oslo	FS-30 og NaCl	5	0
Romerike	FS-30 og NaCl	5	0
Gjøvik	FS-30 og NaCl	5	0
Telemark	CMA og NaCl	0	0

* FS (fra tysk Feuchtsalz = befuktet salt), FS 30: tilsetning av 30 % løsningsregnet i vektprosent av den totale blandingen. (Her: 70 vektprosent tørr NaCl salt og 30 vektprosent MgCl₂ løsningsregnet)



Figur 2: Ut plassering av midtdelelementer type Secura N2 langs E6 (Foto fra 2008)



Figur 3: Ut plassering av midtdelelementer type Secura N2 langs E6 ved Rv. 4 Veitvet i Oslo

For hver betongkvalitet ble det støpt ut 30 terninger og 30 sylindere for tidligeeksponering i laboratoriet samt vurdering av oppnådd betongkvalitet.

I 2006 ble det også startet et samarbeid med SINTEF om undersøkelser av betongprøver fra Helltunnelen i Stjørdal der magnesiumklorid ble brukt som støvdemper. Det er dessverre usikkert over hvor mange år magnesiumklorid ble faktisk brukt i tunnelen. Det ble blant annet benyttet SEM-analyser for å identifisere kjemiske reaksjoner mellom $MgCl_2$ og sementen. Belastningen fra støvdempning i Helltunnelen var i dette tilfellet begrenset til ytterste sjikt av betongen [14] [15].

I tillegg til feltprøver ble det i 2006 også utarbeidet et program for laboratorieundersøkelser. Betongprøver i form av 100 mm sylindere som ble planlagt støpt og undersøkt er gitt i Tabell 3. Prøvenummer 7 og 8 skulle være kjerneprøver fra konstruksjoner med minimal kloridinntrengning fra før, fra perioden før 1988 og perioden 1993 – 1998. Mer enn 50 % av bruene i Norge ble bygd i denne tidsperioden. Betongkvaliteten som ble vanligvis brukt er gitt i Figur 1.

Tabell 3: Planlagte laboratorieprøver i 2006

Nr	Sement type	Masseforhold	Silika	Merknad	Antall
1	Standard	0,75			60
2	Standard	0,60			60
3	Standard	0,50		Evt. lavvarmebetong	60
4	Standard	0,40			60
5	Standard FA	0,40	3 %		60
6	Anleggssement	0,40	5 %		60
7		~ 0,53 ^a		Feltprøve av betong før 1988 ^b	20
8		< 0,4 ^a		Feltprøve av betong 1993 – 1998 ^b	20

^a Gjelder for brubetonger [9]

^b se Figur 1 for betongkvaliteten vanligvis brukt for bruer [9]

Planlagte undersøkelser skulle inkludere fasthet, e-modul og tynnslippsanalyse (SEM, EDS, XRD).

Dessverre ble prosjektet ikke fulgt opp videre. Frem til 2016 ble ingen laboratorieundersøkelser utført for å avdekke effekten av tinesaltet $MgCl_2$ på betong.

Det er også uklarthet knyttet til utplassering og oppfølging av de utstøpte og feltplasserte Secura N2-middelerelementene.

- 5 elementer befinner seg på Mestas saltlager på Stjørdal. Elementene er her benyttet som saltbinge for NaCl hvor det hersker relativt tørre forhold.
- Elementene som var utplassert langs Rv 4 i Oslo ble fjernet og ikke tatt vare på i forbindelse med veiarbeider
- Elementene langs E6 i Romerike forsvant i perioden 2006-2016
- Det er uklart om det ble plassert ut elementer i Gjøvik.

På oppdrag fra Byggherreseksjonen/Veg- og trafikkavdelingen startet Vegteknologi/TMT i 2013 et FoU-prosjekt med temaet «vinterdrift av høytrafikkert vegnett i perioder med lave temperaturer». Prosjektet skal sluttrapporters mai 2016. I forbindelse med dette prosjektet har bruken av $MgCl_2$ i vinterdriften blitt aktualisert og det er en ønske å avklare om det er mulig å øke bruken av $MgCl_2$. I forbindelse med dette ble temaet tatt opp igjen i tunnel- og betongseksjonen. Hensikten er å undersøke hvorvidt $MgCl_2$ har negative effekter på betong og hvorvidt de er mer alvorlige sammenlignet med NaCl. Dette skal skje gjennom litteraturstudie og undersøkelser av betongelementer utsatt for påvirkning av $MgCl_2$ i laboratoriet og i felt.

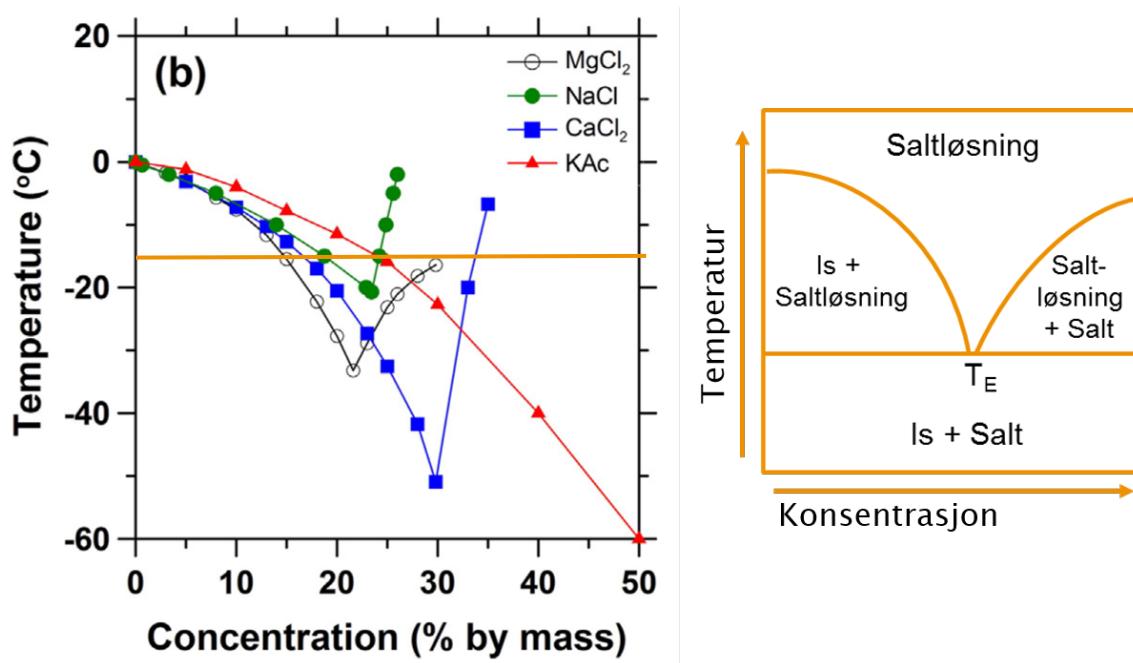
For SVV er det viktig at denne problemstillingen blir avklart for å kunne implementere $MgCl_2$ som tiltak i et større omfang både som tiltak på høytrafikkerte veger ved lave temperaturer, men også økt bruk til støvdemping.

3. Egenskaper av NaCl og MgCl₂

Natriumklorid er også kjent som vanlig koksalt, steinsalt eller halitt (mineralnavn). NaCl utvinnes som steinsalt fra saltgruver under bakken eller i dagen, som sjøsalt gjennom fordamping av sjøvann eller som vakuumsalt. Vakuumsalt er steinsalt løst i vann i dype underjordiske saltforekomster som pumpes opp og tørkes under vakuum [2] [16]. I vinterdrift blir NaCl anvendt som tørt salt, befuktet salt, slurry og saltløsning.

NaCl har en densitet på 2,17 g/cm³ og en løselighet i vann på cirka 359 g/l ved 0 °C. Løst i vann har NaCl en eutektisk temperatur T_E (lavest mulig frysepunkt) på -21,1 °C ved en konsentrasjon på 23,3 vektprosent (Figur 4) [17] [18]. I Norge er det i praksis satt en temperaturgrense på -6 °C for bruk av NaCl. Men det er åpnet for bruk av NaCl ned til -10 °C i den veiledende salttabellen til Statens Vegvesen [19].

Når NaCl løser seg i vann skjer det en endotermisk reaksjon. Det vil si at løsningsprosessen trenger tilførsel av eksternt varme for å løse opp alt saltet. Når en betongoverflate er dekket av is og isen smelter med hjelp av NaCl kreves det en stor mengde smelteenergi. Denne smelteenergi blir tatt i form av varme fra betongoverflaten. Betongen blir dermed kraftig nedkjølt og det kan oppstå spenninger i det øverste betongsjiktet. Hvis disse spenningene overstiger strekkstyrken kan det føre til sprekker og avskalling [4]. Dette pluss den lave hygroskopisiteten (evne til å trekke til seg fuktighet fra omgivelsene) gjør at NaCl starter smelteprosessen langsommere enn andre salter [12].



Figur 4: Fasediagram for MgCl₂-, NaCl-, CaCl₂- og kaliumacetat-H₂O, basert på Farnam et al. 2015 [18].

Tabell 4: Utvalg av fysiske og kjemiske egenskaper for NaCl og MgCl₂

Egenskap	NaCl	MgCl ₂
Densitet (g/cm ³)	2,17	2,32 (anhydrous) 1,57 (hexahydrate)
Vannløselighet ved 20 °C (g/l)	359	543 (anhydrous) 1670 (hexahydrate)
Spesifikk Varmekap. (J/kmol)	36,8	71,1
Eutektisk temperatur (°C)	-21,1	-33,3
Hygroskopitet	lav	høy
Løsningsprosess	endoterm	eksoterm
Løsningsentalpi (kJ/mol)	+4	-155

Naturlige magnesiumkloridmineraler inneholder som oftest en god del vann i strukturen. Et eksempel på et naturlig forekommende magnesiumkloridmineral er Carnallitt (KMgCl₃•6H₂O) som finnes i mange saltholdige marine forekomster over hele verden. Carnallitt danner seg i saltholdige marine forekomster gjennom en reaksjon mellom eksisterende saltmineraler og kaliumholdige væsker. Bischofitt (MgCl₂•6H₂O) dannes ofte som sekundært mineral etter Carnallitt i saltholdige forekomster. Korshunovskitt (Mg₂Cl(OH)₃•4H₂O) ble funnet i jernforekomster i lav-temperatur hydrotermale ganger av dolomittrik marmor. Tachyhydritt (CaMg₂Cl₆•4H₂O) er et sjeldent mineral i saltforekomster av marin opprinnelse. [20]. Ved siden av disse mineraler er sjøvann det største reservoaret for magnesiumklorid.

Vannfritt MgCl₂ kan blant annet bli fremstilt fra Carnallitt gjennom en termisk inndampingsprosess og behandling med saltsyre eller fra sjøvann med såkalte DOW-metoden [21].

Som kjemikalie er magnesiumklorid tilgjengelig både som vannfritt mineral eller som hexahydrat (Bischofitt).

MgCl₂ blir levert som granulater eller flak og benyttes til både befuktningstilsetning for NaCl eller tørt salt (hexahydrat) når det ønskes spesielt rask reaksjon/smelting. Løseligheten av MgCl₂ er høyere enn for NaCl og løsningsprosessen er eksoterm (Tabell 4). Det betyr i teorien at MgCl₂ avgir varme til omgivelsene ved ismelting og overfører derfor mindre spenninger til betongen. Dette kan føre til mindre avskalling av betongen. I tillegg er MgCl₂ meget hygroskopisk og opptar vann helt ned til en relativ fuktighet (RF) på 30% sammenliknet med NaCl som opptar vann kun ved en relativ luftfuktighet > 80% [4] [2]. Den eksoterme oppløsningsprosessen og høy hygroskopisitet gjør at MgCl₂-salt setter ismeltingsprosessen mye raskere i gang enn NaCl.

MgCl₂ har en eutektisk temperatur på -33,3 °C ved en konsentrasjon på 21,6 vektprosent (Figur 4). Hvis en tar utgangspunkt i en bestemt temperatur under 0 °C, men samtidig over den eutektiske temperaturen for NaCl, ser en av Figur 4 at MgCl₂ vil fryse ved en lavere konsentrasjon enn tilsvarende konsentrasjoner av CaCl₂ og NaCl. For eksempel ved -15 °C (gul strek i Figur 4) vil MgCl₂ fryse ved en konsentrasjon på cirka 14%, mens CaCl₂ og NaCl vil

fryse ved omkring henholdsvis 16% og 18%. Dette betyr at MgCl_2 kan uttynnes mer enn de andre kloridløsningene før frysing ved en gitt temperatur. Den brattere helningen på kurven til venstre før det eutektiske frysepunktet for MgCl_2 enn for de andre saltene viser at fryseprosessen skjer raskere for MgCl_2 . Forskjellen avtar ved stigende temperatur til fryseegenskapene er omtrent identiske ved $-3\text{ }^\circ\text{C}$ tilsvarende en konsentrasjon på cirka 5%. Den større løseligheten, høyere egenvekt (densitet) og forskjeller i fasediagram gir MgCl_2 karakteristiske egenskaper sammenliknet med NaCl . Med MgCl_2 er det mulig å oppnå bedre vedheft (mindre salttap), lavere saltforbruk og en raskere tineeffekt. I tillegg er MgCl_2 mer effektiv med tanke på ismelting ved lavere temperaturer [12].

4. Mekanismer av Fysikalske Effekter av Salt på Betong

Det finnes forskjellige mekanismer for å forklare salt-forårsaket avskalling i betongoverflaten [22] [23] [24] [25]. De mest vanlige fysikalske effektene omfatter termisk sjokk, hydraulisk-, krystallvekst- og osmotisk trykk og «glue spalling» teorien.

Termisk sjokk oppstår når oppløsningsprosessen av et salt er endoterm (løsningen blir nedkjølt) og trenger tilførsel av varme som i tilfellet for NaCl (MgCl_2 går i løsning i en eksoterm prosess, (Entalpi $\Delta H = -155 \text{ kJ/mol}$ [26])). Salt reduserer smeltepunktet til isen og energien for å smelte selve isen er tatt fra betongoverflaten. Betongen blir dermed kraftig nedkjølt. Oppløsningsprosessen til NaCl er imidlertid veldig svak endoterm (Entalpi $\Delta H = +4 \text{ kJ/mol}$ [26]) sånn at temperaturen i løsningen knapt endrer seg når NaCl går i løsning. Det er altså lite sannsynlig at termisk sjokk oppstår ved bruk av vanlig vegsalt.

Hydraulisk trykk kan oppstå når vann fryser i porer til betongen. Når vann fryser til is øker volumet med 9 % og denne ekspansjonen presser ikke-frosten ut av porene. Hydraulisk trykk kan skape store interne spenninger i herdet sementpasta om vannet ikke finner rom i innblandede luftporer hvor det kan fryse uten skadelige konsekvenser.

Dannelse og vekst av saltkrystaller i porer til betongen kan forårsake signifikante strekkspenninger i betongoverflaten. Saltioner kan diffundere inn i betongen. Når betongen tørker i en periode med lav relativ fuktighet øker saltkonsentrasjonen i poreløsningen gjennom fordamping av vann. Etter hvert begynner utfelling av saltkrystaller som kan føre til krystallveksttrykk og betydelige spenninger i betongen.

Osmotisk trykk kan også forårsake skader. Når en del av porevannet i betongen fryser øker konsentrasjonen av saltioner i det gjenstående porevannet i en underkjølt tilstand. Dannelse av områder med høy saltkonsentrasjon skaper en konsentrasjonsgradient. Det har som følge at vannmolekyler fra områder med lav konsentrasjon diffunderer til regioner med høy saltkonsentrasjon. Denne prosessen forårsaker et osmotisk trykk og spenninger i overflaten der saltkonsentrasjon er høy.

En litt nyere teori er «glue spalling», et begrep som opprinnelig beskriver en prosess i glassindustrien. Når vann fryser på betongoverflaten dannes det et is/betong-komposittmateriale. Når temperaturen synker trekker sjiktet med is seg sammen fem ganger så mye som betongen under. Betongen er dermed utsatt for strekk. Etter hvert dannes det riss i isen og små isøyer. Mellom disse små isøyene dannes det strekkspenninger som fører til avskalling i betongen.

5. Kjemiske Effekter av MgCl₂ på Betong

Det finnes mange litteraturkilder som sammenlikner effekten av NaCl og MgCl₂ (og andre salter) på betong, mørtel eller sementpasta. Typiske eksperimenter er fryse/tine-syklus, våt/tørr-syklus og neddykking i saltløsning. Nesten alle artikler viser at MgCl₂ er potensielt mye mer skadelig enn NaCl for betong eller mørtel [27] [28] [29] [30] [31] [32] [33].

Tabell 5: Undersøkte materialer i et utvalg av litteratur

Referanse	Material	v/c
Farnam et al. 2016 [18]	Mørtel CEM I; Naturlig sand (<4.75 mm)	0,42
	Sementpasta CEM I og Ca(OH) ₂	0,42
Sutter et al. 2008 [22]	Feltbetong	Estimert <0,4
	Mørtel Type I/II sement (≈ CEM I) 20-30 Ottawa-sand (ASTM C778)	0,4; 0,5; 0,6
	Betong Bindemiddel: 15% FA (Class F), 85 % OPC 35 % slagg, 65% OPC	0,45 & 0,55
Darwin et al. 2008 [27]	Betong I henhold til ASTM C192 med Type I/II sement (≈ CEM I), Luft: 6 ± 1%	0,45
Jain et al. 2012 [29]	Betong Bindemiddel: 100% Type I sement 80% sement, 20% FA (Class C) Grovt tilslag, kalkstein (≤ 25 mm) Fint tilslag, naturlig sand	0,42
Cody et al. 1996 [31]	Feltbetong Beständig betong (levetid >40 år), grovt tilslag Ikke bestandig betong (levetid <16 år), relativt porøst fint kornet dolomitt grovt tilslag	?
Shi et al. 2011 [32]	Betong Type I/II sement (≈ CEM I), Luft: ~5-6%	0,39 & 0,38
Poursaee et al. 2010 [33]	Mørtel Type 10 (GU-general use) sement (≈ CEM I)	0,5
Rechenberg et al. 1996 [34]	Betong Sement innhold 300 og 375 kg/m ³ 100% sement 39 % sement + 61% slagg 28% sement + 72% slagg 70% sement + 30% trass 71% sement + 29 flygeaske	0,5 & 0,7
Peterson et al. 2013 [35]	Mørtel Type I/II sement, siktet luftinnhold 12%	0,45 & 0,55
	Concrete Type I/II sement, siktet luftinnhold 6%	0,45
Lee et al. 2000 [36]	Feltbetong ?	?
Sutter et al. 2006 [37]	Mørtel Type I sement (≈ CEM I) og sand	0,4; 0,5; 0,6
Farnam et al. 2015 [38]	Mørtel Type I sement (≈ CEM I) og sand, Luft: 4.5%	0,42
	Sementpasta	0,42

En utvalg av gjennomgått litteratur samt undersøkte materialer og en utvalg av metoder er gitt i Tabell 5 og Tabell 6.

Tabell 6: Utvalg av undersøkelsesmetoder fra utvalgt litteratur

Referanse	Material	Saltkonsentrasjon	Prosedyre
Sutter et al. 2008/2006 [22] [30]	Mørtel	15-25 vekt % *	Neddykket ved 4 og 57 °C og fryse-tine-sykling fra -26 til 57 °C inntil 112 døgn
	Betong	15-25 vekt% *	Neddykket ved 4 °C i 56 & 84 døgn
		4 vekt% *	Standard saltavskallingstest
		3 molar (~22 vekt%)*	Fryse-tine
Darwin et al. 2008 [27]	Betong	6,04 molal (~16 vekt%)* 1,04 molal (~3 vekt%)*	Våt-tørr sykler: neddykking ved 23 °C i 95 uker
Jain et al. 2012 [29]	Betong	10,5 molal (~25 vekt%)* 5,6 molal (~15 vekt%)*	Våt-tørr-sykler: neddykking ved 4 °C (23 °C tørking) Fryse-tine-sykling: fra -20 til 22 °C
Cody et al. 1996 [31]	Feltbetong	0,75 molar (~13 vekt%)** 3 molar (~38 vekt%)**	Kontinuerlig neddykking ved 60 °C Våt-tørr-sykler: neddykking ved 60 °C, tørket ved 90 eller 60 °C, lufttørket ved 25 °C, neddykket ved 60 °C Fryse-tine-sykling: fra -4 or -70 til 25 °C
Shi et al. 2011 [32]	Feltbetong	8,8 vekt % *	Kontinuerlig neddykking ved 23 °C i 338 døgn
Poursaee et al. 2010 [33]	Mørtel	3 og 30 vekt % Cl ⁻ *	Kontinuerlig neddykking inntil 130 uker
Rechenberg et al. 1996 [34]	Betong	2500 mg Mg ²⁺ /l (~1 vekt%)*	Kontinuerlig neddykking inntil 10 år
Lee et al. 2000 [36]	Feltbetong	0,75 molar (~13 vekt%) **	Våt-tørr-sykler: neddykking ved 58 °C inntil 132 timer, tørket og neddykket igjen Fryse-tine-sykling: prøvene tatt ut ved 58 °C, lagret for 24 timer ved -4 °C, lufttørket, tilbake til 58 °C, ny sykling...
Sutter et al. 2006 [37]	Mørtel	15 vekt % *	Kontinuerlig neddykking ved 4 °C i 84 døgn
Farnam et al. 2015 [18]	Mørtel	0,9 – 20 vekt%	Fryse-tine-sykling: fra -40 til 24 °C

* basert på MgCl₂

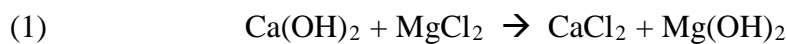
** basert på MgCl₂•6H₂O

Allerede Biczók [39] beskrev at alle magnesiumsalter utenom hydrokarbonat er skadelig for betong pga. reaksjoner med alle kalsiumhydratfaser (spesielt portlanditt og C-S-H) i sementen. Etterhvert kan hele kalsiuminnholdet bli erstattet med magnesium og føre til nedbrytning av betongen. I de tilfeller kjemiske reaksjoner mellom MgCl₂ og sement i betong opptrer kan de ofte ekspansive reaksjonene føre til riss, økt permeabilitet og betydelig redusert trykkfasthet [22].

Farnam et al. (2015) gi et godt sammendrag om kjemiske reaksjoner av $MgCl_2$ med sement i betong eller mørtelprøver [18].

Når betong er utsatt for $MgCl_2$ kan det medføre endringer i mikrostrukturen gjennom kjemiske reaksjoner. Typiske endringer er dannelse av brucitt ($Mg(OH)_2$), magnesiumsilikathydrat (M-S-H), Friedels salt, magnesiumoksyklorid og sekundær kalsiumoksyklorid. Dette kan føre til riss og sprekker selv om betongen ikke er utsatt for fryse/tine-sykler [18] [30] [22].

Brucitt dannes gjennom en ion-byttreaksjon mellom Mg og Ca når $MgCl_2$ reagerer med portlanditt ($Ca(OH)_2$) etter følgende ligning.



Portlanditt utgjør cirka 15 volumprosent av en fullstendig hydratisert sementpasta [40] ($\alpha = 1$) og utluting av denne fasen ble rapportert til å øke porøsiteten i betong [30] [41]. Økt porøsitet kan føre til økt inntrengning av kjemikalier og samtidig redusert fasthet. I tillegg reduserer denne reaksjonen pH i porevannet betydelig til verdier < 10 [42], noe som fører til enda mer kalsiumutluting gjennom destabilisering av C-S-H og $Ca(OH)_2$. Redusert pH ødelegger også det passiverte sjiktet på ståloverflaten i armert betong og korrosjon kan følgelig opptre mye raskere med $MgCl_2$ sammenliknet med for eksempel NaCl [33] [43]. Det er også rapportert at kloriddiffusjonskoeffisienter er betydelig høyere med $MgCl_2$ enn med NaCl [43] [15] [44]. I noen artikler ble det omtalt at brucittdannelse er en ekspansiv reaksjon og erstatningen av portlanditt med brucitt i porer til betongen kan dermed føre til spenninger og mikroriss i strukturen pga. krystallveksttrykk [28] [43]. Brucittdannelse skjer ofte på overflaten av betongen og det er rapportert at et tett brucittsjikt på overflaten av betongen også kan redusere videre skadeutvikling gjennom redusert videre inntrenging av kloridioner [22] [34]. Men det er litt usikkerhet knyttet til den skadelige effekten av brucittdannelse. Det er også rapportert i litteraturen at brucittdannelse alene har lite betydning for skadeutvikling i betongen [34] [30] [35] [28].

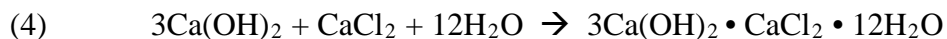
Den kanskje mest skadelige effekten av $MgCl_2$ er en potensiell reaksjon med C-S-H-fasen i sementpastaen:



C-S-H-fasen utgjør cirka 50 volumprosent av herdet sement ($\alpha = 1$) [40]. På grunn av sin form som mikrokrySTALLINE nåler er C-S-H fasen mest ansvarlig for styrken i sement og dermed betongen. M-S-H har imidlertid ingen sementliknende egenskaper. M-S-H utvikler ikke noe styrke og fører dermed til betydelige skader som desintegrering av betongen [28] [31] [36].

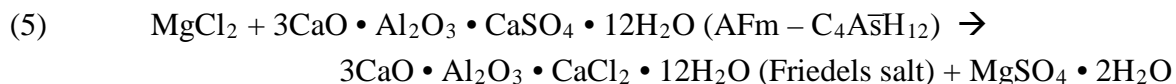
Likedan utluting av $Ca(OH)_2$ øker utluting av C-S-H-fasen og dermed mikroporøsiteten i sementpastaen [30] [41].

I reaksjonen som danner brucitt og M-S-H-fasen dannes også CaCl₂. Brucitt og CaCl₂-dannelse gir grunnlag for en potensiell dannelse av sekundær magnesium-, og kalsiumoksyklorid [37] [30] [18] (ligning 3 og 4).



Det ble rapportert at dannelse av magnesium- og kalsiumoksyklorid kan være meget ekspansiv på grunn av det høye hydrauliske presset som genereres som følge av de kjemiske reaksjonene og kan dermed føre til store skader i betongen [37] [38]. Kalsiumoksyklorid er ikke stabil ved romtemperatur og lav relativ fuktighet, og kan reagere videre til kalsiumkarbonat (kalsitt – CaCO₃). Det er derfor vanskelig å finne kalsiumoksyklorid i overflaten til feltprøver [22] [45].

Ved siden av de ovennevnte reaksjoner kan MgCl₂ også reagere med AFm-faser i sementpastaen og danne kalsiumkloroaluminatfaser som for eksempel Friedels salt etter følgende ligning [18] [34] [37].



Likevel er det mye mindre Friedels salt-dannelse med MgCl₂ sammenliknet med NaCl [46]. Grunnen til dette er antakelig pH-reduksjon i sementpastaen som følge av reaksjon mellom MgCl₂ og Ca(OH)₂.

Dannelse av M-S-H og magnesium- og kalsiumoksyklorid ble rapportert å være mest skadelig for betongen mens dannelse av brucitt og Friedels salt er mindre skadelig [22].

Laboratorieundersøkelser viser at bruk av MgCl₂ kan gjennom en rekke kjemiske reaksjoner føre til betydelige skader på betongen og redusere levetiden raskere enn med bruk av NaCl. I de fleste eksperimenter er det brukt mørtler og betongprøver med en sementtype og v/c-forhold som er relevant for eksisterende betongkonstruksjoner fra 70-80 tallet. Betongspesifikasjoner som er godkjent i dag av Statens vegvesen har derimot langt bedre kvalitet når det gjelder bestandighet og kjemisk angrep. I noen undersøkelser er det brukt tilslag som inneholder dolomitt (CaMg(CO₃)₂) [28] [31] [43] [36]. Det er her litt uklart hvor stor effekten av Mg fra dolomitt er når det gjelder kjemiske reaksjoner og nedbrytning av betongen. I tillegg har majoriteten av forsøkene i litteraturen utsatt prøvene for langt kraftigere løsninger enn det Statens vegvesen benytter ved salting. I henhold til den veiledende salttabell skal det brukes mellom 10-40 g/m² saltløsning avhengig av vegforhold [12]. Det er vanlig å bruke en 20% saltløsning, dvs. NaCl eller MgCl₂ blandet med vann i forholdet 20/80. En 20% MgCl₂

saltløsning blir da tilsatt den vanlige NaCl saltoppløsningen i forholdet 30/70 [47]. Man ender altså opp med en maksimum 6 % MgCl₂ saltløsning som blir spredt på veien med 10-40 g/m². Det er veldig vanskelig å gi en eksakt tall på hvilken saltkonsentrasjon som blir brukt og spesielt på hvor mye som innvirker på betongen. Saltkonsentrasjonen varierer med værforholdet (uttørking, fortykning) og er også ikke konstant med tid. Biltraffik kan også føre til at salt blir spredt ukontrollert og ujevnt fordelt over vegfeltet. I tillegg er det vanskelig å sammenlikne en tynn (mm) sjikt med saltløsning på veier som varierer i tykkelse og konsentrasjon til en eksponering i laboratoriet der betongprøver er neddykket permanent i konsentrert saltløsning. Det er få studier som undersøker sement med mineralske tilsetninger som FA og slagg. Det er rapportert at innblanding av mineralske tilsetningsstoffer reduserer den skadelige effekten av MgCl₂ [29] [22]. Imidlertid er det mindre Ca(OH)₂ dannet i sement med pozzolanske tilsetninger. Det betyr at mindre av et potensiell beskyttende Mg(OH)₂-sjikt er dannet på overflaten av betongen [39] [34] uten at det er bevist at dette har negativ effekt på betongens bestandighet. I teorien blir det da dannet mer av C-S-H fasen i pozzolanske sementer som kan gi økt fare for M-S-H dannelse. Imidlertid vil det ved bruk av pozzolanske sementer bli redusert porøsitet og permeabilitet slik at den faktiske inntrengningen av potensielt farlige stoffer vil bli mindre.

6. Sammendrag av utvalgte publikasjoner

I dette kapittelet blir det gitt et mer detaljert sammendrag (med brukte metoder og materialer) fra noen utvalgte publikasjoner som sammenlikner effekten av NaCl og MgCl₂ på sement, betong eller mørtel.

I de fleste artikler ble det undersøkt flere salttyper og deres effekt på betongen. I sammendraget under er det imidlertid bare beskrevet resultater av MgCl₂ sammenliknet med NaCl. Undersøkte Materialer er gitt i Tabell 5.

Cody et al. 1996 [31]

Akselererte våt/tørr-, fryse/tineeksperimenter og permanent neddykking i saltløsning ble gjennomført med betongprøver tatt fra motorvei-gangveier i Iowa. I tillegg ble noen prøver undersøkt med SEM (EDX og elementmapping). Betonger med en brukstid > 40 år ble klassifisert som bestandige mens betonger med en brukstid < 15 år (før alvorlige skader utviklet seg) ble klassifisert som ikke-bestandige. Alle betonger inneholdt grovt dolomitt-tilslag.

Det ble tatt 4-inch (cirka 10 cm) kjerneprøver. NaCl, MgCl₂ • 6H₂O og CaCl₂ • 2H₂O saltløsningene som ble brukt i eksperimentene var 0,75 M (13 vektprosent MgCl₂ • 6H₂O) og 3 M (38 vektprosent MgCl₂ • 6H₂O). Følgende eksperimenter ble gjennomført:

Våt-tørr sykler:

- Neddykking i saltløsning ved 60 °C i 132 timer
- Tørring ved 60 °C i 24 timer
- Nedkjøling i luft til 25 °C
- Neddykking i saltløsning
- Oppvarming i saltløsning til 60 °C

Fryse-tine sykler:

- Neddykking i saltløsning ved 60 °C i 132 timer
- Nedkjøling i luft til 25 °C
- Frysing ved enten -4 °C eller -70 °C i 24 timer
- Oppvarming i luft til 25 °C
- Neddykking i saltløsning og oppvarming til 60 °C i 132

Permanent neddykking ble gjennomført i en lukket beholder ved 60 °C i 222 dager.

I alle eksperimenter ble det målt større skader som desintegrering og riss på betongen eksponert for MgCl₂ løsning, mens NaCl hadde kun liten effekt på betongen. I MgCl₂-eksponert betong ble det funnet et økt innhold av Mg i sementpastaen samt utfellinger av for eksempel brucitt,

kalsitt og magnesiumklorid-hydrat. Forfatterne fant også indikasjoner på M-S-H dannelse. I de utførte eksperimentene er det mulig at fysikalske skademekanismer skjuler kjemiske effekter. Likevel ble det konkludert at kjemiske effekter (spesielt M-S-H og brucitt) var den primære årsaken til skadeutviklingen.

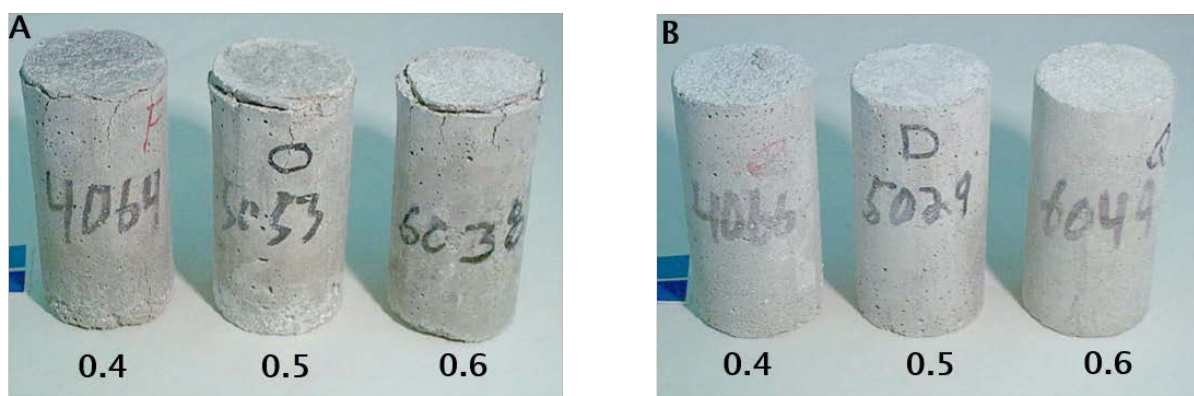
Lee et al. 2000 [36]

Akselererte våt/tørr-, fryse/tineeksperimenter samt SEM-undersøkelser ble gjennomført på små terninger fra kjerneprøver tatt fra sju forskjellige motorveibetonger i Iowa. Det er heller ikke her gitt noe nærmere informasjon om betongspesifikasjoner.

Våt/tørr- og fryse/tineeksperimenter ble gjennomført på samme måte som i Cody et al. 1996, bortsett fra at -4 °C ble valgt som eneste frysetemperatur. 0.75 M (13 vektprosent $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) saltløsninger ble preparert med NaCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CMA, Ca-acetate og Mg-acetate. Eksperimentene ble gjennomført inntil det oppstod synlige skader på betongen. Prøvene som ble eksponert for MgCl_2 -løsning holdt bare 23 syklere i våt/tørr-eksperimentet før skader ble synlig. Prøvene var mer holdbare i fryse/tineeksperimentet antagelig pga. et beskyttende brucitt-sjikt på overflaten. M-S-H og brucitt ble funnet i betong utsatt for MgCl_2 løsning. I tillegg ble det oppdaget svinriss, desintegrering, utluting av CH og dekalifisering av sementpastaen.

NaCl -løsningen var minst skadelig av alle salter og effekten var sammenlignbar med eksponering for destillert vann.

Sutter et al. 2006 [30]



Figur 5: Mørtelprøver eksponert for A: MgCl_2 og B: NaCl -løsning etter 84 dager ved 4 °C . Fra venstre til høyre: v/c tall 0,4, 0,5 og 0,6

Mørtelprøver ble framstilt med CEM I og Ottawa-sand med v/c lik 0,4, 0,5 og 0,6. Prøvene ble herdet i 28 dager og så kondisjonert i mettet $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -løsning i 72 timer. Etterpå ble prøvene neddykket i konsentrert saltløsning (15 vektprosent MgCl_2) ved 4 °C i opptil 84 dager.

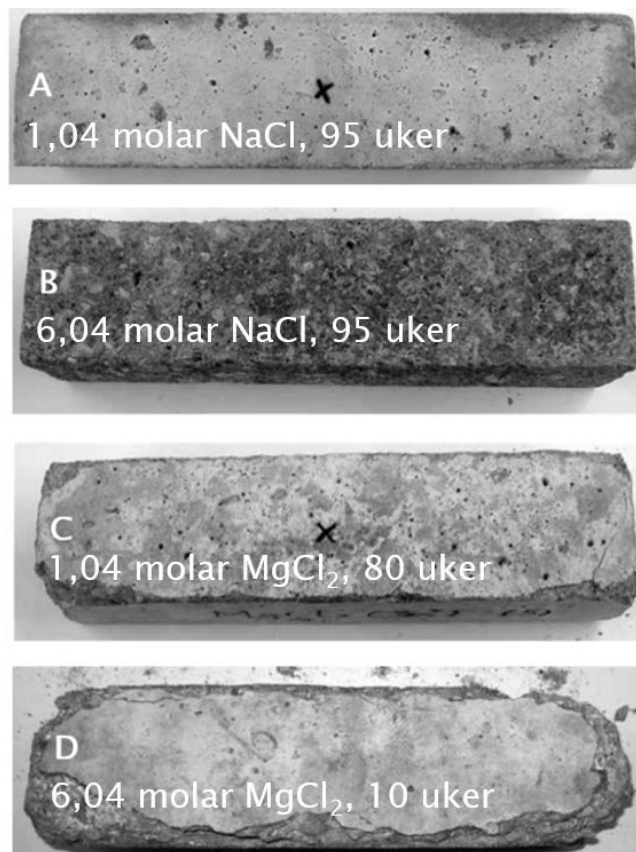
Prøvene som var neddykket i $MgCl_2$ -løsningen viste første riss og ekspansjon etter 56 dager. Etter 84 dager var det alvorlige skader synlig på betongen uavhengig av v/c-tallet. Med EDX ble det oppdaget at riss var delvis fylt med krystallinsk kalsiumoksyklorid i tillegg til et brucitt-sjikt på overflaten av prøvene.

Ingen betonger neddykket i NaCl løsningen viste noen skader.

Darwin et al. 2008 [27]

Betongprismer ble testet i våt/tørr-sykler opptil 95 uker i 1,04 molal (3 vektprosent $MgCl_2$) og 6,04 molal (16 vektprosent $MgCl_2$) saltløsninger av NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ og CMA. Skadeomfanget ble vurdert visuelt og gjennom måling av dynamisk E-modul (E).

Den undersøkte betongen hadde et v/c-tall på 0,45 og en luftandel på 6%. Betongprøvene ble herdet i 54 dager før eksponering.



Figur 6: A og B: Betong eksponert for 1,04 (A) og 6,04 molar (B) NaCl-løsning i 95 uker.

C: Betong eksponert for 1,04 molar $MgCl_2$ -løsning i 80 uker,

D: Betong eksponert for 6,04 molar $MgCl_2$ -løsning i 10 uker.

I våt/tørr-eksperimentet ble prøvene først neddykket i saltløsning ved 23 °C i 96 timer, fulgt av en tørkeperiode på 72 timer ved 38 °C. Saltløsningen ble erstattet etter 5 sykler. E -modul ble målt før våt/tørr-programmet begynte og etter hver femte uke. Ut ifra resultatene ble det

kalkulert et forhold ($P_{w/d}$) mellom E -modul etter en bestemt tid og E -modul fra begynnelsen av målingene. Eksperimentene skulle simulere 10 års eksponering de første 30 ukene og 30 års eksponering ved eksponering i 95 uker.

Betongprøvene som ble eksponert ved høykonsentrert $MgCl_2$ løsning (6,04 molar) viste store skader og avskalling allerede etter 10 uker. Mindre, men også betydelige skader ble oppdaget for betongen eksponert for 1,04 molar $MgCl_2$ -løsning. Likevel klarte denne betongprøven seg 8 ganger lengre i våt/tørr-eksperimentet. Betongprøvene utsatt for 1,04 og 6,04 molar $NaCl$ viste ingen til kun små skader etter 95 uker.

Shi et al. 2011 [32]

Shi et al. undersøkte permanent neddykking av to forskjellige betongelementer i saltløsning i opptil 338 dager ved romtemperatur. Undersøkte saltyper var kommersielt tilgjengelige materialer i USA ($NaCl$, $NaCl$ med korrosjonsinhibitor, $CaCl_2$ med korrosjonsinhibitor og $MgCl_2$ med korrosjonsinhibitor) og saltkonsentrasjon som ble brukt var omtrent 8 vektprosent av løsning.

Betongprøvene ble utformet til å simulere brudekker og motorveigangbanebetong i Washington som ble bygd før 1980 tallet. V/c tallet var 0,38 og 0,39 og begge betonger hadde et luftinnhold på 5 %. Etter 338 dager neddykking i saltløsning ble betongprøvene testet for trykkfasthet og undersøkt med SEM (EDX).

Trykkfastheten ble redusert for prøvene som ble eksponert for $MgCl_2$ -løsning, mens alle andre betongprøver opprettholdt eller økte trykkfastheten. Mikroriss ble oppdaget og dannelse av M-S-H og brucitt er beskrevet som hovedskademekanisme. SEM ga også indikasjoner på dannelse av magnesiumoksyklorid og Friedels salt.

Jain et al. 2012 [29]

Den fysikalske effekten av $NaCl$, $MgCl_2$ og $CaCl_2$ på en CEM I OPC-betong og en FA-betong ble undersøkt med våt/tørr-eksperimenter og permanent neddykking. I FA-betongen ble 20 vektprosent av sementen erstattet med en Flygeaske type C. Total bindemiddelmengde var 348 kg/m^3 og v/b tallet var 0,42 i begge betonger. Prøvene ble herdet i 28 dager før eksponering for saltløsninger.

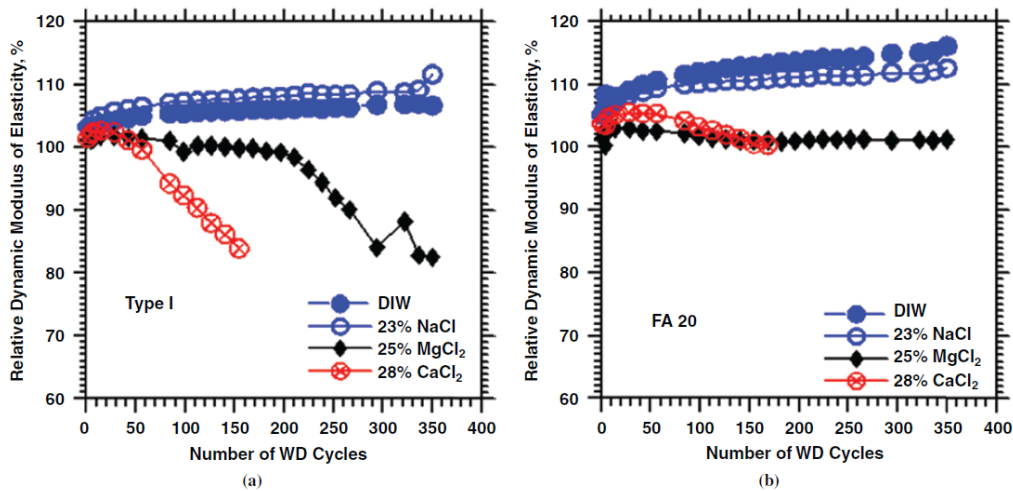
Saltløsninger var 23, 25 og 28 vektprosent av løsning for $NaCl$, $MgCl_2$ og $CaCl_2$ i våt/tørr-eksperimentet. Prøvene ble neddykket i 16 timer ved 4 °C og tørket ved 23 °C og 50 % RF i 8 timer.

I fryse/tine-eksperimentene (opptil 350 sykler) ble det brukt en saltløsning med 14, 15 og 17 vektprosent for $NaCl$, $MgCl_2$ og $CaCl_2$. Prøvene ble neddykket i saltløsning og nedkjølt i 9

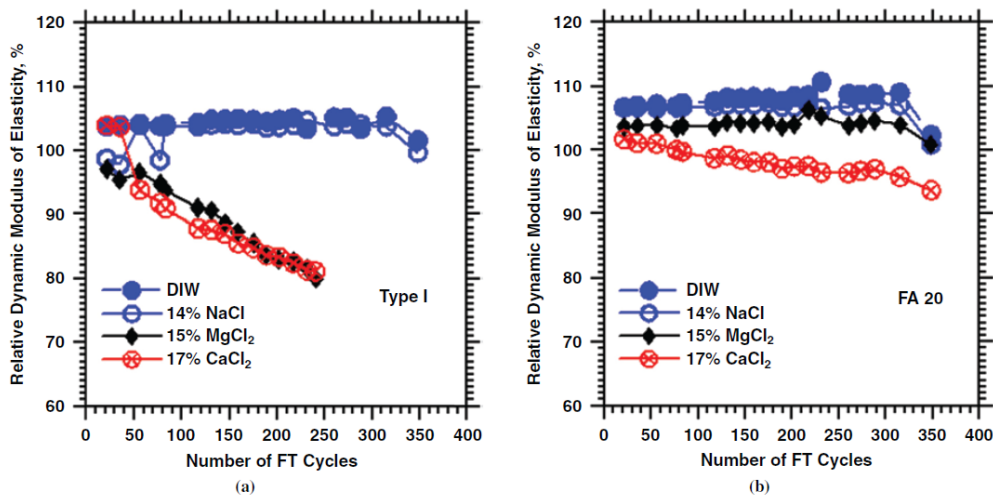
timer fra 22 °C til -20 °C og eksponert ved -20 °C i 5 timer. Etter det ble prøvene varmet opp i 6 timer fra -20 °C til 22 °C og holdt ved denne temperaturen i 4 timer.

Betongprøvene ble undersøkt med resonansfrekvens, ultrasonisk pulshastighet og masseendringer, trykkfasthet og E-modul ble målt.

I alle eksperimenter var eksponering for CaCl₂ mest skadelig. MgCl₂ var like skadelig men etter lengre eksponeringstider. Eksponering for NaCl førte ikke til noen betydelige endringer/skader i betongen. Eksperimentene viste også en klar forbedring av betongkvalitet med bruk av flygeaske. Skadelig effekt av CaCl₂ og MgCl₂ ble redusert vesentlig med 20 % flygeaske-erstatning (Figur 7 og Figur 8).



Figur 7: Relativ dynamisk E-modul til (a) CEM I OP- betong og (b) FA-betong i våt/tørr-sykler



Figur 8: Relativ dynamisk E-modul til (a) CEM I OPC betong og (b) FA-betong i fryse/tine-sykler

Justnes et al. 2006 (Sintef Rapport) [14]

Helltunnelen mellom Trondheim og Stjørdal har blitt utsatt for $MgCl_2$ -granulat som ble brukt som støvbinder. Det ble derfor tatt betongkjerneprøver fra bankett i Helltunnelen og disse ble undersøkt fysikalsk og kjemisk. Det er ikke beskrevet tegn til avskalling. Fasthet ble ikke målt. Karboniseringsdybde og kloridinntrengning ble målt. I tillegg ble det preparert tynnslipp til analyse med optisk mikroskopi og SEM (EDX).

Karboniseringsdybde målt med phenolphtalein var kun 1-2 mm. Samtidig er det viktig å vite at pH-reduksjon gjennom Mg-erstatning og Brucitt-dannelse kan være for liten til å føre til fargeendring av phenolphtalein. $Mg(OH)_2$ har også mye mindre tendens til karbonatisering enn $Ca(OH)_2$.

Kloridinnholdet i 15 mm dybde var cirka 0,2 % av betongvekt.

Bare få brucittkrystaller ble funnet med SEM. Økt Mg-innhold ble også bare målt i ytterste sjikt (1 mm) av betongprøvene. I noen tilfeller ble det funnet alitt og belitt (C_3S og C_2S) med delvis Mg-erstatning for Ca.

Under det ytterste karbonatiserte sjiktet ble det oppdaget et svovelrikt område fullt av mikroriss. Forklaringen var at ettringitt blir brutt ned og at sulfat i AFm blir erstattet med karbonat i det karbonatiserte sjiktet. Frigjort sulfat kan dermed diffundere inn i betongen og reager med AFm til ettringitt. Ettringitt har et større volum enn AFm og ekspansjonen fra omdanningsreaksjonen er antatt til å forårsake mikroriss.

Phuong & Arntsen, 2010 (NORUT Rapport) [45]

NORUT Narvik AS fikk levert betongsylindre med forskjellige spesifikasjoner fra Statens vegvesen. Av ulike årsaker ble dessverre bare en betongspesifikasjon undersøkt. Denne betongen var i tillegg av «dårlig kvalitet» med Norcem Standard FA sement og et v/c tall på 0,7. Betongen, og dermed resultatene som diskuteres i det følgende er dermed lite relevant for Statens Vegvesen's konstruksjoner.

Det ble utført kloridmigrasjonseksperimenter etter Nordtest Metode NT BUILD 492. Betongprøvene ble eksponert for 100 g/l NaCl (9 vektprosent) og 172 g/l $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (15 vektprosent) løsninger ved 21,5 °C i et elektrisk felt (16 V, cirka 49 og 51 mA for henholdsvis $MgCl_2$ og NaCl) i 24 timer. Det ble preparert tynnslipp til SEM- og EDX-undersøkelse.

Kloriddiffusjonseksperimenter ble utført etter NT BUILD 443. Betongprøvene ble neddykket i 165 g/l NaCl (14 vektprosent) og 289 g/l $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (22 vektprosent) i 3 måneder. Kloridkonsentrasjoner ble i begge metoder valgt for å garantere et likt klorid innhold. I tillegg ble det utført eksperimenter med høyere konsentrasjoner (359 g/l NaCl, 620 g/l $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ og 1670 g/l $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) i 2 måneder. Kloridinntrengning ble analysert med potensiometrisk titrering og tynnslipp ble preparert til SEM- og EDX-analyse.

Det var ingen tegn på kjemiske angrep av NaCl på betongene i kloridmigrasjons-eksperimentene. Dette gjelder også prøvene som ble utsatt for diffusjonstester.

Betonger som ble eksponert for $MgCl_2$ viste en inntrengningsdybde for Mg på 200-300 μm . SEM ga også indikasjoner på M-S-H-dannelse i dette Mg-berikte (Ca-utarmede) sjiktet.

Etter kloriddiffusjonstestene viste SEM-analysene en substitusjon av Mg for Ca i $Ca(OH)_2$ og C-S-H-fasen i betongprøver eksponert for $MgCl_2$ (289 g/l, 620 g/l, 1670 g/l). Økt Mg- og redusert Ca-innhold ble oppdaget i en dybde på 2-3 mm fra den eksponerte overflaten. Magnesiumoksyklorid ble også funnet i porer og på poreoverflaten. Kalsiumoksyklorid ble ikke funnet, antagelig pga. ustabilitet ved normale laboratorieforhold. Reaksjonen fra $Ca(OH)_2$ til kalsiumoksyklorid er antatt å være reversibel. Det ble derfor funnet en del såkalte sekundære $Ca(OH)_2$ krystaller med uvanlig nålemorfologi i porer. I prøver eksponert for høy $MgCl_2$ -konsentrasjon ble det funnet sekundær $Ca(OH)_2$ med en mer firkantet morfologi. Endringer fra den vanlige krystallmorfologien er ofte et klart tegn for pseudomorf mineraldannelse etter strukturen av en utgangsfase.

Det var ingen signifikante forskjeller i målt kloridinntrengning mellom betongprøver eksponert for NaCl- og $MgCl_2$ -løsninger ved samme innhold av kloridioner.

Betongprøver eksponert for konsentrerte magnesiumkloridløsninger viste riss og sprekker, sannsynlig pga. dannelsen av magnesiumsilikathydrater sammen med dannelsen av sekundær magnesiumoksyklorid.

Det kunne ikke bli påvist riss og sprekker for prøver eksponert for natriumklorid.

7. Feltefaring

Mussato et al. 2004 [43] rapporterte eksempler på praktisk bruk av $MgCl_2$ i Nord Amerika. Informasjon fra det følgende avsnitt er tatt fra denne publikasjonen.

Idaho Department of Transportation (DOT) har brukt $MgCl_2$ for antiisning siden 1990-tallet. $MgCl_2$ viste seg å ha en bedre ismeltingseffekt ved lave temperaturer, forårsaket mindre korrosjon, og hadde mindre negative effekter på miljøet. Inntil 2003 var det ingen bevis for betongskader på brudekker. Samtidig ble det omtalt i et annet notat at avskalling av betongoverflater i Idaho i vinteren 2000/2001 økte 10 ganger sammenliknet med de forrige 9 år. Betongspesifikasjoner hadde ikke blitt endret i løpet av perioden. Avskallingen ble derfor forklart med innføring av $MgCl_2$ som avisings salt [48].

Montana DOT Maintenance division har brukt $MgCl_2$ siden 1988. The maintenance division (MD) and engineering division (ED) var uenige om effekten av $MgCl_2$. MD har ikke observert problemer med avskalling, fryse/tine-skader og armeringskorrosjon. Samtidig rapporterte ED at det er økt fare for armeringskorrosjon og at kloridinntrengning er raskere med bruk av $MgCl_2$. De konkluderte at bruken av $MgCl_2$ kan redusere levetiden av bruer mellom 20-30 %.

Colorado DOT har økt bruken av $MgCl_2$ i årene før 2004. Inntil 2004 ble det ikke observert noe problemer med avskalling, fryse/tine-skader eller armeringskorrosjon. Korrosjon av kjøretøy økte derimot.

Oregon DOT har kun brukt $MgCl_2$ siden cirka 2001 pga. bedre ismeltingsegenskaper og lavere toksisitet av $MgCl_2$. Inntil 2003 ble det ikke funnet tegn på betongskader på bruer.

Samtidig er det andre delstater som ikke bruker $MgCl_2$ på grunn av de mulige skadelige effekter av $MgCl_2$ på betongen (f.eks. South Dakota, Oregon).

I 2015 ble det publisert en avisartikkel som hevder at bruer i Oregon har mistet bæreevne som følge av 10-20 års $MgCl_2$ -salting [49]. Nedbrytningen kunne ikke sees visuelt f.eks. i form av sprekk/rissdannelse og er derfor vanskelig å oppdage i en vanlig bruinspeksjon. X. Shi (professor ved Washington State University) sier at skader pga. bruk av $MgCl_2$ kan redusere levetiden for bruer.

I Tyskland er $MgCl_2$ som avisings salt ikke brukt eller bare i enkelte tilfeller [50]. I følge Skarkova [51] skal bruken av $MgCl_2$ -salt til og med være forbudt i Tyskland siden 1990. På grunn av betongkorrosjonsfare er det også ikke i bruk i Tsjekkia [51].

8. Sammendrag

Bruk av forskjellige salttyper til is- og snøsmelting er en viktig del av dagens vinterdrift. I dag er det i hovedsak NaCl som er i bruk. MgCl₂ har derimot en del positive egenskaper for bruk i vinterdrift sammenliknet med NaCl og det har vært uttrykt ønske om økt bruk av magnesiumklorid som avisningssalt.

De mest viktigste positive egenskapene til MgCl₂ er:

- Mer effektiv ismelting ved betydelig lavere temperaturer enn NaCl [18]
- Høy hygroskopisitet og dermed god støvbindende virkning [3]
- Bedre vedheft og dermed bedre varighet og redusert saltforbruk [4]
- Mindre miljøskadelig [5]

Det finnes imidlertid også mulige negative sider ved bruk av MgCl₂. Det er for eksempel rapportert at MgCl₂ er mer korrosjonsfremmede enn NaCl når det gjelder den korrosive virkningen på kjøretøy [6] [7]. Den største bekymring er knyttet til usikkerheten om effekten av MgCl₂-salt på betongbestandighet. I visse tilfeller kan MgCl₂ være svært skadelig for betong gjennom en rekke kjemiske reaksjoner. MgCl₂ kan reagere i en ione-bytte reaksjon med alle kalsiumhydratfaser i sementpastaen og erstatte portlanditt og C-S-H fasen med brucitt og en M-S-H fase. Dette kan medføre økt porøsitet, riss, og redusert fasthet i de verste tilfeller. Dannelse av Friedels salt, magnesium-, og kalsiumoksyklorid ble også funnet som følge av en sekundær reaksjon.

Det er vanskelig å gi et eksakt tall på hvilken saltkonsentrasjon som blir brukt i felt og spesielt på hvor mye som innvirker på betongen. Det er antatt at saltkonsentrasjonen som ble brukt i laboratorieforsøk (se Tabell 6) er langt høyere enn det som er brukt av Statens vegvesen.

50 prosent av bruene i Norge er eldre enn 30 år og den mest vanlig brukte betongspesifikasjonen (B350/C35 ifølge NS 427 A: 1962) i denne tida med Standardsement hadde et v/c forhold rundt 0,5. En gjennomgang av materialspesifikasjoner i de undersøkte litteraturkilder viser at de rapporterte skade-mekanismene kan være relevant for denne andel av Statens Vegvesen sine konstruksjoner. I 1988 og 1997 kom det nye betongstandarder og betongkvalitet og bestandighet ble økt ved å redusere v/c forholdet til 0,4. Dagens betonger har et lavt masseforhold med krav til bruk av flygeaske (>14 %) og silika (3-5 % i SV Standard og 8-11 % i SV Kjemisk). Betongkvaliteten som er spesifisert i den nye Prosesskode 2 er veldig høy med lav permeabilitet og antatt høy motstand mot inntrengning av klorid og andre potensiell farlige ioner som magnesium.

Det er dessverre lite rapportert felterfaring i forbindelse med bruken av MgCl₂ og det er litt uklart hvor skadelig bruken av MgCl₂ som avisningssalt er i virkeligheten.

For å undersøke nærmere den potensielle negative effekten av MgCl₂ på betong er det ved siden av laboratorieundersøkelser spesielt viktig å samle felterfaring fra norske forhold (relevant klima/salting og relevante betongtyper).

Forslag til videre arbeid er å identifisere betongkonstruksjoner bygd nær veg hvor magnesiumklorid er benyttet over flere år som avisingsmiddel og som støvdempingstiltak. Dette kan innbefatte konstruksjoner bygd etter både nytt og gammelt betongregelverk. Deretter kan det tas ut kjerner til laboratorieundersøkelser. Følgende laboratorieundersøkelser skisseres:

- Mikrostrukturanalyse med SEM og elementmapping for å identifisere eventuelle strukturendringer og avvikende hydrasjonsprodukter, i tillegg:
 - Kloridinnhold
 - Magnesiuminnhold
 - Kalsiumutluting
- Kloridinntrengning
- Karbonatisering
- Porøsitetmålinger
- Polarisasjonsmikroskopi

Et eget laboratorieprogram med støpte prøvestykker kan komplettere erfaringer fra felt. Prøvestykker med betong etter nytt (og evt. gammelt) betongregelverk kan utsettes for relevante saltløsninger i fryse/tine- og våt/tørr-eksperimenter. Deretter målinger med basis i punktlisten ovenfor.

Oppstart av et eget feltprogram med utsetting av større elementer ved saltet veg er også en mulighet, men resultater fra et slik program vil nødvendigvis ikke foreligge før om mange år.

9. Bibliografi

- [1] Å. Sivertsen, «Salting av veger - En kunnskapsoversikt,» Statens vegvesen - Rapport Nr. 2493, 2007.
- [2] Å. Holen, «Salt SMART - Alternative kjemikalier og tilsetningsstoffer til natriumklorid - en litteraturgjennomgang,» Staten Vegvesen - Rapport Nr. 2593, 2010.
- [3] B. Snilsberg, M. Gustafsson og H. Tervalhattu, «Miljøvennlige Vegdekker - Statusrapport på støv for Norge, Sverige og Finland,» Statens vegvesen - Rapport Nr. 2513, 2008.
- [4] S. E. Engebretsen, «Magnesiumklorid, MgCl₂ salt til vegformål - Egenskaper, muligheter og begrensinger,» G.C. Rieber Salt A/S, 2004.
- [5] A. C. Amundsen, H. French, S. Haaland, A. P. Pedersen, G. Riise og R. Roseth, «Miljøkonsekvenser ved salting av veger - en litteraturgjennomgang,» Statens vegvesen - Rapport Nr. 2535, 2008.
- [6] «Vejdrift - Tømidler, sand og grus til glatførebehandling,» Vejdirektoratet Danmark, Vejregel R31031, 2005.
- [7] M. Garathun, «Veisalt - Det mest effektive veisaltet er verst for bilen,» *TU - Teknisk Ukeblad*, nr. <http://www.tu.no/artikler/samferdsel-det-mest-effektive-veisaltet-er-verst-for-bilen/276503> , 2016.
- [8] E. K. Sund, «Hva vil det koste å fjerne forfallet på fylkesvegnettet - Resultat av kartlegging,» Statens Vegvesen, Rapport Nr. 183, 2013.
- [9] R. Kompen, «Betongregelverk relatert til bestandighet - betongbruer i et historisk perspektiv,» i *Etatsprogrammet Varige Konstruksjoner 2012-2015, Fagdag 2014*, 2014.
- [10] Å. Sivertsen, «Sluttrapport for etatsprogrammet Salt SMART,» Statens Vegvesen, Rapport Nr. 92, 2012.
- [11] T. Vaa, «Forsøk med befuktning med magnesiumkloridløsning i Oslo. Sesongen 2003/2004,» Statens vegvesen, Rapport Nr. 2373, 2004.
- [12] T. Vaa, «Forsøk med befuktning med magnesiumkloridløsning på Gjøvik/Toten. Sesongen 2004/2005,» Statens Vegvesen, Rapport Nr. 2415, 2005.
- [13] T. Vaa og S. Meland, «Forsøk med befuktning med magnesiumkloridløsning i Oslo, Sesongene 2001/2002 - 2004/2005,» Statens Vegvesen, Rapport Nr. 2414, 2005.
- [14] H. Justnes, E. Rodum og M. Haugen, «Investigation of concrete from a road tunnel using granulated magnesium chloride as dust binder,» Sintef Technical Report SBF52 F06013, 2006.
- [15] H. Justnes og J. M. Østvik, «Effect of magnesium chloride as a dust binder on tunnel concrete paving,» i *7th International Congress on Concrete Construction's Sustainable Option, Vol 3., Concrete Durability: Achievement and Enhancement*, Dundee, Scotland, 2008.

- [16] W. Pohl, *Economic Geology - Principles and Practice*, Wiley-Blackwell, 2011.
- [17] U.S Department of Transportation - Federal Highway Administration Research and Technology, «Manual of Practice for an effective Anti-icing program, FHWA-RD-95-202,» 1996.
- [18] Y. Farnam, A. Wiese, D. Bentz, J. Davis og J. Weiss, «Damage development in cementitious materials exposed to magnesium chloride deicing salt,» *Construction and Building Materials*, Vol. 93, pp. 384-392, 2015.
- [19] S. Meland og T. Vaa, «Vinterfriksjonprosjekt - forsøk med befuktning med magnesiumkloridløsning i Oslo. Sesongen 2001/2002. Sluttrapport. - Rapport Nr. 2299,» Statens Vegvesen.
- [20] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh og M. C. Nichols, *Handbook of Mineralogy*, VA 20151-1110, Mineralogical Society of America.
- [21] I. Polmear, Introduction: History, Production, Applications and Markets, In: *ASM Speciality Handbook - Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM International, 1999.
- [22] L. Sutter, «The deleterious chemical effects of concentrated deicing solutions on Portland cement concrete - Executive Summary,» Michigan Tech Transportation Institute - Technical report SD2002-01, 2008.
- [23] E. S. Sumsion og W. S. Guthrie, «Physical and chemical effects of deicers on concrete pavemen: A literature review,» Brigham Young University, Report No. UT-13.09, 2013.
- [24] J. J. Valenza og G. W. Scherer, «A review of salt scaling: I. Phenomenology,» *Cement and Concrete Research*, pp. 1007-1021, 2007.
- [25] J. J. Valenza og G. W. Scherer, «A review of salt scaling: II. Mechanism,» *Cement and Concrete Research*, pp. 1022-1034, 2007.
- [26] R. K. Freier, *Chemie des Wassers in Thermischen Kraftanlagen*, De Gruyter, 1984.
- [27] D. Darwin, J. Browning, L. Gong og S. R. Hughes, «Effects of Deicers on Concrete Deterioration,» *ACI Materials Journal*, Vol. 105, pp. 622-627, 2008.
- [28] H. Lee, A. M. Cody, R. D. Cody og P. G. Spry, «PCC Pavement deterioration and expansive mineral growth,» *Crossroads 2000*, Iowa State University, 1998.
- [29] J. Jain, J. Olek, A. Janusz, Jozwiak-Niedzwiedzka og D, «Effects of deicing salt solutions on physical properties of pavement concretes,» *Transportation reserach record*, Vol. 2290, pp. 69-75, 2012.
- [30] L. Sutter, T. Van Dam, K. Peterson og D. Johnston, «Long-term effects of magnesium chloride and other concentrated salt solutions on pavement and structural portland cement concrete: Phase I results,» *Transportation research record*, No. 1979, pp. 60-68, 2006.
- [31] R. D. Cody, A. M. Cody, P. G. Spry og G. L. Gan, «Experimental deterioration of highway concrete by chloride deicing salts,» *Environmental & Engineering Geoscience*, Vol. 2, p. 14, 1996.

- [32] X. Shi, L. Fay, M. M. Peterson, M. Berry og M. Mooney, «A FESEM/EDX investigation into how continuous deicer exposure affects the chemistry of Portland Cement,» *Construction and Building Materials*, Vol. 25, pp. 957-966, 2011.
- [33] A. Poursaee, A. Laurent og C. M. Hansson, «Corrosion of Steel bars in OPC Mortar exposed to NaCl, MgCl₂ and CaCl₂: Macro- and micro cell perspective,» *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, No. 3, pp. 426-430, 2010.
- [34] W. Rechenberg og H. M. Sylla, «Die wirkung von Magnesium auf Beton,» *ZKG International*, Vol. 49, No. 1, 1996.
- [35] K. Peterson, G. Julio-Betancourt, L. Sutter, R. D. Hooton og D. Johnston, «Observations of chloride ingress and calcium oxychloride formation in laboratory concrete and mortar at 5 degrees celsius,» *Cement and Concrete Research*, Vol. 45, pp. 79-90, 2013.
- [36] H. Lee, R. D. Cody, A. M. Cody og P. G. Spry, «Effects of various deicing chemicals on pavement deterioration,» *Mid-continent Transportation symposium Proceedings*, pp. 151-155, 2000.
- [37] L. Sutter, K. Peterson, S. Touton, S. Van Dam og D. Johnston, «Petrographic evidence of calcium oxychloride formation in mortars exposed to magnesium chloride solution,» *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, pp. 1533-1541, 2006.
- [38] Y. Farnam, S. Dick, A. Wiese, J. Davis, D. Bentz og J. Weiss, «The influence of calcium chloride deicing salt on phase changes and damage development in cementitious materials,» *Cement and Concrete Composites*, Vol. 64, pp. 1-15, 2015.
- [39] I. Biszók, «Chapter III D.2. The aggressive effect of the magnesium ions,» i *Concrete Corrosion and Concrete Protection*, Chemical Publishing, 1967.
- [40] P. D. Tennis og H. M. Jennings, «A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes,» *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, Nr. 6, pp. 855-863, 2000.
- [41] M. Moukwa, «Characteristics of the attack of cement paste by MgSO₄ and MgCl₂ from the pore measurements,» *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, pp. 148-158, 1990.
- [42] C. J. Newton og J. M. Sykes, «The effect of salt additions on the alkalinity of Ca(OH)₂ solutions,» *Cement and Concrete Research*, Vol. 17, pp. 765-776, 1987.
- [43] B. T. Mussato, O. L. Gepreags og F. Farnden, «Relative effects of sodium chloride and magnesium chloride on reinforced concrete,» *Journal of the transportation research board*, No. 1866, pp. 59-66, 2004.
- [44] R. Kondo, M. Satake og H. Ushiyama, «Diffusion of various ions into hardened portland cement,» i *28th General Assembly of the Cement Association of Japan*, Tokio, 1974.
- [45] N. D. Phuong og B. Arntsen, «Deleterious effects of magnesium chloride brines on concrete specimens - Migration and diffusion tests.,» NORUT - Northern research institute, Technical report NTAS F2010-06, 2010.

- [46] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd Edition, Telford publishing, 1997.
- [47] J. Seehus, «Frykter økt korrosjon med ny saltblanding,» *Teknisk Ukeblad*, 2006.
- [48] P. Snow, *Magnesium chloride as a road deicer: A critica review*, FACI, Burns Concrete, Inc. Idaho Falls.
- [49] P. Smith, «Oregon's primary de-icer can weaken bridges, study says,» *The Bulletin*, 2015.
- [50] R. Breitenbücher, *E-post kommunikasjon, MgCL2 Streusalz, Auswirkungen auf Dauerhaftigkeit von Beton*, 2016.
- [51] J. Skarkova, «Magnesiumkorrosion bei Beton und das Auftaumittel MgCl₂ / Magnesium corrosion of concrete and the MgCl₂ de-icing agent,» *Road review*, pp. 23-24, 2006.



Statens vegvesen
Vegdirektoratet
Publikasjonsekspedisjonen
Postboks 8142 Dep 0033 OSLO
Tlf: (+47 915) 02030
publvd@vegvesen.no

ISSN: 1893-1162

vegvesen.no

Trygt fram sammen