CHALMERS

Användning av skal från blåmusslan *Mytilus edulis* som substitut till cement

En studie med fokus på den kemiska kompositionen och dess inverkan på tryckhållfastheten

Kandidatarbete inom Samhällsbyggnadsteknik

FRIDA ANDRÉASSON, FREDERIKKE BJÖRKLUND LARSEN, ELLEN IWARSSON, LINN MELANDER LÖVSTRÖM, AUGUST QVIST, JONATAN THORÉN

INSTITUTIONEN FÖR ARKITEKTUR OCH SAMHÄLLSBYGGNADSTEKNIK

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2021
www.chalmers.se

Kandidatuppsats

Användning av skal från blåmusslan *Mytilus edulis* som substitut till cement

En studie med fokus på den kemiska kompositionen och dess inverkan på tryckhållfastheten

FRIDA ANDRÉASSON
FREDERIKKE BJÖRKLUND LARSEN
ELLEN IWARSSON
LINN MELANDER LÖVSTRÖM
AUGUST QVIST
JONATAN THORÉN

CHALMERS

Institutionen för Samhällsbyggnadsteknik och Arkitektur
Chalmers Tekniska Högskola
Göteborg, Sverige 2021

Användning av skal från blåmusslan *Mytilus edulis* som substitut till cement

En studie med fokus på den kemiska kompositionen och dess inverkan på tryckhållfastheten

© Frida Andréasson, Frederikke Björklund Larsen, Ellen Iwarsson, Linn Melander Lövström, August Qvist, Jonatan Thorén

Handledare: Ingemar Segerholm

Examinator: Tang Luping

Kandidatarbete 2021
Institutionen för arkitektur och samhällsbyggnad
Chalmers University of Technology
SE-412 96 Göteborg, Sverige
Telefon +46(0) 31-772 1000

Förord

Vi vill tacka Scanfjord Mollösund AB för att de har bistått med material i form av blåmusselskalen. Tack till Jesper Knutsson, forskare vid Vatten Miljö Teknik på Chalmers samt ansvarig på Byggnadslaboratoriet på Chalmers, för tillgång till lokal och övrigt material. Vi vill även tacka Anders Karlsson, forskningsingenjör på Geologi och Geoteknik, för hjälp med hållfasthetsanalyser och Stefan Gustafsson, forskningsingenjör vid Chalmers Materials Analysis Laboratory, för hjälp med kemiska analyser. Dessutom vill vi tacka Tang Luping, professor, och Liming Huang, doktorand, vid Institutionen för Samhällsbyggnadsteknik och Arkitektur för stöd vid tolkning av bilder från kemiska analysen.

Till sist vill vi tacka Ingemar Segerholm som har handlett oss genom detta kandidatarbete och Tang Luping som har examinerat.

Användning av skal från blåmusslan *Mytilus edulis* som substitut till cement
En studie med fokus på den kemiska kompositionen och dess inverkan på tryckhållfastheten
Kandidatarbete inom Samhällsbyggnadsteknik
FRIDA ANDRÈASSON
FREDERIKKE BJÖRKLUND LARSEN
ELLEN IWARSSON
LINN MELANDER LÖVSTRÖM
AUGUST QVIST
JONATAN THORÈN
Institutionen för Arkitektur och Samhällsbyggnadsteknik
Avdelning för Byggnadsteknologi
Chalmers tekniska högskola

Sammanfattning

Cement är en viktig beståndsdel i murbruk och betong. Dessa byggnadsmaterial är några av de mest använda materialen i dagens samhälle. Produktionen av cement står för hela 8% av världens totala koldioxidutsläpp. Genom att substituera en viss andel cement mot musselskal skulle en minskning av koldioxidutsläpp kunna uppnås. För att det ska vara möjligt att substituera cement mot musselskal måste musselskalens egenskaper som bindemedel undersökas närmare. Utifrån denna problematik har frågeställningen formulerats till att studera blåmusselskal av typen ”Mytilis edulis” utifrån dess kemiska egenskaper för att undersöka hur dessa fungerar som substitut till cement. Genom att undersöka olika procentsatser av cement substituerat med musselskal kunde slutsatser dras om dess lämplighet som substitut. De procentsatser som undersöktes var prover där 5, 15, 30 och 50 vikt% byggcement ersatts med bränt blåmusselskal. För att avgöra om bränning av musselskal gav någon effekt på dess lämplighet som substitut studerades också byggcement med 5 vikt% ersatt med obränt musselskal. Alla prover med inblandat musselskal jämfördes mot byggcement som referens.

Metoden som användes för att studera musselskalens materialegenskaper var hållfasthetsanalys genom tryckhållfasthetstest. För att undersöka den kemiska kompositionen och strukturen användes Energy Dispersive X-ray, *EDX* och Scanning Electron Microscopy, *SEM*. En statistisk analys utfördes för att avgöra om värden från tryckhållfasthetsanalysen visar en signifikant skillnad.

Prover med 15 vikt% eller högre andel inblandat musselskal visade en markant försämring i tryckhållfasthet vid 7 respektive 28 dygn, med en nedgående trend vid ökad substitution av byggcement. Vid proverna för 5 vikt% bränt och obränt musselskal kunde ingen signifikant skillnad ses, jämfört med byggcement, vid 28 dygn. Dock kunde en signifikant skillnad ses för 5 vikt% bränt musselskal vid 7 dygn. Resultatet av *EDX*-analysen visar att bränningen av kalciumkarbonat i skalen resulterade i bildandet av kalciumhydroxid samt en skillnad i den kemiska kompositionen av byggcement samt bränt och obränt skal. Viktigast för cementkemin är kalcium- och kiselhalten, där det sistnämnda ej förekommer i musselskalen. Motsägelsefulla värden höjde misstankar om att en förväxling av prover har skett för prover med 5 vikt% bränt och obränt musselskal. Om så är fallet visar kemiska analyser att för 5 vikt% bränt och obränt kommer det vid låga halter av kalciumhydroxid respektive kalciumkarbonat att uppfylla en fillereffekt. Detta kompenserar för en minskad C-S-H-fas. Vid höga halter kommer kalciumhydroxidkristaller att bildas vilket resulterar i försämrad hållfasthet. Den kemiska analysen visar även att avsaknaden av kisel påverkar hållfastheten negativt och därmed begränsas användningen av musselskal som substitut.

Studien visade att både bränt och obränt musselskal har potential att agera som substitut för cement vid låga andelar. Till följd av fillereffekten är det även av intresse att vidare studera musselskal. På grund av den höga förekomsten av kalciumkarbonat i musselskalen kan det även vara av intresse att undersökas hur dessa kan ersätta kalksten i tillverkning av cementklinker.

Usage of shells of the blue mussel *Mytilus edulis* as a cement substitute
A study focusing on the chemical composition and its effect on the compressive strength
Bachelor's thesis in Civil Engineering
FRIDA ANDRÈASSON
FREDERIKKE BJÖRKLUND LARSEN
ELLEN IWARSSON
LINN MELANDER LÖVSTRÖM
AUGUST QVIST
JONATAN THORÈN
Department of Architecture and Civil Engineering
Division of Building Technology
Chalmers University of Technology

Abstract

Cement is an important component in mortar and concrete where these materials are among the most used in modern construction. As 8% of the world's total carbon dioxide emissions stems from the production of cement, substituting cement with mussel shells would result in a reduction in carbon dioxide emissions. To evaluate the possibility of using the shells as a suitable cement replacement the properties of the shells needs to be analyzed. Therefore, the chemical composition of shells from the blue mussel "Mytilis edulis" will be analyzed. The suitability was determined by examining various percentages of replaced cement. The percentages that were studied were 5, 15, 30 and 50 wt% cement substituted with burnt mussel shells. To determine whether burning of the shells made a difference in the suitability as a substituent to cement, samples with 5 wt% of unburned mussel shells were studied. All the samples with mixes of mussel shells were compared to a cement reference.

To analyze the material properties of the mussel shells, the samples were subjected to compressive strength analysis. The chemical composition and structure were analyzed using Energy Dispersive X-ray, *EDX*, and Scanning Electron Microscopy, *SEM*. A statistical analysis was performed to determine whether data from the compressive strength analysis showed a significant difference.

Samples with 15 wt% or higher substitution showed a clear decrease in compressive strength at 7 and 28 days, with a decreasing trend with higher substitutions of cement. No significant difference was observed for samples with 5 wt% unburnt and 5 wt% burnt shell powder compared to cement at 28 days. There was a significant difference in the case of 5 wt% burned shells after 7 days. The results from the *EDX* analysis shows that the burning of the calcium carbonate in the shells resulted in the formation of calcium hydroxide and a difference in the chemical composition of cement compared to burned as well as unburned shells. Most important for the cement chemistry is the calcium and silica content. Contradictory result from analysis raised suspicions that a mix up had happened with the samples of 5 wt% burned and unburned shells. If that is the case, the chemical analysis shows that for 5 wt% burned and unburned shells calcium hydroxide and calcium carbonate at low levels will perform a filler effect. This compensates for a decreased C-S-H phase. At high levels a decrease in strength is due to the formation of calcium hydroxide crystals. The chemical analysis shows that the lack of silica will affect the strength negatively and thereby limit the mussel shells as a substitute.

The study showed that both burned and unburned mussel shells have the potential to act as a substitute for cement at low percentages. As a filler effect was presented further studies are of interest into the use of mussel shells. Due to the shells high content of calcium carbonate, it might also be of interest to examine whether the shells could act as a replacement to limestone in the production of cement clinker.

Innehållsförteckning

Förkortningar.....
1. Inledning..... 1
1.1 Vanlig produktion av cement..... 2
1.2 Samhälle och Etik..... 2
1.3 Tidigare studier..... 3
1.4 Syfte..... 3
1.5 Frågeställning..... 3
1.6 Avgränsningar..... 4
2. Teori..... 4
2.1 Cementkemi..... 5
2.2 Analysinstrument..... 7
2.3 Statistisk jämförelse med tvåprovs t-test..... 8
3. Metod..... 10
3.1 Gjutning av prismor..... 10
3.1.1 Förberedelse av musselskal..... 10
3.1.2 Malning av musselskal..... 11
3.1.3 Bränning av pulveriserat musselskal..... 12
3.1.4 Beredning av prover..... 13
3.2 Tryckhållfasthetsanalyser..... 15
3.3 Kemiska analyser..... 16
3.4 Statistisk analys..... 17
4. Resultat..... 17
4.1 Tryckhållfasthetsanalys..... 18
4.1.1 Tryckhållfasthetsanalys vid 7 dygn..... 18
4.1.2 Tryckhållfasthetsanalys vid 28 dygn..... 20
4.2 Kemiska analyser..... 21
4.2.1 EDX..... 21
4.2.2 SEM..... 22
5. Diskussion..... 25
5.1 Tryckhållfasthetsanalys..... 25
5.2 Kemiska analyser..... 26
5.2.1 EDX..... 27
5.2.2 SEM..... 30
5.3 Musselskals fördelaktighet och framtida studier..... 32
5.4 Felkällor..... 33
6. Slutsatser..... 34

7. Referenser.....
Bilaga A – SEM-bilder..... i
Bilaga B – EDX-resultat..... v
Bilaga C – Alternativ tabell..... viii
Bilaga D – MatLab-kod..... ix

Förkortningar

Förkortningar skrivs med *kursiv text* i rapporten, och finns beskrivna i tabellen nedan. Grundämnen anses som etablerade benämningar och kommer inte att kursiveras.

	Förkortning
Energy Despersive X-ray Analysis	*EDX*
Ordinary Portland Cement	*OPC*
Scanning Electron Microscope	*SEM*
X-ray Fluorescence Analysis	*XRF*

Kemiskt namn	**Kemisk formel**	**Cementbenämning**
Aluminiumoxid	Al_2O_3	*A*
Dikalciumsilikat	$2CaO{\cdot}SiO_2$	C_2S
Järn (III)oxid	Fe_2O_3	*F*
Kalciumaluminiumferrat	$2CaO{\cdot}xAl_2O_3{\cdot}(1\text{-}x)Fe_2O_3$	$C_2(A, F)$
Kalciumhydroxid	$Ca(OH)_2$	
Kalciumkarbonat	$CaCO_3$	
Kalciumoxid	CaO	*C*
Kalciumsulfat	$CaSO_4$	
Kiseldioxid	SiO_2	*S*
Koldioxid	CO_2	
Svaveltrioxid	SO_3	$\bar{S}$
Trikalciumaluminat	$3CaO{\cdot}Al_2O_3$	C_3A
Trikalciumsilikat	$3CaO{\cdot}\ SiO_2$	C_3S

1. Inledning

Betong är ett av de material som används i störst kvantitet i dagens samhälle. Materialet är en hörnsten när det kommer till konstruktioner inom byggbranschen vad gäller både privat- och kontraktsarbete. Betongens många användningsområden gör produkten till den moderna infrastrukturens grundpelare. Betong är dock inte ett modernt material utan har en lång historia som sträcker sig från det första århundradet före Kristus till idag. Stora äldre projekt som utnyttjade betong går fortfarande att se idag såsom Vestas tempel i Tivoli som byggdes under de tidigaste skedena av betongens historia (1). Ytterligare ett exempel på betongkonstruktioner är Pantheon i Rom med en imponerande kupol med 43 meter i diameter helt gjord av betong som byggdes 118–128 efter Kristus. Dessa byggnader är några av få som har stått emot tidens tand tack vare betong och murbruk (1, 2).

Tidiga varianter av murbruk, som senare utvecklades till betong, var en blandning av kalk, sand och vatten. Detta material användes främst för att förstärka tegelstenskonstruktioner innan romarna började använda sig av ”pozzolana” under början av 200-talet före Kristus (1). Pozzolana är en typ av cement som förekom som slagg på Vesuvius där det bröts för att sedan malas till pulver. Pulvret användes tillsammans med kalk, vatten och sand för att producera ett mycket starkare murbruk då slaggpulvret reagerar med kalken för att bilda cement (3). Det resulterande murbruket var så billigt och lätthanterligt att det ersatte tegelstenens centrala roll som byggmaterial. Det var under denna tid som den första ”sanna” betongen blandades bestående av pozzolanapulver, kalk, sand, vatten, sten och tegelkross (1). Betongen skiljde sig från murbruk genom inblandning av grövre ballastmaterial som grus och tegelkross som gav högre stadga i jämförelse med sand, detta gäller generellt även moderna blandningar. Kunskapen runt betong föll sedan i glömska vid romarrikets fall och återupptäcktes runt 1400-talet (2).

Efter återupptäckten började kalkcementen att användas igen fram till runt 1800-talet och den industriella revolutionen då mängder av nya sorters cement tillverkades. Ur denna period kom Ordinary Portland Cement eller *OPC* som uppfanns av Joseph Aspdin som tog patent på dess produktionsprocess 1824 (4). *OPC* producerades genom att bränna specifika mängder av kalksten och lera för att få ett grått pulver. När detta pulver sedan blandades med vatten så bildades ett stabilt och tåligt bruk genom hydratiseringsreaktioner mellan vattnet och beståndsdelarna i *OPC* (4, 5). *OPC* blev efter dess upptäckt vida använd som byggmaterial i större delar av Europa och Nordamerika och producerades i stor skala. Resultatet av detta är att en modern infrastruktur växte fram. Under 1900-talet expanderade tillverkningen av *OPC* ytterligare och spreds över hela världen. I dagens samhälle är *OPC* ett av de viktigaste och mest producerade materialen.

Cement- och betongbehoven har vuxit stadigt under det senaste århundradet vilket har resulterat i att cementtillverkningen har ökat. Konsekvenserna av detta har varit att större mängder råmaterial behövs och att de naturliga resurserna minskar (5). Resultatet av den sinande tillgången av råmaterial har lett till forskning om potentiella ersättningsmaterial, exempelvis musselskal, som inte har någon vidare användning efter deponering. Fortsättningsvis så bidrar även den storskaliga produktionen av cement till den globala uppvärmningen genom att enorma mängder av växthusgaser släpps ut. Framför allt släpps koldioxid, CO_2, ut från kalcinering av kalksten och ytterligare produktionssteg.

1.1 Vanlig produktion av cement

Produktion av cement kan delas in i tre olika steg: 1) utvinning och förbehandling av råmaterial 2) bränning och 3) malning.

Första steget är utvinning och förbehandling av råmaterial. De råmaterial som används är vanligtvis kalksten, lera, skiffer och slagg (6). Det viktigaste ämnet är kalciumkarbonat, $CaCO_3$, som sedan omvandlas till kalciumoxid, CaO vid bränning. Andra oxider som kiseldioxid, SiO_2, aluminiumoxid, Al_2O_3, och järnoxid, Fe_2O_3, är även viktiga ämnen. Förhållandet mellan råmaterialen beror på dess kompositioner. Proportionerna av ämnena i blandningen av råmaterial beror på vilken typ av cement som ska tillverkas och bestäms utifrån standarder. Vanligtvis blandas det så att den slutgiltiga produkten har en blandning med ca 65 vikt% CaO, 22 vikt% SiO_2, 6 vikt% Al_2O_3 och 3 vikt% Fe_2O_3 (7). Råmaterialet blandas antingen som ett pulver eller som en uppslamning, den tidigare av dessa kräver mindre energi och är därför vanligare.

Andra steget, bränningen, är den process där råmaterialet omvandlas till cementklinker. Denna process kan delas in i tre delar: torkning och förvärmning, kalcinering och sist sintring (6). Torkning- och förvärmningssteget sker från 20–90°C. Syftet med torknings- och förvärmningssteget är att avlägsna vatten och påbörja kalcineringsprocessen. Kalcinering sker vid 600–900°C. I kalcineringssteget reagerar $CaCO_3$ och bildar CaO och CO_2. I sintringssteget, som sker vid 1200–1400°C, reagerar CaO med de övriga oxiderna för att bilda det slutgiltiga klinkermaterialet. Klinkermaterialet kommer ut som små hårda kulor. Bildandet av klinkermaterialet i bränningen förbrukar över 90% av den totala energin som går åt för hela produktionen (8).

I det tredje steget, malningen, mals sedan klinkermaterialet ner till ett fint pulver. Ofta blandas olika tillsatser med i malningssteget för att ge den färdiga cementen olika egenskaper. I *OPC* tillsätts ca 5 vikt% gips. Byggcement Skövde, som används i denna studie, består av samma klinkermaterial som *OPC*. Vidare i rapporten kommer Byggcement Skövde benämnas byggcement. Proportionerna i byggcement är ca 80–94 vikt% klinkermaterial 6–20 vikt% kalksten och 0–5 vikt% gips. Egenskaper, så som tryckhållfasthet och olika jonhalter, som cementtypen ska uppfylla bestäms av standarden. Till exempel ska byggcement uppfylla de riktvärden som ges i standard SS-EN 197-1 (9). Här anges ett acceptabelt intervall för tryckhållfastheten efter 28 dygns härdning till mellan 42,5 och 62,5 MP, med ett riktvärde på 55 MPa.

1.2 Samhälle och Etik

Att studera blåmusselskalens potential att agera som ett substitut för cement är idag aktuellt eftersom cementindustrin bidrar till cirka 8% av de globala koldioxidutsläppen (10). Det är därmed lämpligt att undersöka hur cementindustrins miljömässiga påverkan kan reduceras. Genom att introducera musselskalen skulle dock modifieringar inom cementindustrin krävas. Exempelvis att kalksten inte skulle behöva brytas i samma utsträckning eller att bränningsprocessen av musslor inte är likvärdig cementens bränningsförlopp. Detta eftersom cement framställs vid en temperatur mellan 1200-1400 °C (6). Musselskalen kalcineras däremot vid en temperatur omkring 800 °C och inga efterbehandlingar behövs. Detta kommer medföra att extra steg behövs i processen. Å andra sidan kommer en energivinst göras tack vare att musselskalen värmebehandlas vid ett lägre gradtal. Dessutom verkar musselskalen som ett substitut vilket gör att en mindre mängd cement kommer efterfrågas. Dock bör det vid byggnationer tas i åtanke att en förändring av brukets egenskaper kan inträffa vid utnyttjande av musselskal som cementsubstitut.

En annan förtjänst mot miljön kan även göras eftersom dessa blåmusselskal idag inte har några befintliga användningsområden utan betraktas framför allt som ett avfall. Om detta avfall visar sig

vara lämpligt som ett substitut kan skalen introduceras i ett cirkulärt kretslopp där resurserna utnyttjas mer effektivt. Av den anledningen är just musselskal ett aktuellt material att undersöka på grund av sina enstaka appliceringar i samhället som leder till en låg konkurrens gällande skalen. På grund av att blåmusselskalen framför allt uppfattas som ett avfall ligger det ofta och tar upp oönskad yta vid hamnar och stränder samt bidrar till en ovälkommen odör (11, 12) . Att materialet ackumuleras som avfall kan motverkas genom att ge det ett användningsområde inom cementindustrin. Resultatet av detta skulle vara mindre avfall vilket gynnar avfallsindustrin.

1.3 Tidigare studier

Studier har redan genomförts inom området. På grund av ovan nämnda miljöpåverkan orsakad av cementindustrin finns ett stort mervärde i att finna mer hållbara alternativ. Olika typer av musslor har studerats, både som ersättning till cement och som ballastmaterial i bruket (13). Gemensamt för studierna är att procentsatsen utbytt cement varit förhållandevis låg. Som mest har halten musselskal varit 50 % (14) men majoriteten har legat på upp till 20 % (15, 16). De analyser som gjorts har varierat något, men samtliga har gjort tryck- och brytpunktstester på specierna. De specier med lägre andel ersatt cement, ca 5 %, har uppvisat bättre resultat än vid högre procentsatser (16). Tidigare studier har fastställt att musselskalen har en hög koncentration av $CaCO_3$ i två olika kristallina former, kalcit och aragonit, som binds samman av proteiner (17). Dock har dessa studier inte fokuserat på dess inverkan i cement vilket gör att skalens påverkan på cementkemin, och därmed cementens hållfasthet, inte har undersökts. Samtidigt som detta kandidatarbete utförs, görs ett parallellt kandidatarbete där miljöaspekter och tillämpning i cementindustrin belyses.

1.4 Syfte

Syftet med arbetet är att undersöka den kemiska kompositionen i skalen från blåmusslan ”Mytilus edulis” och dess potential som substitut för byggcement i murbruk. De procentsatser som undersöks som substitut är 0, 5, 15, 30 och 50 vikt% för bränt musselskal samt 5 vikt% för obränt musselskal. Materialegenskaperna hos de resulterande murbruken jämförs med en standard samt att kopplingar dras till de kemiska egenskaperna.

1.5 Frågeställning

Murbruk och betong används i en stor utsträckning och har många användningsområden och det är därmed vitalt att minska materialens miljömässiga påverkan. Finns det något sätt att göra detta på? Kan cement bytas ut mot ett annat material utan att hållfastheten i murbruket förändras? Det är nämligen detta som har studerats i detta projekt genom att undersöka om blåmusselskal kan användas som ett substitut för cement. Musselskal har studerats eftersom de är ett mer fördelaktigt val ur en miljömässig synvinkel i jämförelse med cement. Därmed har följande frågor besvarats genom denna rapport: Är det möjligt att utnyttja blåmusselskal som ett substitut för cement? Har musselskalen de rätta kemiska egenskaperna för att fungera som ett bindemedel i murbruk på samma sätt som cement?

1.6 Avgränsningar

I denna rapport kommer inte någon väsentlig vikt att ligga på musselskalens tillgänglighet eller skalens miljömässiga påverkan utan kommer endast beröras ytligt. Dessa aspekter adresseras i ett annat kandidatarbete som utförs parallellt. Betoningen i denna rapport ligger istället på att undersöka musselskalens kemiska egenskaper och utifrån dessa bedöma hur väl materialet är anpassat till att agera som substitut för cement. Om det är ekonomiskt försvarbart att använda musselskalen eller hur väl materialet kan appliceras i ett storskaligt perspektiv kommer inte heller att utgöra en central del av projektet.

För att bestämma musselskalens sammansättning kommer undersökningar inte utföras på molekylärnivå utan på elementärnivå. Detta val gjordes då analyserna blir mindre komplicerade och avläsningen av ingående komponenter blir mer överskådlig. Analysmetoden blir anpassad till den utrustning som finns tillgänglig på Chalmers tekniska högskola. Den metod som valts för att analysera sammansättningen av blåmusselskalen är Energy Dispersive X-ray Analysis, *EDX*. Denna metod är lämplig för att bestämma förekomsten av kalcium, Ca, kisel, Si, aluminium, Al, järn, Fe, kol, C, syre, O, och svavel, S, vilka har en avgörande roll i cementkemin (18). Det är även önskvärt att analysera bulkmaterialet av blåmusselskalen eftersom kompositionen i stort vill analyseras för att få ett helhetsintryck. Av den anledningen valdes *EDX* framför andra analysmetoder. X-ray Fluorescence Analysis, *XRF*, är även en lämplig metod som kan detektera aktuella joner (19). Den valdes däremot bort på grund av brist på tillgänglighet inom projektets tidsram.

Eftersom projektet ska centreras kring musselskalens sammansättning är det fördelaktigt att utföra studier på elementärnivå istället för på kristallnivå eller i större skala och dessa alternativ har därmed uteslutits. För att genomföra undersökningar på partikelnivå har metoden Scanning Electron Microscopy, *SEM*, ansetts som mest lämplig då analyser kan utföras på mikrometernivå (20). Denna upplösning gör det möjligt att studera murbrukets morfologi. Om interaktionen mellan musselskals- och cementpartiklarna kan studeras fås en större förståelse om hur interaktioner ter sig i bruket. Paralleller kan på så sätt dras till sammansättningen av både byggcement och musselskalen. Fördelen med *SEM* är att resultatet av partiklarnas interaktion också kan gestaltas genom en bild som underlättar tolkningen (21).

Under studiens gång kommer inte flera olika sorters cement användas som referens för att skildra musselskalens förmåga att verka som ett substitut för cement. Undersökningen hade då blivit mer nyanserad men laborationsarbetet hade blivit mycket mer omfattande vilket inte är möjligt inom tidsramarna för detta projekt. Byggcement har utsetts som den mest lämpliga referensen på grund av att denna cement utnyttjas i stor utsträckning och är lättillgänglig. Det finns även en uppsjö av standardiserade tester för att undersöka murbrukets egenskaper, exempelvis porositets-, permeabilitets- och tryckhållfasthetsbestämningar. Bland dessa har tryckhållfasthet ansetts som mest relevant eftersom det är en av de mest vitala egenskaperna för murbruket (21). Tryckhållfasthetstesterna är att föredra på grund av att utrustning för dessa tester finns till hands i tillgängligt labb. Emellertid är utrustningen begränsad till att endast kunna bestämma tryckhållfastheten hos prover som motstår ett tryck som är lika stort eller högre än 20 MPa.

2. Teori

Cement är en komplex sammansättning av substanser där en mängd olika ämnen ingår. Därmed är kemin för cement invecklad där flera reaktioner äger rum samtidigt eller successivt efter varandra när

vatten adderas. Det som framför allt händer vid addition av vatten är att olika hydrater bildas som reaktionsprodukter. Dessa produkter ger sedan betongen eller murbruket sina specifika egenskaper. På grund av komplexiteten är inte alla mekanis

mer fullt förstådda och många sammanhang är baserade på experimentella data. Nedan följer grundläggande teori inom cementkemi samt analysinstrument och den statistiska metod som använts.

2.1 Cementkemi

De substanser som är av störst vikt inom just ämnesområdet cementkemi är trikalciumsilikat, C_3S, dikalciumsilikat, C_2S, trikalciumaluminat, C_3A, och kalciumaluminiumferrat, $C_2(A,F)$ (22). De är vitala för murbrukets egenskaper under och efter härdning. Dessa ämnen är också inkluderade i de olika hydratiseringsreaktionerna som äger rum.

Källan till det Ca som används i cement kommer från kalksten som bryts genom sprängningar eller mekanisk separation (23). Där förekommer Ca i form av kalciumkarbonat, $CaCO_3$, i en hög koncentration upp mot 53 vikt%, som är praktiskt taget olösligt i vatten. För cementproduktion krossas $CaCO_3$ och kalcineras i bränningssteget till CaO enligt reaktion 1:

$$CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO \tag{1}$$

Som beskrivs i ”Lea’s chemistry of Cement and Concrete” bränns samtidigt lera, som innehåller SiO_2 och andra metalloxider, och bildar komplex med CaO där följande fyra reaktioner, 2-5, är vanligast och mest betydande för cementproduktion (22).Som beskrivs i ”Lea’s chemistry of Cement and Concrete” bränns samtidigt lera, som innehåller SiO_2 och andra metalloxider, och bildar komplex med CaO där följande fyra reaktioner, 2-5, är vanligast och mest betydande för cementproduktion (22):

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \tag{2}$$

$$3CaO + SiO_2 \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2 \tag{3}$$

$$3CaO + Al_2O_3 \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \tag{4}$$

$$2CaO + xAl_2O_3 + (1-x)Fe_2O_2 \rightarrow 2CaO \cdot xAl_2O_3 \cdot (1-x)Fe_2O_3 \tag{5}$$

Där $2CaO{\cdot}SiO_2$ är C_2S, $3CaO{\cdot}SiO_2$ är C_3S, $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ är C_3A och $2CaO{\cdot}xAl_2O_3{\cdot}(1\text{-}x)Fe_2O_3$ är $C_2(A,F)$ (22). Den sista reaktionen är en generalisering på grund av att förhållandet mellan CaO, Al_2O_3 och Fe_2O_3 varierar. För enkelhetens skull noteras förhållandet med x. Värdet som x antar ligger mellan 0,48 och 0,7, och komplexet benämns $C_2(A, F)$.

Enligt “Lea’s Chemistry of Cement and Concrete” är det mest förkommande ämnet i cement C_3S (22). På så sätt blir det som mest vitalt att studera denna substans kemiska egenskaper eftersom dessa i hög grad kommer påverka murbrukets karaktär. Den form av C_3S som existerar i bindemedlet byggcement kallas alit. Alit är en förorenad form av C_3S där andra främmande joner ingår i den kristallina fasen för ämnet. Vid tillsats av vatten kommer den kristallina fasen brytas upp och C_3S-hydrater kommer bildas parallellt med kalciumhydroxid, $Ca(OH)_2$. Hydratiseringsreaktionen av C_3S menar Hewlett och Liska sker enligt reaktion 6 (22):

$$3CaO \cdot SiO_2 + (3 + m - n)H_2O \rightarrow nCaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O + (3-n)Ca(OH)_2 \tag{6}$$

Reaktionsprodukterna bildar sedan en så kallad C-S-H-fas (22). Denna fas består sedan av flera slags hydrater som kan variera mycket i sammansättning. Gemensamt för föreningarna är att de innehåller CaO, SiO_2 och H_2O.

Vid bildning av C-S-H-fasen sker inte endast en hydratisering utan även en polymerisation som kan skapa olika kristallstrukturer i betongen eller murbruket (22). Dessa två strukturer kallas C-S-H(I) eller C-S-H(II) och har en gellikande struktur som är semikristallin. Att polymererna är semikristallina innebär att de polymera strukturerna innehåller både amorfa, oordnade, och kristallina, ordnade, områden (24).

Förekomst av $CaCO_3$ ger enligt Hewlett och Liska upphov till att morfologin för bildade hydrater blir mindre fiberaktig och istället mer kompakt (22). Det beror på att partiklarna lägger sig mellan den grövre ballasten och orsakar en fillereffekt. Den mer sammanfogade strukturen resulterar i att porositeten minskar som leder till en ökad hållfasthet. Hydratiseringsförloppet för C_3S kommer även påskyndas vid närvaro av $CaCO_3$, framför allt det initiala förloppet. $CaCO_3$ är även en förening som i princip är olöslig i vatten (25).

Enligt ”Lea’s Chemistry of Cement and Concrete” är $Ca(OH)_2$ en produkt som också bildas när C_3S hydratiseras (22). I murbruk kommer $Ca(OH)_2$ antingen fällas ut som kristaller i större flak eller fungera som ett stabiliserande medium i porerna som bildas i C-S-H-fasen. Då denna kalciumförening placerar sig i hålrummen i C-S-H-fasen blir bruket hårdare och mer motståndskraftig eftersom porositeten minskar. När kristallerna av $Ca(OH)_2$, även kallade portlandit, bildar större flak har de istället inga betydande egenskaper som bidrar till hållfastheten i betong och murbruk (26). Däremot kan $Ca(OH)_2$ öka livslängden på betongen eller murbruket på grund av att materialet blir mer resistent mot kemiska rektioner som exempelvis sulfatattacker och karbonisering (22). Även fritt CaO som inte har bildat komplex med Si reagerar med vatten enligt reaktion 7 nedan, för att bilda $Ca(OH)_2$:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \tag{7}$$

Ett annat ämne som finns i cement enligt Hewlett och Liska och som även hydratiseras vid tillsats av vatten är C_2S (22). Dock är det en modifiering av föreningen som finns i cement som benämns βC_2S. βC_2S innehåller främmande joner som inkorporeras i dess kristallstruktur och denna förening kallas belit.

βC_2S är vanligtvis inte lika reaktivt som C_3S och hydratiseras alltså inte med likvärdig hastighet (27). Stadga från βC_2S blir påtaglig efter någon vecka i jämförelse med C_3S som i majoritet hydratiseras inom 24 timmar (27, 28). Trots att reaktiviteten ofta skiljer sig åt för βC_2S och C_3S , som tidigare nämnts, sker hydratiseringen på liknande sätt för βC_2S och samma slags kristallstrukturer C-S-H(I) eller C-S-H(II) bildas (22).

C_3S och βC_2S bidrar alltså båda till bildningen av C-S-H-fasen (28). Den gelliknande strukturen är framför allt den fas som fungerar som ett bindande medel i det hydratiserade systemet. Därmed kommer halterna av C_3S och βC_2S bidra mycket till cementens egenskaper som bindemedel (27). Då C_3S samexisterar med βC_2S kan även hydratiseringen av βC_2S påskyndas när båda dessa substanser närvarar samtidigt. Dock existerar ingen fundamental förklaring till varför detta fenomen inträffar på grund av cementkemins komplexa natur (22).

Enligt ”Lea’s Chemistry of Cement and Concrete” är C_3A också en förening i cement som vid hydratisering bidrar till murbrukets initiala hållfasthet (22). Denna förening närvarar i olika strukturer i cementen. Strukturerna förekommer inte i ren form utan har olika sorters främmande joner som ingår i systemet. Trots att ämnet kan närvara i varierande utformning kommer det ändå hydratiseras på likvärdigt sätt, dock kan reaktiviteten skifta. Vid tillsättning av vatten kommer direkt en hydratiseringsreaktion inledas som inkluderar C_3A. Om gips, $CaSO_4$, närvarar vid hydratiseringsreaktionen resulterar det i att den huvudsakliga reaktionsprodukten ettringit bildas, som har en nålliknande kristallin struktur. Som beskrivs av Hewlett och Liska kommer gipset även medföra att reaktionshastigheten för C_3A minskar vilket är fördelaktigt. Anledningen till detta är att den initiala hydratiseringshastigheten är hög samt att en relativt stor mängd värme avges och vill därmed

begränsas. Den tidiga hydratiseringen leder till ökad initial hållfasthet men samtidigt minskar tidsramen för bearbetning (29).

$C_2(A,F)$ är en annan förening som enligt ”Lea’s Chemistry of Cement and Concrete” existerar i byggcement och påverkar murbrukets egenskaper (22). Då $C_2(A, F)$ hydratiseras på egen hand är hydratiseringshastigheten hög och föreningen är generellt mer reaktiv än C_3A. Reaktionshastigheten kan dock variera mellan olika strukturer och bestäms framför allt av förhållandet mellan Al och Fe. Precis som för C_3A kommer förekommande av $CaCO_3$ och gips att sakta ner reaktionens hastighet. Hydratiseringen som omedelbart initieras resulterar i att murbruket blir hårdare och svårare att hantera. De bildade hydraterna bidrar inte till en högre hållfasthet vilket gör att för höga halter av C_3A och $C_2(A, F)$ vill undvikas. Den primära anledningen till att $C_2(A, F)$ existerar i cement är att förekomsten av Fe_2O_3 sänker temperaturen när klinkermaterialet skapas.

Förutom att förekomsten av alla dessa ämnen är viktig, är även partikelstorleken betydande för hur hållfastheten blir (6). Ju mindre partikelstorleken är desto högre är yta-volymförhållandet och därmed blir mer yta tillgängligt för reaktion med vatten och därmed går hydratiseringen fortare. Ungefär 85–95% av cementpartiklarna är under 45 µm.

Utöver partikelstorleken och cementens sammansättning anser Meyer att även förhållandet mellan vatten och byggcement är betydande för murbruket eller betongens egenskaper (21). Detta eftersom det finns ett minimum av vatten som krävs för att uppnå fullständig hydratisering. Om mängden vatten sedan avviker från den som medför fullkomlig hydratisering kommer murbrukets egenskaper att påverkas. Om för mycket vätska tillsätts kommer följden bli att ytterligare porer bildas som ger upphov till minskad hållfasthet. Porerna medför ökad porositet som gör betongen eller murbruket mer instabilt. En för liten andel vatten däremot resultera i att bruket blir mer svårhanterlig, alltså besvärligare att forma och bearbeta. Av tidigare nämnda anledningar brukar förhållandet mellan vatten och cement ligga mellan 0,4 och 0,6 för betong.

2.2 Analysinstrument

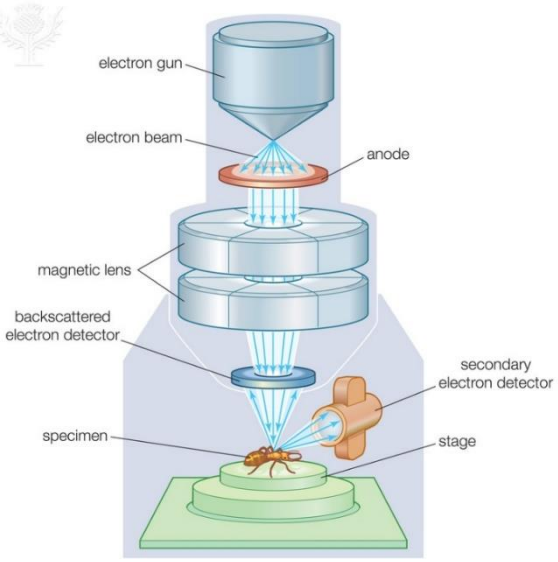
Hållfastheten hos härdade specier kan analyseras med flera olika metoder. I denna rapport studeras endast tryckhållfastheten. Ett trycktest mäter hur mycket belastning materialet klarar av, räknat per ytenhet. Testet utförs med en hydraulisk tryckpress som lägger ett jämnt tryck på provet tills det spricker. Mätdata registreras i en graf i enheten kN. Tryckhållfasthetstest utförs enligt standard SS-EN 196 (30)

Scanning Electron Microscopy, *SEM*, är ett analysinstrument som används för att få information om topografi och struktur av föremål (31). En vanlig *SEM*-utrustning består av tre huvuddelar, den första är en elektronpistol där elektronstrålen skapas (32). Den andra delen är en elektronkolumn där elektronstrålen kontrolleras. Den tredje huvuddelen är provkammaren där elektronerna interagerar med provet och där signaler från interaktionerna detekteras. En schematisk bild av *SEM* kan ses i figur 1.

Positionen på elektronstrålen kan styras med avsökningsspolar som gör att hela provets yta skannas med elektronstrålen (33). När strålen skannar över provets yta samlas information in om området genom signaler. Dessa signaler detekteras av detektorer som omvandlar dem till användbar information. På datorn visas sedan bilder på det skannade området som ger information om provets topografi och komposition. Vilken upplösning som erhålls i *SEM* beror på olika inställningar men vanligtvis kan *SEM* uppnå en upplösning ner mot 1–20 nm.

Energy Dispersive X-Ray Analysis, *EDX*, används för att bestämma den atomära sammansättningen i ett prov. EDX är oftast sammanlänkat med *SEM* och utförs med samma analysinstrument (34). En stråle av laddade partiklar, antingen protoner eller elektroner, riktas mot provytan. Strålen gör att en

elektron skjuts iväg från ett inre elektronskal, vilket resulterar i ett så kallat elektronhål (35). En elektron från ett skal med högre energi (ett yttre skal) kommer fylla elektronhålet. Då elektronen flyttas från en högre energinivå till en lägre kommer den resulterande energidifferensen emitteras i form av en röntgenstråle. Strålen analyseras i en detektor (Energy Dispersive Detector) och de grundämnen som finns i provet identifieras automatiskt (36). *EDX* kan analysera ned till ett djup på omkring 2 µm i provet (37). Resultatet är semikvantitativt, och ger endast en fingervisning om provets sammansättning.



Figur 1. Schematisk bild av EDX/SEM (38), Creative Commons BY-NC

2.3 Statistisk jämförelse med tvåprovs t-test

För att statistiskt jämföra behandlingar kan t-test användas. t-test används för att jämföra behandlingar, exempelvis olika murbruksblandningar, parvis (39). Nollhypotesen för ett t-test är ett antagande att väntevärdena för två prover som jämförs är lika. Alternativhypotesen är att väntevärdena är olika. För statistiska jämförelser används en teststatistika som jämförs med ett observerat värde av teststatistikan. Teststatistikan, t(α, df) tas från en tabell och bestäms utifrån den valda signifikansnivån, α, samt frihetsgraderna, df, för jämförelsen. Samtliga värden för teststatistikan togs ur i Montgomery Design and analysis of experiments(39). Vanligtvis används en signifikansnivå på α=0,05. Det observerade värdet räknas ut utifrån de behandlingar som ska jämföras. I ett jämförande t-test där variansen för behandlingarna antas vara lika beräknas det observerade värdet, t_0, för teststatistikan enligt följande ekvation 8:

$$t_0 = \frac{\overline{x_1} - \overline{x_2}}{s_p \sqrt{(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2})}} \tag{8}$$

där $\overline{x_1}$ och $\overline{x_2}$ är medelvärdena för de två behandlingarna, s_p är den poolade standardavvikelsen för behandlingarna och n_1 samt n_2 är antalet observationer för varje behandling. Om absolutbeloppet för t_0 är större än t(α, df) så förkastas nollhypotesen och den alternativa hypotesen antas gälla (39). Det vill säga att behandlingarna inte är lika med den valda signifikansnivån. Den poolade standardavvikelsen beräknas med ekvation 9:

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1 + (n_2-1)s_2}{(n_1+n_2-2)}} \tag{9}$$

där s_1 och s_2 är standardavvikelserna för respektive behandling. Denna standardavvikelse beräknas med ekvation 10 (3):

$$s_i = \sqrt{\sum_1^{n_i} \frac{(x_i - \bar{x}_i)^2}{(n_i - 1)}} \tag{10}$$

där *i* är behandlingen, antingen 1 eller 2. Antalet frihetsgrader, df, beräknas med enligt ekvation 11:

$$df = (n_1 + n_2 - 2) \tag{11}$$

3. Metod

Inledningsvis gjordes en inläsning inom aktuella områden för att bygga upp bakgrund och teori. Inläsningen gjordes även för att kunna skapa hypoteser och dra välgrundade slutsatser. Denna procedur pågick även löpande under projektets gång för att hela tiden öka förståelsen och för att i största möjliga mån kunna besvara aktuell frågeställning. En del av arbetet gick även åt till att jämföra andra studiers resultat med erhållna experimentella data för att jämföra trovärdigheten.

Vid inläsning utnyttjades olika databaser och förlag för att finna relevant information. De källor som användes i projektet var exempelvis ScienceDirect, Springer Link, Elsevier, Svenska institutet för standarder och McGraw-Hill. När dessa källor utnyttjades har sökord som till exempel "mineralogi *Mytilus edulis*", "binder in concrete", "seashells cement" och "cementprovning" använts. Vid sökning av artiklar i till exempel databasen ScienceDirect med sökord "seashells cement" har sökträffarna (40), (16) och (41) givits. Böcker som använts presenteras i avsnittet referenser. Utifrån denna metod har sedan relevanta artiklar valts ut genom granskning och därefter använts som källor till arbetet i detta projekt.

3.1 Gjutning av prismor

Procedur för tillverkning av prismor, provkroppar, följer nedan. Prismor göts där en viss vikt% av byggcement ersatts med musselskal. De aktuella procentsatserna är 5, 15, 30 samt 50 vikt% bränt musselskalspulver. Utöver dessa göts även en uppsättning prismor med 5 vikt% obränt musselskal, för att undersök huruvida bränningen gav någon positiv effekt på tryckhållfastheten. Prismor av byggcement agerar som referens. Fortsättningsvis benämns dessa som byggcement, 5% obränt och likande gäller för resterande blandningar med bränt musselskal. Prismor innehållande obränt musselskal markerades med 5%E vid genomförandet och MatLab-kodning.

3.1.1 Förberedelse av musselskal

Blåmusselskal tvättades genom vattenbad och en snabb skrubbning utfördes för att ta bort potentiellt organiskt material. Skrubbningen genomfördes med hjälp av stålborstar i en uppsättning enligt figur 2. Tvättade skal krossades sedan grovt initialt och fördes in i en ugn på 105°C för att torkas i minst 3 timmar.

Figur 2. Tvättning av musselskal.

3.1.2 Malning av musselskal

Efter att blåmusselskalen torkats och avlägsnats från ugnen placerades det grovt krossade skalen i en stenkross, till vänster i figur 3, för att uppnå en mindre partikelstorlek. Under denna malningsprocess erhölls en storlek på partiklarna som var väldigt varierande och där kornen fortfarande hade en relativt stor partikelstorlek. För projektets ändamål behövdes en partikelstorlek mindre än 0,8–0,5 mm. Därmed krävdes ytterligare en malning genom en kvarn, till höger i figur 3, som krossade pulvret genom vibration av två rörliga delar.

Figur 3. Till vänster: Stenkross för grovmalning av musselskal. Till höger: Kvarn för finmalning av musselskal

Efter den andra malningen gavs ett finfördelat pulver som sedan siktades genom en sil med mesh 0,5 mm. Pulvret som passerade silen blev det slutgiltiga materialet som skulle agera som substitut för cement medan de större partiklarna som inte passerade silen maldes ytterligare en gång. Det färdigmalda pulvret förvarades sedan i plastlådor för att eliminera exponering av luftens fuktighet. I figur 4 visas siktningsupplägget med osiktat pulver till höger i röda behållare och siktat pulver i de vita till vänster.

Figur 4. Siktning av finmalda musselskal

3.1.3 Bränning av pulveriserat musselskal

Då önskad partikelstorlek uppnåtts genom malning och siktning behövde materialet sedan brännas vid omkring 800 °C i cirka 4 timmar. En extra timme krävdes för uppvärmning för att ugnen skulle nå den önskade temperaturen. Efter denna tid stängdes ugnen av och musselskalen lämnades däri för att svalna. Denna procedur upprepades i en dygnscykel där materialet placerades i ugnen under morgonen, brändes och lämnades för avsvalning under eftermiddag och natt. Under efterföljande dag tömdes ugnen på material och cykeln upprepades. Figur 5 visar muffelugnen som användes vid kalcinering av musselskalen.

Under själva bränningsförloppet placerades pulvret av musselskal i formar av glaserat keramiskt material. Pulvret ordnades som ett tunt lager, ungefär 8–10 mm, på formens botten. Anledningen till det tunna lagret var att bränningen av pulvret annars inte blev fullständigt.

Figur 5. Muffelugn för bränning av de malda musselskalen, (42) Creative Commons BY-SA

3.1.4 Beredning av prover

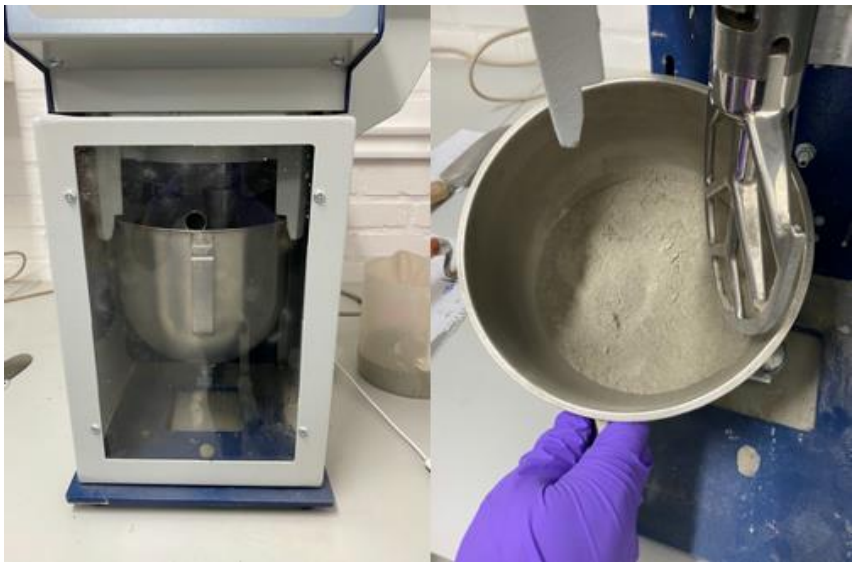
Beredningen av prover för de tänkta hållfasthetsanalyserna påbörjades efter bränningen av en del av musselskalspulvret. Bränningen och provberedningen pågick även parallellt. Beredningsprocessen följde standarden SS-EN 196–7. Alla blandningar tillreddes enligt tabell 1. Tabellen användes som utgångspunkt för att väga upp bränt eller obränt musselskal, ballast, vatten och byggcement. Sex prover preparerades utifrån varje procentsats.

Sand siktades till en storlek på ≤ 4mm genom en sil. Denna sand användes sedan som ballast i alla befintliga prismor som utformades under projektets gång.

Tabell 1. Mängden ballast, byggcement, bränt musselskal och vatten som krävdes vid beredning av prover.

	Byggcement [gram]	Bränt musselskal [gram]	Vatten [gram]	Ballast [gram]
Blandning 1: Byggcement	450	0	225	1350
Blandning 2: 5%	427,5	22,5	225	1350
Blandning 3: 15%	382,5	67,5	225	1350
Blandning 4: 30%	315	135	225	1350
Blandning 5: 50%	225	225	225	1350
Blandning 6: 5% obränt musselskal	427,5	22,5 (Obränt)	225	1350

Efter uppmätning enligt tabell 1 för den 5-procentiga blandningen placerades bränt musselskal och byggcementen i en bunke för att blandas initialt under 30 sekunder. En liten version av en cementblandare utnyttjades eftersom endast små satser av murbruk skulle tillredas. Cementblandaren visas i figur 6 till vänster. Då den initiala omrörningen var slutförd var pulvret av musselskal blandat med byggcementen, vilket går att se i figur 6 till höger.



Figur 6. Blandning av bränt musselskal och byggcement till höger och cementblandare till vänster.

Vatten tillsattes till pulvermixen och rördes om i 30 sekunder innan ballasten tillsattes under omröring, 30 sekunder med långsam omrörning och 30 sekunder med snabb omrörning. Därefter stannade cementblandaren i 1 minut och tid gavs för att skrapa bort murbruk från bunkens kanter. Slutligen

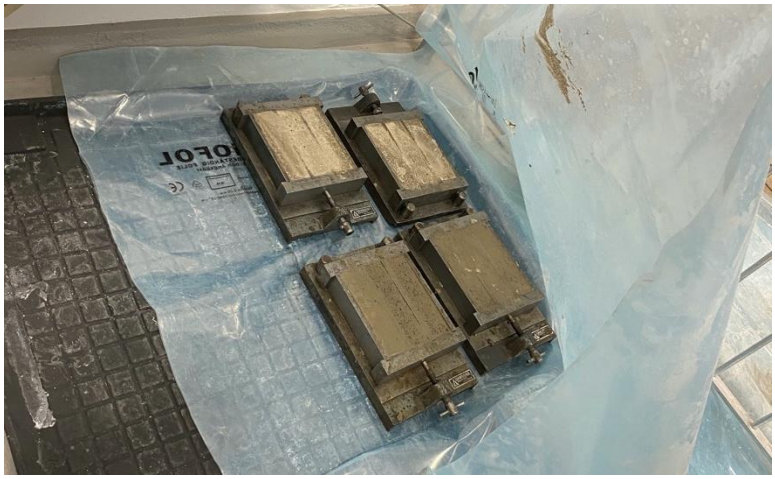
blandades murbruket i 1 minut med hög hastighet. Efter detta monterades bunken loss och den färdiga blandningen erhölls som går att urskilja i figur 7.

Figur 7. Färdigblandat murbruk innehållande 5% bränt musselskal.

Det färdigblandade murbruket placerades i formar för att gjuta prismor med måtten 4x4x16 cm, dessa är avbildade till vänster i figur 8. Formarna fylldes på i 3–4 omgångar och efter varje påfyllning skakades formen på ett skakbord som gjorde att blandningen fördelades jämnt och att luftbubblor eliminerades. Fyllda formar med 5% utbyte av byggcement i murbruket visas till höger i figur 8.

Figur 8. Innehållslösa formar till vänster och formar fyllda med murbruk till höger.

De fyllda formarna placerades sedan under ett plasthölje för förvaring och härdning under 1 dygn. I figur 9 visas en avbildning på denna förvaringsplats.



Figur 9. Initiala förvaringen för prismorna.

Samma procedur utfördes för resterande prover förutom när endast byggcement användes då ingen initial omblandning krävdes innan tillsättning av vatten. Två satser av varje blandning tillreddes vilket resulterade i 6 prismor vardera.

Efter den initiala förvaringen under 1 dygn under plasthöljet avlägsnades prismorna från sina formar. Dessa märktes sedan och placerades i ett vattenbad där 3 prover förvarades i 7 dygn och 3 prover förvarades 28 dygn. Prismorna efter den initiala förvaringen utan formar går att se i figur 10.

Figur 10. Gjutna prismor efter initial förvaring.

3.2 Tryckhållfasthetsanalyser

De härdade provernas böjhållfasthet mättes enligt standard ASTM C 293. Resultaten från böjtestet analyseras inte vidare då de inte ansågs relevanta för frågeställningen.

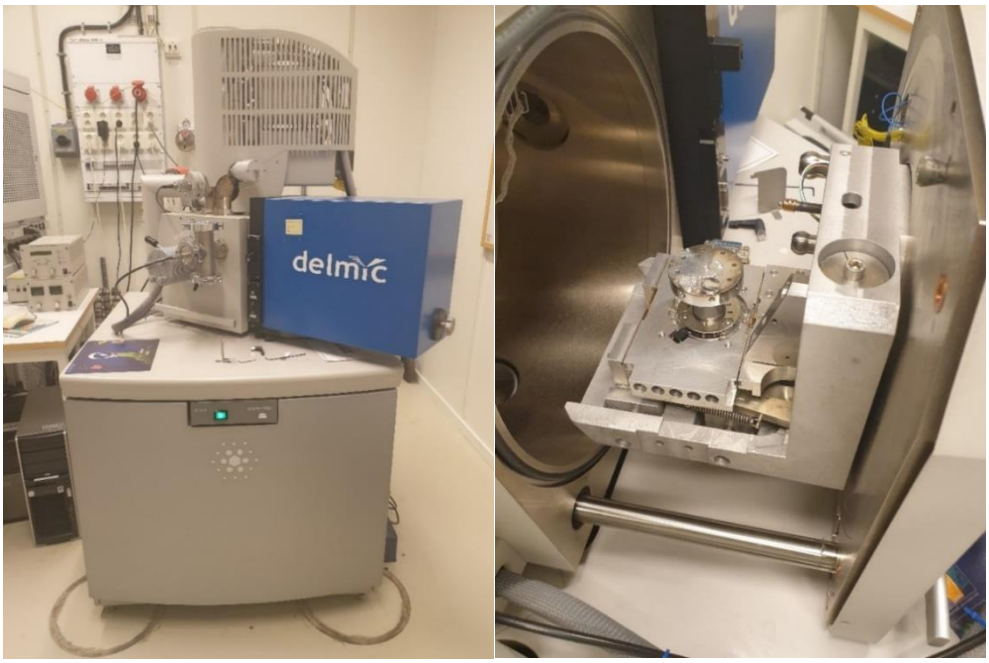
Provernas tryckhållfasthet mättes med en tryckpress av märket Toni Technik, modell 3MN pressen 2040 som visas i figur 11. Proverna med 30 och 50% bränt musselskal trycktestades ej, vilket förklaras vidare i resultatet. Då böjhållfasthetstestet delat samtliga prover i två delar genomfördes 6 provtryckningar per blandning, härdade i 7 respektive 28 dygn. Den resulterande datan registrerades i grafer med programmet Cube Compressor Test från Toni Technik. Värdena räknades om från kN till MPa.

Figur 11. Tryckpress från Toni Technik till vänster, till höger ett trycktestat prov

3.3 Kemiska analyser

De härdade proverna med byggcement, 5%, bränt respektive obränt, och 15% bränt musselskal analyserades med *SEM* samt *EDX*. Analysinstrumentet kan ses i figur 12. De prover som innehöll 30 respektive 50% musselskal analyserades ej, då dessa inte trycktestats. Pulvret av de bränt och obränt musselskalen samt pulvret av byggcement analyserades med samma metod. Proverna är härdade i 28 dygn, men analysen utfördes vid ett senare datum. Proverna var således äldre än 28 dygn. Endast ett prov av varje procentsats analyserades.

Små kvantiteter prov placerades i provkammaren, som visas i figur 12. På de härdade proverna analyserades brottytan av specien. En pump tryckreducerade tills dess att vakuum uppnåtts. Parametrar ställdes in till working distance (WD) 7,6–9,7 mm, med en accelerationsspänning (HV) på 20,0 kV och maxtryck upp till 0,99 torr. Därefter togs bilder med SEM vid 100, 200, 1000, 3000 och 5000 gångers förstoring. Med hjälp av programvaran Aztek utfördes EDX-analysen. Provet förstorades till lagom storlek. Därefter markerades en yta på provet. Ytan valdes för att undvika störningar från den kolbaserade klisterytan som provet var fäst på. En elektronstråle riktades mot den valda ytan och programvaran identifierade automatiskt jonerna som fanns i provet, vilket illustrerades i ett så kallat *EDX*-spektrum. Om provet, som i detta fall, kan anses vara inhomogent kommer analysdatan variera beroende på vilken yta som väljs. Därför gjordes 10–12 *EDX*-analyser i olika punkter för respektive prov. Resultatet redovisas i viktprocent.



Figur 12. Analysinstrumentet för *SEM* och *EDX* till vänster, med närbild på provkammaren till höger

3.4 Statistisk analys

Statistiska beräkningar för tryckhållfasthet utfördes i MatLab. För att jämföra och urskilja huruvida de olika blandningarna gav olika resultat gällande tryckhållfastheten så jämfördes de olika observationernas medelvärde för varje blandning med ett tvåsidigt t-test. I t-testet jämfördes 7-dygnsprover och 28-dygnsprover separat men i samma mönster. Jämförelserna som gjordes markerades som 1+2, 1+3, 1+4, 2+3, 2+4 och 3+4. De olika siffrorna representerar de olika blandningarna som: 1 = byggcement, 2 = 5%, 3 = 5% obränt och 4 = 15%. Fortsättningsvis beräknades de olika blandningarnas medelvärden utifrån samtliga observationer från trycktesterna. Följt av detta gjordes jämförelserna med tvåsidigt t-test enligt ekvationerna 8–10. Antalet frihetsgrader som användes vid jämförelserna varierade beroende på om avvikare togs med eller ej. Frihetsgraderna beräknades enligt ekvation 11. Samtliga mätpunkter matades in i MatLab som användes för att beräkna t_0. MatLab-koden är placerad i bilaga D. Alla jämförelser använde en signifikansnivå på α = 5%. Teststatistikor som använts är tagna från tabellen på sida 688 i Montgomery Design and analysis of experiments #¤%lägg till källa 39 här#¤%

Metoden som beskrivs ovan behandlar endast tryckhållfasthetstesterna. Separat metod används för behandling av *EDX*-data. Metoden för *EDX* utförs av en dator kopplad till *SEM* som tar 10–12 prover för varje undersökt prov. Datan som erhölls från *EDX*-analysen behandlades av datorn som adderar ihop alla mätvärden och tar ut ett medelvärde från dessa.

4. Resultat

Nedan presenteras resultaten från hållfasthetstester på de härdare proverna. Här visas även resultaten från *EDX*-analysen och *SEM*-bilder på de härdade proverna samt obränt musselskal, bränt musselskal och byggcement.

4.1 Tryckhållfasthetsanalys

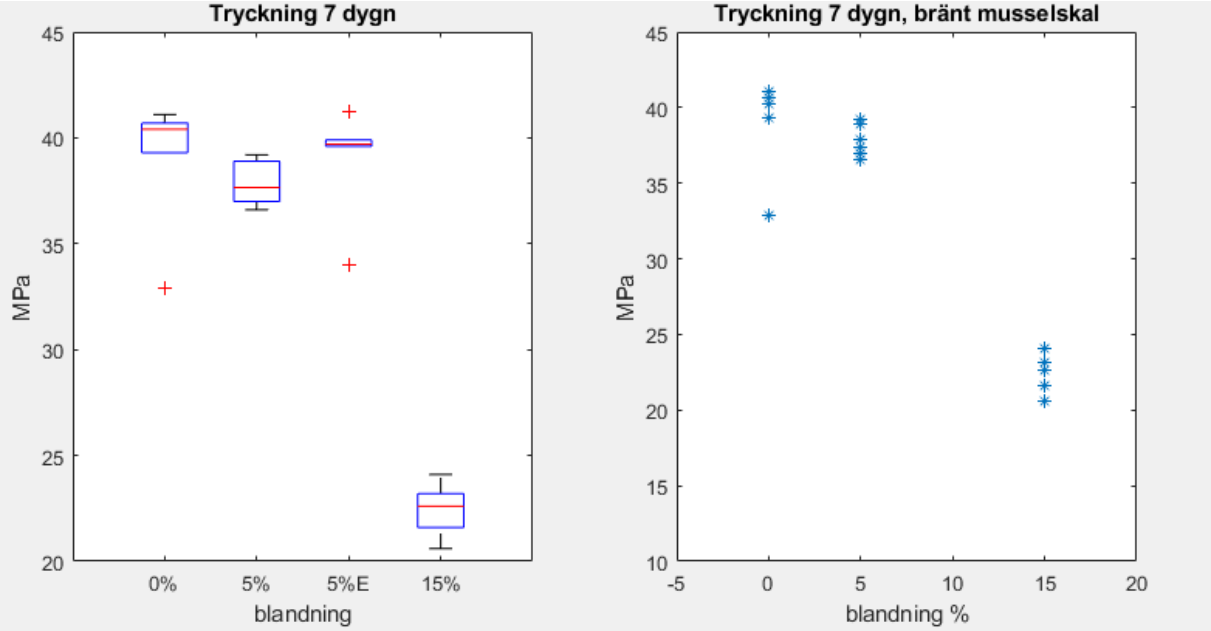
Hållfasthetsanalyser utfördes av Anders Karlsson, forskningsingenjör på Geologi och Geoteknik, 7 respektive 28 dygn efter gjutning av proverna.

4.1.1 Tryckhållfasthetsanalys vid 7 dygn

Trycktester vid 7 dygn efter gjutning gav medelvärden från ca 20 MPa till drygt 40 MPa för blandningarna med 0–15% bränt musselskal och blandningen med 5% obränt musselskal. Mätvärden för samtliga prover finns i tabell 2. Låddiagram för tryckhållfastheten för de olika blandningarna visas till vänster i figur 13, där ”+” motsvarar en avvikare. Medelvärdena för tryckhållfastheten minskar när andelen bränt musselskal ökar, vilket framgår av figur 13. Även variansen ter sig lika vid de olika procentsatserna. Efter sju dygn verkar hållfastheten för proverna innehållande byggcement respektive 5% obränt blandningen vara ungefär lika. Proverna för 30% gick sönder vid hantering och kunde därför inte testas i maskinen som har en lägre gräns på 20 MPa. 50%-proverna föll isär efter mindre än ett dygn när de härdades i vatten och kunde därför inte testas överhuvudtaget.

Tabell 2. Mätvärden för trycktest av prismor sju dygn efter gjutning. ’n-m’ beteckningarna i tabellen nedan markerar vilken av prismorna, n, som tryckts och vilken av de två delarna som testats, m. 1–1 motsvarar prisma 1 och del 1 av den från avböjningen. Avvikare är understrukna.

Tryckning 7 dygn	(MPa)							
Blandning/Prov ’n-m’	1–1	1–2	2–1	2–2	3–1	3–2	Medelvärde	Medelvärde utan avvikare
Byggcement	40,6	<u>32,9</u>	40,7	40,2	41,1	39,3	39,1	40,4
5% bränt	36,6	37,0	38,9	39,2	37,9	37,4	37,8	-
5% obränt	39,6	39,9	39,8	39,6	<u>34,0</u>	<u>41,2</u>	39,0	39,7
15% bränt	23,2	24,1	22,6	22,6	20,6	21,6	22,5	-
30% bränt	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	-	-
50% bränt	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	-	-



Figur 13. 0% betecknar byggcement och 5%E betecknar 5% obränt. Till vänster*:* Boxdiagram av mätvärden för trycktest av prismor sju dygn efter gjutning. Procentsatserna avser viktandelen musselskal som ersatt cementen. Till höger: Alla mätvärden för trycktester med blandningar av bränt musselskal. En tydlig avvikare syns för byggcementen.

Med signifikansnivån $\alpha = 0{,}05$ ger t-test ingen signifikant skillnad mellan tryckhållfastheterna för byggcement och 5% bränt, byggcement och 5% obränt samt 5% bränt och 5% obränt vid 7 dygn, då avvikare tagits med i beräkningarna. Mellan övriga blandningar är skillnaden signifikant. Tas avvikare bort i beräkningarna så är det en signifikant skillnad mellan alla blandningar förutom för byggcement och 5% obränt. Byggcement och 5% obränt kan då antas ha samma tryckhållfasthet efter 7 dygn. t_0 och frihetsgraderna för jämförelserna finns i tabell 3. Teststatistika som användes var: t(0,05, 10) = 2,228, t(0,05, 9) = 2,262, t(0,05, 8) = 2,306 och t(0,05, 7) = 2,365.

Tabell 3. t_0 och frihetsgraderna för testerna på 7-dygnsproverna. 1 står för byggcement, 2 för 5% bränt, 3 för 5% obränt och 4 för 15% bränt.

Prover	1+2	1+3	1+4	2+3	2+4	3+4
Frihetsgrader Avvikare	10	10	10	10	10	10
t_0, Avvikare	0,97	0,07	12,2	-1,06	23,5	14,4
Frihetsgrader Ej Avvikare	9	7	9	8	10	8
t_0, Ej Avvikare	4,87	2,08	30,6	-4,39	23,5	34,2

Variansen för tryckhållfastheten hos blandningarna kan ses i tabell 4.

Tabell 4: Variansen för tryckhållfastheten i de olika blandningarna.

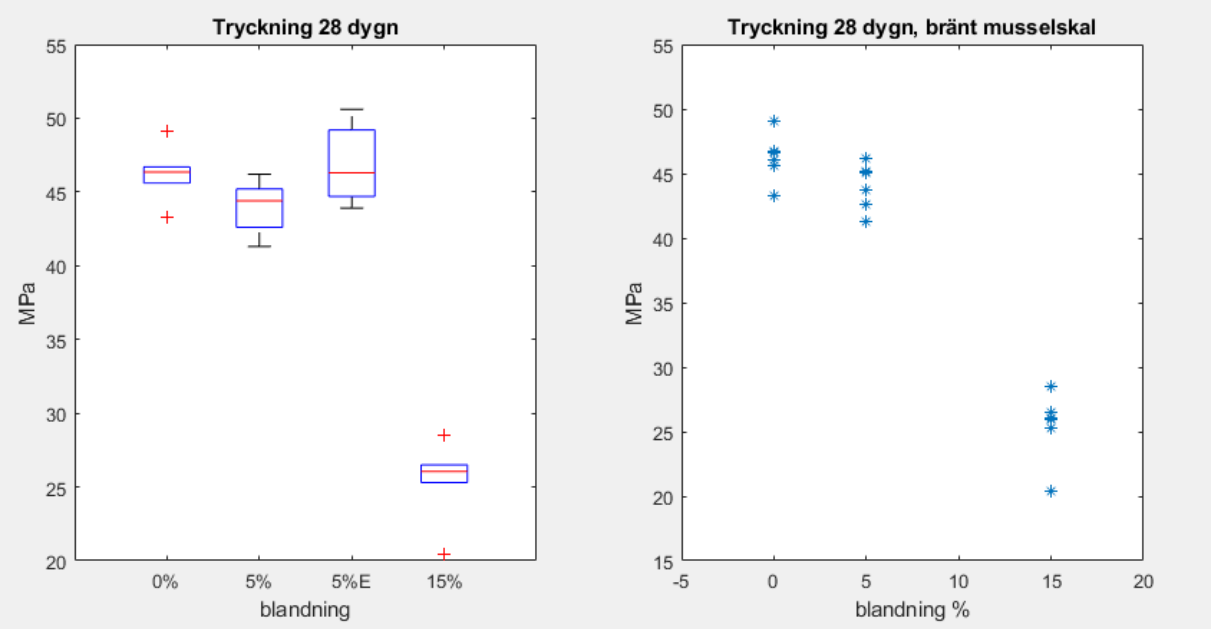
Prov	Byggcement	5% Bränt	5% Obränt	15% Bränt
Med avvikare	9,7	1,1	6,4	1,5
Utan avvikare	0,5	1,1	0,02	1,5

4.1.2 Tryckhållfasthetsanalys vid 28 dygn

Trycktester vid 28 dygn efter gjutning gav högre medelvärden än efter 7 dygn och låg istället mellan ca 25–50 MPa. För 28-dygnstesterna så höll inte 30% för att testas i maskin, likt för 7 dygn. Mätvärden från 28-dygnstesterna finns i Tabell 5. Till vänster i figur 14 visas ett låddiagram för blandningarna vid 28 dygn. Medelvärdet för blandningarna med bränt musselskal minskar med ökad andel, likt vid 7 dygn.

Tabell 5. Mätvärden för trycktest av prismor 28 dygn efter gjutning. 'n-m' beteckningarna i tabellen nedan markerar vilken av prismorna, n, som tryckts och vilken av de två delarna som testats, m. 1–1 motsvarar prisma 1 och del 1 av den från avböjningen. Avvikare är understrukna.

Tryckning 28 dygn	(MPa)							
Blandning/Prov 'n-m'	1–1	1–2	2–1	2–2	3–1	3–2	Medelvärde	Medelvärde utan avvikare
Byggcement	<u>43,3</u>	46,7	46,1	<u>49,1</u>	45,6	46,6	46,2	46,3
5% bränt	42,6	46,2	45,1	41,3	45,2	43,7	44,0	-
5% obränt	44,7	47,3	43,9	45,3	49,2	50,6	46,8	-
15% bränt	26,0	26,1	<u>20,4</u>	25,3	26,5	<u>28,5</u>	25,5	26,0
30% bränt	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	-	-
50% bränt	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	-	-



Figur 14. 0% betecknar byggcement och 5%E betecknar 5% obränt. Till vänster: Boxdiagram över mätdata av prismor 28 dygn efter gjutning För både byggcement och 5% bränt syns avvikare som +. Till höger: Alla mätdata från tryckning av prismor med bränt musselskal i blandning.

t-test med signifikansnivån $\alpha = 0,05$ ger att byggcement och 5% bränt, byggcement och 5% obränt samt 5% bränt och 5% obränt inte har någon signifikant skillnad mellan varandra. Därför kan byggcement och 5% bränt, byggcement och 5% obränt samt 5% bränt och 5% obränt blandningarna anses ha lika tryckhållfasthet. Tas avvikarna bort så är det signifikant skillnad mellan byggcement och 5% bränt. t_0 och frihetsgraderna för jämförelserna finns i tabell 6. Teststatistika som användes var: t(0,05, 10) = 2,228, t(0,05, 9) = 2,262, t(0,05, 8) = 2,306 , t(0,05, 7) = 2,365 och t(0,05, 6) = 2,447.

Tabell 6. t_0 och frihetsgraderna för testerna på 28-dygnsproverna. 1 står för byggcement, 2 för 5% bränt, 3 för 5% obränt och 4 för 15% bränt.

Prover	1+2	1+3	1+4	2+3	2+4	3+4
Frihetsgrader Avvikare	10	10	10	10	10	10
t_0, Avvikare	2,07	-0,451	15,4	-2,13	13,9	13,8
Frihetsgrader, Ej Avvikare	8	8	6	10	8	8
t_0, Ej Avvikare	2,83	-0,522	57,0	-2,13	22,9	18,7

Variansen för tryckhållfastheten hos blandningarna kan ses i tabell 7.

Tabell 7: Variansen för tryckhållfastheten hos blandningarna.

Prov	Byggcement	5% Bränt	5% Obränt	15% Bränt
Med avvikare	3,5	3,4	7,1	7,3
Utan avvikare	0,3	3,4	7,1	0,2

4.2 Kemiska analyser

De kemiska analyserna genomfördes av Stefan Gustafsson på Chalmers Materials Analysis Laboratory.

4.2.1 EDX

I tabell 8 nedan visas medelvärden av resultaten från *EDX*-analyserna för pulver av byggcement samt pulver av obränt respektive bränt musselskal.

Tabell 8. Medelvärden från *EDX* på byggcement, obränt musselskal och bränt musselskal angivna i vikt%, förkortningar benämner de grundämnen som valts ut för analys.

Prov	Ca	Si	Al	Fe	C	O	S
Byggcement	37,97	4,82	1,79	1,75	10,91	41,82	0,94
Obränt	26,44	0,11	0,05	0,02	18,58	54,66	0,14
Bränt	50,54	0,12	0,06	0,04	2,69	46,42	0,13

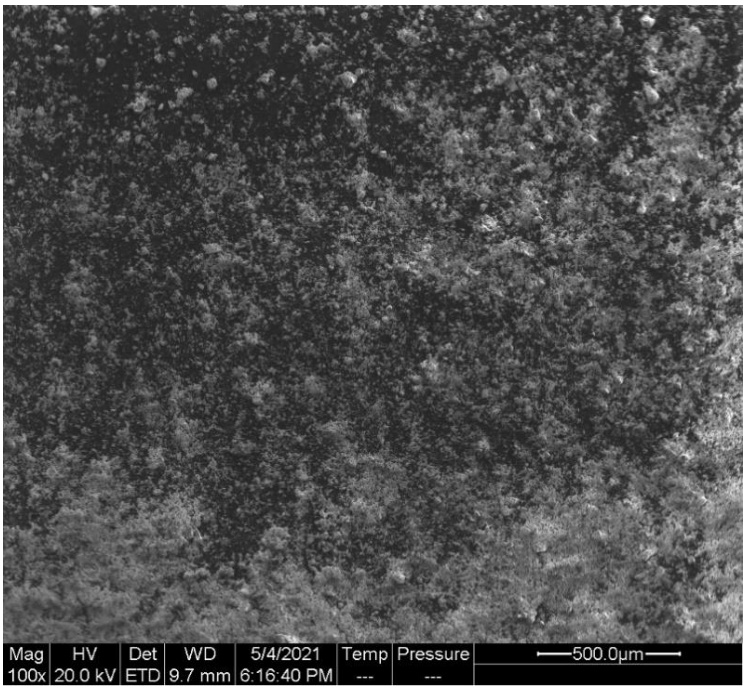
I tabell 9 nedan visas medelvärdet av resultaten från *EDX*-analyserna för härdat prov av byggcement samt prover av byggcement med 5 och 15% bränt respektive 5% obränt musselskal.

Tabell 9. Medelvärden från *EDX* på härdade prover: byggcement, 5%, 15%, 30% och 50% bränt musselskal och 5% obränt musselskal, förkortningar benämner de grundämnen som valts ut för analys.

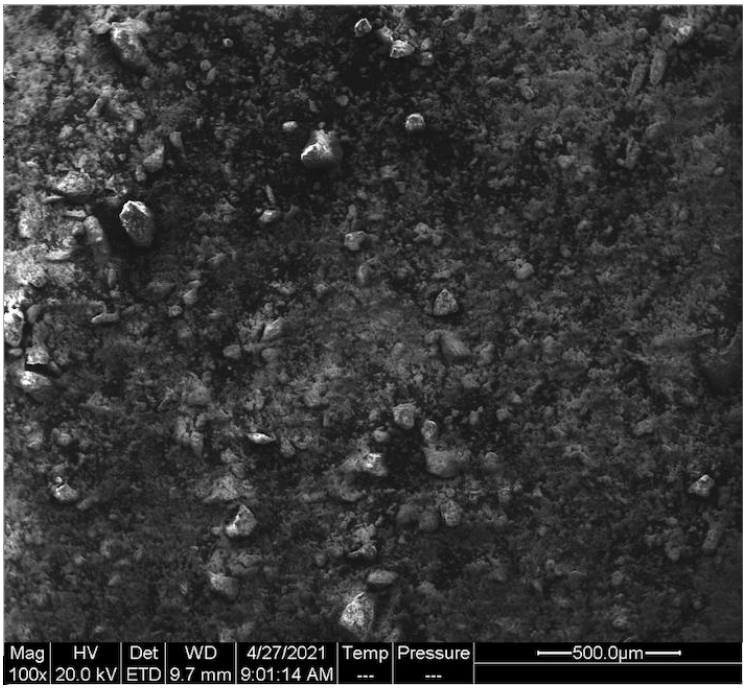
Prov	Ca	Si	Al	Fe	C	O	S
Byggcement	15,24	13,23	2,27	3,71	14,04	50,99	0,53
5% obränt	21,20	13,04	2,91	1,34	7,57	53,41	0,52
5% bränt	13,77	11,00	1,84	0,66	31,41	40,96	0,37
15% bränt	28,46	4,69	1,41	1,28	15,11	48,34	0,72
30% bränt	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
50% bränt	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

4.2.2 SEM

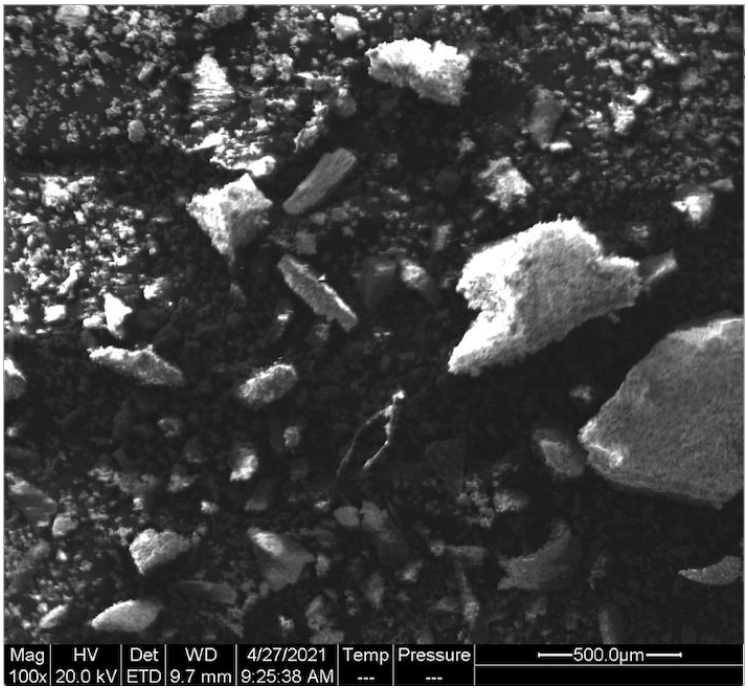
Nedan visas SEM-bilder vid 100 gångers förstoring, förstoring vid 5000 gånger finns i bilaga A. Figurerna 15 till 17 visar *SEM*-bilderna av pulver av byggcement, obränt musselskal och bränt musselskal. Figurerna 18 till 21 visar härdade prover av byggcement och byggcement blandat med 5%, 15% bränt musselskal respektive 5% obränt musselskal. Samtliga *SEM*-bilder av härdade prisman är tagna på 28 dygnsprover. Av misstag togs bilder av 5% bränt med 200 gångers förstoring istället för med 100 gånger. På grund av tillgänglighets- och tidsbrist var det ej möjligt att ta nya bilder.



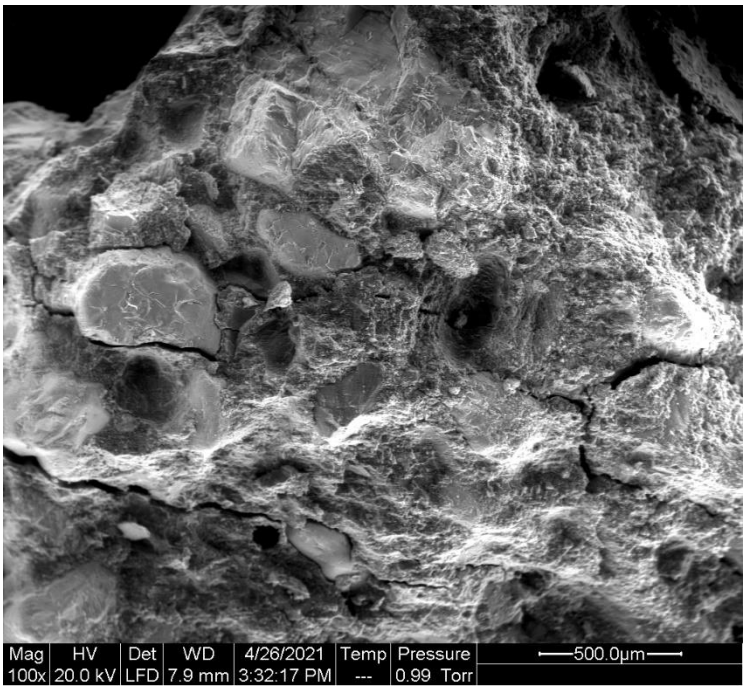
Figur 15. SEM-bild av pulver av byggcement vid 100 gångers förstoring.



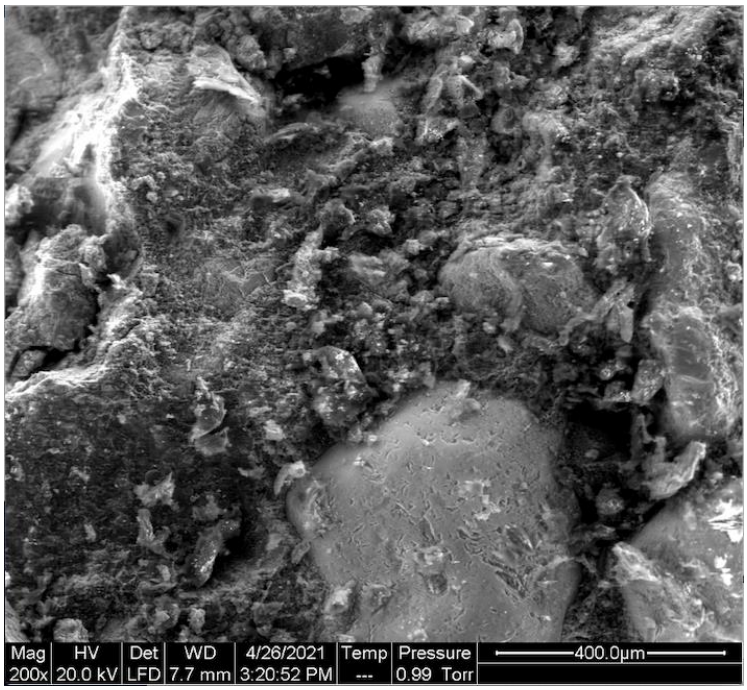
Figur 16. SEM-bild av pulver av obränt musselskal vid 100 gångers förstoring.



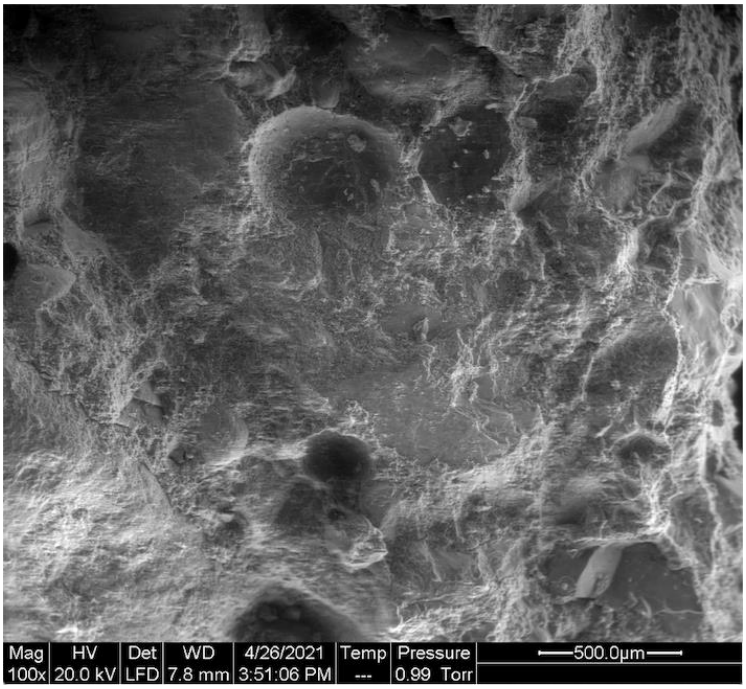
Figur 17. SEM-bild av pulver av bränt musselskal vid 100 gångers förstoring.



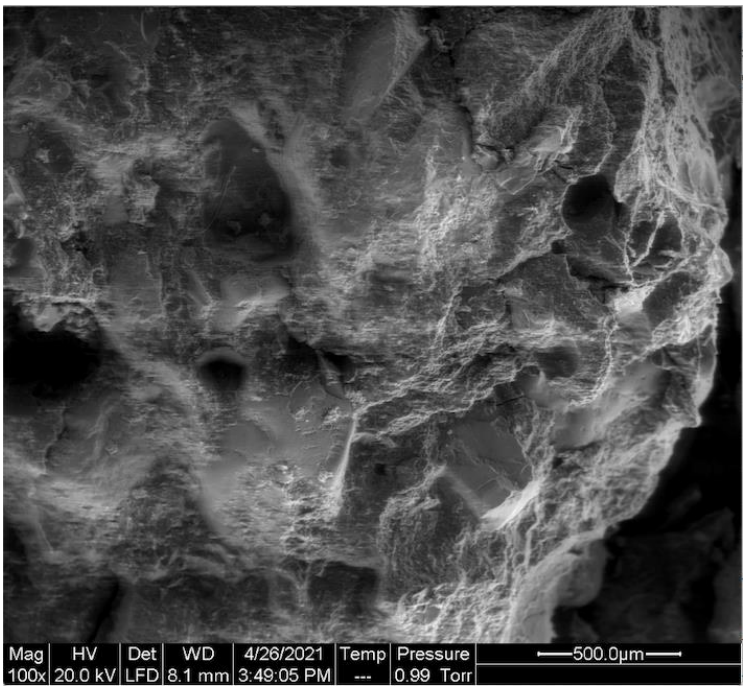
Figur 18. SEM-bild av härdad byggcement vid 100 gångers förstoring.



Figur 19. SEM-bild av härdad byggcement med 5% bränt musselskal vid 200 gångers förstoring.



Figur 20. SEM-bild av härdad byggcement med 15% bränt musselskal vid 100 gångers förstoring.



Figur 21. SEM-bild av härdad byggcement med 5% obränt musselskal vid 100 gångers förstoring.

5. Diskussion

Diskussionen delas upp mellan hållfasthetsanalys, kemisk analys som innefattar *EDX* och *SEM*, konsekvenser av potentiellt utbyte samt potentiell påverkan på resultatet.

5.1 Tryckhållfasthetsanalys

Hållfasthetsanalysen utfördes efter härdning i 7 respektive 28 dygn. Enligt standarden SS-EN 197–1 ska prover som testas efter 28 dygn uppnå en tryckhållfasthet mellan 42,5 och 62,5 MPa. Majoriteten av proverna i detta projekt uppnår dessa riktvärden med undantag för proverna med 15% musselskal. Dessa har en betydligt lägre tryckhållfasthet, vilket visas i tabell 8. På grund av att alla prover med 15% musselskal ligger under riktvärdet för standarden bör detta beaktas när slutsatser dras eller om dessa prover jämförs mot andra prover. Proverna med 30 respektive 50% musselskal har inte tagits med i hållfasthetsanalysen då dessa inte uppnått en mätbar tryckhållfasthet. Detta beskrivs mer ingående ur ett kemiskt perspektiv i kemiska analyser.

Som visas i figur 13 och 14 så förekommer det avvikare i tryckhållfasthetstesterna vilket även visas i tabell 2 och 5. t-testet som användes för att jämföra proverna utgår från att variansen är samma för alla behandlingar. Om avvikarna för 7-dygnsproverna tas med så kommer varianserna att få större spridning jämfört med om de exkluderas, vilket kan ses i tabell 4. För 28-dygnsproverna får varianserna mindre spridning om avvikare inkluderas, vilket kan ses i tabell 7. För att på bästa sätt uppfylla t-testets antagande så kommer det diskuteras utifrån de resultaten där 7-dygnsproverna exkluderar avvikare, medan 28-dygnsproverna inkludera avvikare. Om avvikarna inkluderas i de statistiska analyserna kan det påverka om två blandningar skiljer sig åt eller inte. Exempelvis så kan skillnaden urskiljas i jämförelsen mellan byggcementen och 5% bränt samt 5% bränt och 5% obränt. I

jämförelserna resulterar inräkningen av avvikare i att blandningarna inte blir signifikant olika, alltså att de är lika. Detta är på grund av att deras avvikare har så olika värden att de dramatiskt sänker medelvärdena för behandlingarna. Om avvikarna exkluderas ur analysen så skulle behandlingarna med enkelhet kunna särskiljas. Uppkomsten av avvikare kan bero på många olika anledningar. En anledning kan vara att det bildas sprickor i prismorna, som användes i tryckpressen, när de delas i två bitar. Dessa sprickor skulle resultera i att tryckhållfastheten blir lägre än vad den skulle vara jämfört med en hel prisma. Alternativt så skulle anledningen till avvikarna vara att bruksblandningarna har blivit otillräckligt omrörda vilket skulle leda till ojämn fördelning av cementmaterial som bildar stadga i prismorna.

Trenden genom hela hållfasthetsanalysen visar att vid proven med 15% bränt musselskal minskar tryckhållfastheten. Att hållfastheten minskar vid högre andelar bränt musselskal kan bero på flera olika faktorer. En av anledningarna till den minskande tryckhållfastheten kan vara andelen vatten som tillsätts vid beredningen av proverna. Hydratiseringen kan påverkas då samma mängd vatten används när en del av cementen ersatts med blåmusselskal, vilket påverkar tryckhållfastheten. Det är känt att sammansättningen i musselskalen skiljer sig en del från sammansättningen i cementen, vilket kan ses i tabell 8. En rimlig anledning till att tryckhållfastheten minskar kan vara just att musselskalens komposition interagerar annorlunda med vatten och då försvårar bildning av C-S-H-fas. Musselskalens kemiska komposition och dess inverkan diskuteras mer utförligt nedan.

Resultatet av tryckhållfasthetstesterna visar att provet med 5% obränt musselskal har det högsta medelvärdet av alla prover. Proverna med 5% obränt musselskal och byggcementen är inte olika utifrån den statistiska analysen men 5% obränt har det högsta medelvärdet för tryckhållfasthet efter 28 dygn. Anledningen till att 5% obränt har ett högre medelvärde kan bero på att $CaCO_3$, som obränt musselskal till största del består av, fyller ut tomrummen mellan sanden och då minskar porositeten genom fillereffekten.

Resultatet som pekar på att blandningarna med 5% obränt, 5% bränt och byggcement är oskiljaktiga kan vara en konsekvens av det begränsade antalet replikat. Möjligtvis kan det ha skett något som påverkat en eller flera av observationerna vilket då väger tyngre i den statistiska analysen på grund av att det finns så få övriga observationer som väger in i resultatet. För att garantera att det inte har skett någon slumpmässig påverkan bör ett större antal replikat användas som då minimerar osäkerheten i givna resultat.

Från resultatet av hållfasthetsanalysen i projektet kan det konstateras att bränt musselskal från ”Mytilus edulis” troligen inte är ett fördelaktigt substitut i någon större utsträckning för byggcement i murbruk. Vid en lägre andel substituerat byggcement observerades en mindre skillnad i tryckhållfasthet. För att musselskal ska kunna tillämpas som substitut till byggcement bör resulterande blandning uppnå en liknande eller högre tryckhållfasthet som blandningar endast bestående av byggcement. De prover som uppnår en tryckhållfasthet som efterliknar byggcement efter 28 dygn är 5% bränt och 5% obränt musselskal. Eftersom dessa prover har en relativt bra tryckhållfasthet kan det vara intressant att undersöka dessa blandningar vidare då de har potential att uppnå samma tryckhållfasthet som byggcement.

5.2 Kemiska analyser

Vid tolkning av *EDX*- samt *SEM*-resultat har Tang Luping, professor, och Liming Huang, doktorand, vid Institutionen för Samhällsbyggnadsteknik och Arkitektur samt Stefan Gustafsson konsulterats.

5.2.1 EDX

Genom att utnyttja analysmetoden *EDX* har sammansättningen hos musselskalen varit möjlig att undersöka. Detta har gjorts genom att analysera både härdade prover och de pulveriserade musselskalen. Tabell 8 visar vikt% för ett antal ämnen som de pulvriserade musselskalen består av. Alla ämnen som skalen är uppbyggda av är inte analyserade på grund av att överlapp i det bildade *EDX*-spektrumet vill undvikas. Därav valdes endast de mest vitala ämnena att undersökas och det är för dessa ämnen som data är tabellerad. *EDX*-programvaran viktar automatiskt upp de valda ämnena så att totalen blir 100 vikt%, små skillnader i mätdata kommer därför inte vara betydliga. Då *EDX* är en semikvantitativ analysmetod kommer dessa varianser inte påverka tillförlitligheten ytterligare. Slutsatser har dragits utifrån de *EDX*-resultat som presenteras i tabellerna 8 och 9. Där visas endast medelvärden av de 10–12 mätningar som gjordes på vardera prov. Att utgå från medelvärden medför nackdelen att eventuella avvikande värden har en större inverkan. Då proverna kan anses vara inhomogena är dock beräkningen av medelvärden den enklaste metoden för att uppskatta den generella kompositionen över hela provytan.

Tabell 8 visar som förväntat att mängden C och O har minskat efter bränningen. Vid bränning avges CO_2 enligt reaktionsformel 1, som är densamma som för cement. Det går även att urskilja från tabell 8 att bränt musselskalspulver innehåller en högre halt Ca än byggcement men detta gäller inte för obränt musselskalspulver. Halten Ca ökar i det brända pulvret på grund av att C och O avges medan Ca inte gör det under kalcineringsreaktionen 1. Samma korrelation gäller för resterande ämnen i det brända musselskalspulvret, att den procentuella halten ökar på grund av att C och O avges, förutom för S enligt tabell 8. Dock kan inte denna trend bekräftas av tabell 9.

Vid en noggrannare utredning av resultaten givna från *EDX*-analysen av de pulvriserade musselskalen och de härdade proverna uppdagas det att dessa data motsäger sig själva. Resultaten strider mot varandra på grund av att kompositionen av de brända och obrända musselskalen, i tabell 8, inte korrelerar med sammansättningen av de härdade proverna med 5% brända respektive obrända musselskal, som går att urskilja i tabell 9. Som beskrivs ovan sker en förväntad minskning av förekomsten av C och O i det brända pulvret, eftersom en kalcinering inträffar. Därför bör samma minskning återfinnas även i de härdade proverna innehållande 5% bränt musselskal i jämförelse med de prover som utgörs av 5% obrända musselskal. Dock är inte detta fallet utan en ökad förekomst av C påträffas i tabell 9 vilket medförde misstankar om förväxling av de härdade proverna. Eftersom CO_2 avlägsnas vid bränningen bör den relativa förekomsten av Ca och Si öka vilket också observeras i tabell 8. Inte heller denna trend återspeglas i resultatet för de härdade proverna innehållande 5% bränt musselskal respektive obränt musselskal vilket stärker misstankarna om förväxling. Efter konsultation med Stefan Gustafsson, som utförde de kemiska undersökningarna, är det inte troligt att förväxlingen skedde under den kemiska analysen. Det är därmed troligare att förväxlingen inträffade i laborationssalen innan analysen vilket medförde de motsägelsefulla resultaten. En mer utförligare förklaring om vad som kan orsakat dessa resultat om en förväxling inte ägt rum är placerad i diskussionens slut. Till en början antas det att en förväxling inträffat eftersom givna resultat då inte längre uppträder som motsägelsefulla och kan kopplas till teorin för cementkemi. I tabell C1, se bilaga C, presenteras värdena ifall proverna för 5% obränt och 5% bränt förväxlats innan den kemiska analysen.

Kalcineringsreaktionen, som tidigare poängterats, kommer medföra att andelen av Ca i det brända musselskalspulvret ökar. Den kemiska strukturen kommer även förändras på grund av denna reaktion. I det obrända musselskalspulvret kommer existerande Ca vara bundet i föreningen $CaCO_3$ medan i bränt musselskal kommer Ca existera i föreningen CaO. På grund av att reaktion 1 förmodligen inte resulterar i en fullständig omvandling av $CaCO_3$ kommer en del av detta ämne kvarstå i det brända musselskalspulvret. Detta bekräftas genom att en andel C fortfarande återstår i det brända pulvret enligt tabell 8. Den halten $CaCO_3$ som finns tillgängligt i både det brända och obrända

musselskalspulvret kommer ha effekter på morfologin hos det härdade bruket och på hydratiseringsprocessen.

Att utnyttja de obrända musselskalen som substitut kommer förändra morfologin hos de härdade proverna genom att $CaCO_3$ minskar porositeten och gör strukturen mer kompakt vilket leder till att hållfastheten förbättras. Hydratiseringsprocessen påverkas även genom att närvaron av $CaCO_3$ framförallt ger upphov till att den initiala bildningen av C_3S påskyndas. Att hydratiseringen av C_3S blir mer effektiv vid förekomst av $CaCO_3$ är positivt eftersom C-S-H-fasen då kommer skapas i en snabbare takt. Att C_3S skapas snabbare vid närvaro av $CaCO_3$ och att strukturen blir mer kompakt kan vara en förklaring till varför prismorna som utgörs av 5% obränt musselskal inte har någon signifikant skillnad i tryckhållfasthet gentemot prismorna innehållande endast byggcement, efter förvaring under 7 dygn. Att ingen signifikant skillnad noteras mellan dessa prover medför förmodligen att den accelererade bildningen av C-S-H-fasen även påskyndar polymerisationen som sker under hydratiseringen. Polymerisationen framställer C-S-H(I) och C-S-H(II) och om denna reaktion påskyndas kommer större sammanlänkade nätverk kunna bildas i en större utsträckning. En ökad tryckhållfasthet kommer då vara möjlig att uppnå på grund av att dessa nätverk framför allt agerar som bindande medel i murbruket. Eftersom proverna innehållande 5% obrända musselskal består av en förhöjd mängd $CaCO_3$ kommer C-S-H-fasen utvecklats i störst utsträckning initialt i dessa, se den relativa förekomsten av C i tabell C1. De polymera nätverken i de prover innehållande obrända musselskal kommer därmed kunna uppbåda en tryckhållfasthet som inte signifikant skiljer sig från den gällande proverna som endast innehåller byggcement. Den ytterligare utvecklade C-S-H-fasen medför troligen den högre tryckhållfastheten för prismorna trots inbladningen av obrända musselskal som minskar förekomsten av byggcement.

I tabell 6 går det dock att urskilja att det inte finns någon signifikant skillnad i tryckhållfasthet för proverna innehållande 5% obränt musselskal, innehållande 5% bränt musselskal och de endast innehållande byggcement. Efter hela 28 dygn av förvarning i vattenbad är hydratiseringsprocessen långt gången och bildningen av C-S-H-fasen har därmed förmodligen jämnats ut mellan de olika proverna. Mellan proverna innehållande bränt och obränt musselskal existerar sannolikt ingen signifikant skillnad i tryckhållfasthet eftersom en ökad halt $CaCO_3$ framför allt påskyndar den initiala hydratiseringen av C_3S. Skillnaden i tryckhållfasthet blir därmed som mest märkbar vid undersökning efter en kort tidsperiod, som bekräftas av tabell 3. Att det inte heller finns någon signifikant skillnad i tryckhållfasthet mellan de proverna innehållande 5% bränt respektive obränt musselskal i jämförelse med de endast innehållande byggcement är förmodligen resultatet av att utbytet av byggcement är litet. Den låga halten av musselskal tillsammans med att C-S-H-fasen är så pass utvecklad efter 28 dygn av förvaring är en trolig anledning till varför ingen signifikant skillnad i tryckhållfasthet existerar, se tabell 6.

Musselskalen innehåller en väldigt låg andel Si, vilket kan ses i tabell 8. Detta kommer förmodligen ge utslag när de pulvriserade musselskalen används som substitut för cement eftersom Si är ett mycket vitalt ämne vad gäller cementkemi. C_3S och $ßC_2S$ innehåller grundämnet Si och dessa ämnen är de som skapar reaktionsprodukterna som utgör C-S-H-fasen. Eftersom musselskal inte innehåller C_3S och $ßC_2S$, ger Si-halten i tabell C1 en indikation på hur mycket av dessa kiselföreningar som finns i provet. Vid en lägre halt C_3S och $ßC_2S$ kommer alltså inte C-S-H fasen kunna skapas i samma utsträckning och kommer resultera i en lägre hållfasthet. Hållfastheten blir lägre eftersom det är C-S-H-fasen som framför allt verkar som bindande medel i murbruket och vid avsaknad av denna fas kommer inte murbruket vara lika motståndskraftigt. Företeelsen orsakas eftersom polymerisationen som sker vid bildning av C-S-H-fasen inte kommer vara lika effektiv och kristallstrukturerna C-S-H(I) och C-S-H(II) kan då inte framställas i samma utsträckning. Det är nämligen polymerisationen som skapar de större nätverken i C-S-H-fasen som resulterar i de bindande egenskaperna. Att musselskalen inte innehåller C_3S eller $ßC_2S$ är en trolig anledning till varför tryckhållfastheten är signifikant lägre

för proverna innehållande 15% bränt musselskal, både vid förvaring under 7 och 28 dygn, som går att se i tabell 2 och 5.

Som tidigare nämnts består det brända musselskalspulvret av en högre halt Ca än byggcement medan föregående inte gäller för de obrända musselskalen, enligt tabell 8. I bränt musselskal kommer Ca framför allt vara bundet i *CaO* medan det i obränt musselskal förekommer i föreningen $CaCO_3$. Föreningarna har olika reaktivitet med vatten där $CaCO_3$ i princip är olösligt i vatten medan *CaO* reagerar till $Ca(OH)_2$ enligt reaktion 7. Egenskaperna hos de två föreningarna kommer medföra att en större mängd $Ca(OH)_2$ bildas vid inblandning av bränt musselskal än vid inblandning av obränt musselskal. Att byggcement substitueras mot bränt musselskal kommer även medföra att en mindre andel C-S-H-fas bildas vid hydratisering enligt reaktion 6. $Ca(OH)_2$ kan förekomma både i kristallin fas och som en filler där de minskar porositeten i de härdade proverna. Denna effekt kommer dock vara märkbar i alla härdade prover eftersom $Ca(OH)_2$ bildas vid hydratisering av C_3S och $ßC_2S$. Dock finns det en maxgräns för hur mycket $Ca(OH)_2$ som kan existera innan kristallflak av detta ämne på egen hand börjar bildas. Därav är andelen av $Ca(OH)_2$ betydande för de härdade provernas struktur. Proven innehållande 5% bränt musselskal visar ingen signifikant skillnad mot byggcement vid 28-dygnstesterna vilket tyder på att $Ca(OH)_2$ verkar som ett stabiliserande medium och blandningen har därför inte överskridit denna maxgräns. Dock tyder den minskade hållfastheten efter 7 dygns härdning på att det inte bildats tillräckligt med C-S-H-fas i jämförelse med byggcement för att $Ca(OH)_2$ ska kunna kompensera för de andelar av byggcement som bytts ut mot musselskal. Vad gäller proverna som innehåller 5% obränt musselskal kommer $Ca(OH)_2$ från hydratiseringsreaktionen även i detta fall verka som ett stabiliserande medium. Detta kan vara en anledning till varför det inte finns någon signifikant skillnad i tryckhållfasthet mellan proverna innehållande 5% obränt musselskal och de prover som endast innehåller byggcement. Eftersom $Ca(OH)_2$ och $CaCO_3$ då kan samverka som fillers är det möjligt att en högre hållfasthet då kan uppnås av de prover som innehåller obrända musselskal gentemot de prover som innehåller bränt musselskal.

Att hållfastheten generellt försämras för 15% bränt tyder på att ovan nämnda maxgräns har överskridits och att $Ca(OH)_2$ har börjat bilda kristallina flak. Dessa kristallina strukturer har inte samma förmåga att verka som bindemedel i murbruket som hydraterna av C_3S och $ßC_2S$. Den vitala avsaknaden av bindande egenskaper har som följd att de prover innehållande 15% brända musselskal eller mer inte kan skapa en lika robust och motståndskraftig struktur som de prover med endast byggcement har förmågan att göra, efter både 7 och 28 dygn, se tabell 2 och 5.

Halterna av Al och Fe är nästintill obefintliga i musselskal jämfört med byggcement. Därmed kommer grundämnena inte att förkomma i komplexen C_3A och $C_2(A, F)$. Det medför att ettringit inte kan bildas i samma omfattning när musselskal finns närvarande i murbruket. Eftersom C_3A hydratiseras mycket fort vid tillsättning av vatten kommer avsaknaden av denna förening troligtvis ha som följd att hållfastheten i tidiga stadium minskar på grund av att den hastiga hydratiseringen inte kan ske i samma utsträckning. Detta är dock ofta önskvärt eftersom härdningen inte ska ske för fort, så materialet hinner bearbetas. Att halten av Fe är låg är även fördelaktigt eftersom hydraterna som bildas av detta ämne inte ger något signifikant bidrag till hållfastheten i det långa loppet. Bildningen av $C_2(A, F)$ är även mycket hastig och kan ge som konsekvens att bearbetningen av murbruket behöver ske snabbare eftersom härdningsprocessen kommer inträffa i ett tidigare skede, vid höga halter av Fe. Därmed är dessa ämnen inte önskvärda i någon större mängd i murbruket. På grund av de låga halterna i musselskalen kommer inte tiden för bearbetningen av materialet minska utan snarare förlängas. Vid närvaro av $CaCO_3$ kommer även följden bli att reaktionshastigheten för reaktionen som inkluderar C_3A bromsas. Bromsandet av reaktionen kommer också motverka hydratiseringen av C_3A som innan nämnt är önskvärt. Dock har inte härdningstiden studerats i någon större utsträckning eftersom inga instrument för sådana mätningar fanns tillgängligt.

Vad gäller proverna där cementen ersattes med 30% samt 50% musselskal kunde varken kemiska analyser eller tryckhållfasthetstester utföras. Analyserna var inte möjliga eftersom proven innehållande

30% nätt och jämnt höll ihop strukturellt vid härdning i vattenbadet. Angående proven där 50% av cementen bytts ut mot musselskal kunde inte vidare undersökningar utföras på grund av att proverna föll isär helt vid härdning i vattenbadet. Att dessa prover inte kunde hålla ihop strukturellt är förmodligen resultatet av att cementen ersattes i en sådan hög grad. Eftersom musselskalen varken har likvärdig sammansättning eller kemiska egenskaper kommer detta material inte kunna kompensera för de bindande egenskaperna hos den uteblivna cementen. Anledningen till att strukturerna inte bildas rent kemiskt är att C-S-H-fasen sannolikt inte kunde bildas i en tillräckligt stor utsträckning. Att C-S-H-fasen inte har förmågan att bildas är på grund av att de brända musselskalen innehåller en hög halt Ca och en låg halt av Si samt att de nödvändiga komplexen inte bildas. De bindande egenskaperna blir inte desamma vid utnyttjande av endast cement respektive när cementen bytts ut mot musselskal i hög grad. Utgående från existerande resultat är detta en sannolik teori till varför cement endast kan substitueras i mindre mängd.

Om en förväxling mellan de härdade proverna innehållande 5% bränt och 5% obränt antas ha skett gäller tabell C1. Om de härdade proverna då studeras går det att urskilja att den relativa förekomsten av Ca hela tiden ökar vid högre ersättning av byggcement mot bränt musselskal. Denna trend korrelerar med tabell 8 som visar att de brända musselskalen innehåller en högre andel Ca, på grund av kalcinering. Det är även logiskt att den relativa förekomsten av Ca ökar i de prover som innehåller bränt musselskal i jämförelse med de prover som innehåller obränt musselskal. Till följd av kalcineringen ökar andelen Ca när CO_2 avges i kalcineringsreaktionen. Det är också rimligt att andelen av Si är lägre i de prover som innehåller musselskal eftersom detta endast är ett spårämne i materialet. Ballasten i proverna innehåller SiO_2 som kan ge utslag under den kemiska analysen. Trots att ytor för undersökning valts så att partiklar av ballast skulle undvikas är det dock svårt att dra några konkreta slutsatser angående förekomsten av detta ämne. Det går även att urskilja från tabell C1 att andelarna av Al och Fe är låga för samtliga härdade prover. Dock är de högre än andelarna av Fe och Al i både bränt och obränt musselskal. Förklaringen är förmodligen att byggcement innehåller Al och Fe i en större utsträckning än musselskal, se tabell C1. Förekomsten av O i tabell C1 kan vid första anblick te sig som motsägelsefull då CO_2 avges i kalcineringen. Ökningen kan förklaras av hydratiseringen av *CaO,* som finns i större utsträckning i de brända musselskalen. Varför det kan ses som motsägelsefullt är eftersom andelen O verkar öka mellan de härdade provet 5% obränt och provet 5% bränt. Dock kan detta förklaras genom att ballastmaterialet även här gett utslag under analysen eftersom materialet kan innehålla SiO_2 och andra oxider. Å andra sidan analyserades endast en liten del av en prisma från varje provblandning vilket även kan innebära att resultatet inte är representativt för resterande prismors komposition. Den relativa förekomsten av S är liknande i alla prover innehållande musselskal, och kommer förmodligen ingå i ettringit.

5.2.2 SEM

Nedan följer analysen av *SEM*-bilderna som jämför figurerna 15 till 21 med varandra där förstoringen är 100 gånger, förutom figur 19 med 200 gånger förstoring, samt figurerna A1 till A7 i bilaga A där förstoringen är 5000 gånger. *SEM*-bilderna av de härdade prismorna är endast tagna på 28-dygnsproverna.

Den första skillnaden som observeras mellan figur 15 och 16 är skillnaden i storleken av partiklarna där byggcement är mycket mer finkornigt i jämförelse med det obrända skalpulvret. Detta är att förvänta då det obrända musselskalspulvret siktats genom 0,5 mm mesh medan majoriteten av cement har en kornstorlek runt 45 μm. Då storleken på partiklarna är en betydande parameter för reaktiviteten och därmed härdningen kan den större storleken för det obrända skalpulvret bidra till filleregenskaperna. I jämförelse har det brända skalpulvret i figur 17 en större variation i partikelstorlek. Storleksfördelningen kan bero på att *CaO,* som har mycket högre reaktivitet än $CaCO_3$, har reagerat med fukten i luften och bildat $Ca(OH)_2$, ytterligare utredning av detta gjordes

dock inte. Om så är fallet betyder det att hanteringen av de brända skalen kan komma att vara betydande för hur materialet presterar som substitutmaterial samt hur lätthanterligt det är. I figur 15 kan det urskiljas att byggcementen har en mer homogen partikelstorlek i jämförelse med de två musselskalspulvren vilket är förväntat då det är industriellt producerat. Variationen i exponeringen tyder även på att det brända skalpulvret har en mer texturerad yta som ger större utslag och mer exponering på *SEM*-bilderna.

Vid granskning av figurerna A1 till A3 med större magnifiering, bilaga A, påvisar både byggcementen och det obrända pulvret liknande kristallina former med skarpa kanter. Detta beror på $CaCO_3$ i de obrända skalen fortfarande är i kristallina strukturer även om skalen brutits upp i mindre bitar. För byggcementen kommer dessa kristallina strukturer från när smältan vid klinkerproduktionen stelnar. I jämförelse visar de brända skalpartiklarna mjukare kanter till följd av den kemiska reaktionen som skedde under bränningen, vilket bekräftas av kompositionsändringen i tabell 8. Den mer topografiska strukturen leder till en större reaktionsyta.

Vid jämförelse mellan de härdade proverna av byggcement och 5% obränt är de mycket lika vid första anblick, vilket åskådliggörs i figur 18 och 21. Vid närmare jämförelse med 5% bränt i figur 19 är skillnaden mellan byggcement och 5% obränt mindre. Det tyder på mer C-S-H-fas i 5% obränt. Dock så finns ingen signifikant skillnad i hållfasthetsanalysen vilket tyder på att denna minskning av C-S-H-fas inte påverkar tryckhållfastheten nämnvärt.

Vid närmare anblick av SEM-bilder med större förstoring, figur A4 till A6 i bilaga A, kan det observeras att 5% obränt har tydligare kristallina former, synligt genom skarpare kanter, genomlöpande i provet. I jämförelse med 5% bränt i figur A6 är denna observation konsekvent med förändringen av partiklarna som skett under bränningen. Samtidigt kan det observeras större strukturer för proverna endast innehållande byggcementen, jämfört med 5% bränt och 5% obränt, vilket är en indikator på längre C-S-H-kedjor. Som beskrivs ovan kan partiklarna av $CaCO_3$ i det obrända pulvret motverka den minskade mängden bildad C-S-H-fas genom att bidra med fillereffekt till provet. Liknande effekt fås från låga andelar $Ca(OH)_2$.

En minskning av större sammanlänkade strukturer hos 15% bränt kan observeras vid jämförelse av proverna innehållande 5% och 15% bränt skal, se figur 19 och 20. Minskningen tyder på att mindre C-S-H-fas förkommer i 15% bränt vilket stämmer överens med den lägre hållfastheten och den minskande halten Si i tabell C1. Vid jämförelse av figur A5 och A6 i bilaga A med större magnifiering kan två kristallina former observeras i 15% bränt där flaken är kristallina former av $Ca(OH)_2$ och de nålliknande strukturerna är ettringit. Varför $Ca(OH)_2$ är tydligare i 15% bränt är för att det finns en större mängd till följd av den större andel CaO i blandningen innan härdning. Dock förklarar det inte varför ettringit syns mycket mer. Då ettringit bland annat består av SO_3 från gips bör förekomsten av S kunna ses i tabell C1. Förändringen ligger på 0,20 vikt% ökning hos 15% bränt vilket inte bör resultera i den stora förändringen som kan ses i bilderna. Förändringen i bilderna kan snarare förklaras med att en mindre andel C-S-H-fas bildas som även beskrivits ovan. Minskningen av C-S-H-fas, som är semikristallin och gelliknande, betyder skarpare strukturer och därför framträder ettringit och $Ca(OH)_2$ tydligare.

Om fallet där ingen förväxling av proverna har skett och att resultaten då stämmer skulle det innebära att värdena i tabell 8 och 9 motsäger varandra. Anledningen skulle kunna vara att de härdade proverna med 5% bränt och 5% obränt, som *EDX*-analysen utförts på, inte representerar resterande prover med dessa blandningar. Detta är dock otroligt då alla härdade prover göts samtidigt. En annan förklaring är att de punkter som *EDX*-analysen utförts på inte skulle representera den generella kompositionen i proverna. Antalet punkter som analyserats varierar mellan 10–12 vilket minskar sannolikheten att det är fallet. Tabell 8 och 9 visar medelvärden av alla punkter som undersökts och genom att observera varje punkts resultat i bilaga B visar dessa att stora variationer förekommer. Variationen är dock att förvänta då bruket är en komposit med ballast av sand som primärt består av SiO_2. Dessutom finns det

en liten risk att den yta som provet fästs vid under den kemiska analysen kan kontaminera provet. Ytan är belagt med ett kolbaserat klister men även detta har en låg sannolikhet då undersökta ytor valdes ut för att undvika denna risk.

Ifall resultaten som kan ses i tabell 8 och 9 stämmer och representerar den generella kompositionen i proverna, går våra resultat emot tidigare studier. På grund av tidsbegränsningar tillsammans med begränsningar för tillgänglighet av analysinstrument har provresultaten inte kunnat kontrollerats vidare. Därför rekommenderas ytterligare och mer omfattande studier inom ämnet.

Det är viktigt att ha i åtanke att *EDX* är en analysmetod som ger en fingervisning om den atomära kompositionen i både pulvren och de härdade proverna. Resultatet säger inget om den molekylära strukturen vilket är viktigt för de härdade proverna och därmed för att dra slutsatser om cementkemin som har skett. För att undersöka de större strukturerna, framför allt för de härdade proverna, krävs en metod som XRF där de kristallina strukturerna framkommer.

5.3 Musselskals fördelaktighet och framtida studier

Nedan beskrivs i korthet hur potentiell inkorporering av blåmusselskal skulle påverka cementens miljöpåverkan och användningsområden. Det ges även förslag på vad ytterligare studier kan fokusera på.

Cementproduktion är en energikrävande industri där energieffektivitet är mycket eftertraktat. Genom att minska energiförbrukningen kan koldioxidutsläpp minskas vilket är avgörande för att kunna nå klimatmål. Vid tillverkning av cement används ugnar som når höga temperaturer och kräver stora mängder energi. Hela 90% av energin som används vid cementproduktionen kommer från bränningen där klinker tillverkas. Om en viss andel av cementen substitueras mot musselskal kan vinster göras energimässigt. Musselskal kan brännas vid en mycket lägre temperatur än vad som krävs vid traditionell cementtillverkning. Genom att substituera cement mot bränt musselskal kommer en minskning i energiförbrukning ses redan vid låga andelar. Cement substituerat mot obränt musselskal har också en positiv effekt på energiförbrukningen då man kan utesluta bränningssteget i processen. Obrända musselskal kommer därmed ha en större effekt på energiförbrukningen än bränt musselskal, även om båda alternativen sänker den totala förbrukningen av energi. För integrering av musselskal i cementproduktionen behöver dess tryckhållfasthetsegenskaper vara lika de i dagens cement. Enligt resultatet har 5% obränt och bränt musselskal liknande tryckhållfasthet som byggcement vilket betyder att cement kan substitueras med 5% och därmed sänka energiförbrukningen utan att påverka tryckhållfasthetsegenskaperna något avsevärt. Dock innebär det att ytterligare processteg för hanteringen av blåmusselskalen skulle behövas.

Med hänsyn till den oförändrade tryckhållfastheten som obränt musselskal påvisar skulle en ersättning minska användningen av cement. Obränt musselskal undersöktes dock endast som 5 vikt% ersättning och inget mer. Däremot kan resultaten vara slumpmässiga och eftersom endast en procentsats undersöktes krävs ytterligare studier för att kunna dra några konkreta slutsatser. För att undersöka hur obränt musselskal fungerar i murbruk kan det vara av intresse att studera ytterligare procentsatser. Detta skulle kunna visa om någon tydligare trend finns och i så fall i vilken utsträckning som obränt musselskal bidrar med fillereffekten. En annan potential för snäckskalen är att använda det som ballast vilket har undersökts för skal från andra arter av mollusker . Det skulle dock inte minska cementbehovet.

Enligt givna resultat kan slutsatsen dras att utbytet av byggcement mot bränt musselskal inte bör ske i en allt för hög grad för att behålla tryckhållfastheten. Dock kan bränt musselskal bidra med andra funktionella egenskaper tack vara att de innehåller en hög halt *CaO*. När *CaO* reagerar med vatten i

hydratiseringsprocessen bildas $Ca(OH)_2$ vilket är ett basiskt ämne. Om $Ca(OH)_2$ bildas i en hög grad kommer det i sin tur göra så att murbruket blir mer motståndskraftigt mot syraangrepp, genom den ökade basiciteten. De basiska egenskaperna kan då öka hållbarheten hos bruket i sura miljöer, exempelvis i områden som utsätts för försurat regn. Att utnyttja musselskal kan därmed vara förmånligt i dessa situationer. Detta har inte studerats i detta projekt, men kan vara av intresse i framtida studier.

Detta projekt har endast undersökt hur väl blåmusselskal fungerar som substitut för byggcement i murbruk. Resultaten pekar på att om musselskal ska användas överhuvudtaget bör det vara i lägre procentsats, då 5% ersättning gav liknande tryckhållfasthet som för bruk innehållande endast byggcement. Från erhållna resultat gällande skalens sammansättning skulle framtida studier kunna utröna huruvida det är möjligt att ersätta kalksten med deponerat musselskal vid tillverkning av cementklinker. Musselskal som råmaterial är snarlikt kalksten eftersom både skalen och kalksten till största del består av $CaCO_3$. Om kalksten kan ersättas med musselskal inom cementtillverkning skulle det kunna avlasta avfallsdepåerna som då inte behöver hantera musselskal i samma utsträckning. Fortsättningsvis skulle även brytningen av kalksten kunna minskas om musselskal kan ersätta kalkstenen i tillräckligt stora mängder. Dock behöver musselskalen hanteras på samma sätt som kalksten vid bränning, blandat med lera och vid höga temperaturer. Ersättningen skulle minska avfall samt möjligtvis minska brytningen av kalksten. Utsläppen som cementproduktionen orsakar, framför allt CO_2 till följd av kalcinering, skulle förmodligen inte minska som resultat av ersättningen.

Framtida studier bör även undersöka hur andra cementegenskaper så som permeabilitet, porositet, volymändring och hur värmeutveckling ändras vid utblandning med musselskalen för att undersöka potentiella användningsområden.

5.4 Felkällor

På grund av projektets begränsade tidsram var tidsplaneringen av de laborativa delarna mycket stram. Det ihop med den tillgängliga utrustningens limiterade kapacitet och ett begränsat antal cementformar resulterar i att endast ett fåtal prover göts. För att få ett mer pålitligt resultat i samtliga utförda analyser krävs mer provdata. Med ett begränsat provantal följer en större känslighet för avvikande värden. Även den mänskliga felfaktorn får större konsekvenser. Då all beredning av material och gjutning skedde manuellt, kontra en industriell produktion där man har systematisk kontroll, finns många risker för fel. Exempelvis är det vid gjutning i formar väldigt viktigt att få en jämn och fin yta och att det inte är luftbubblor i bruket. Detta är svårt att göra perfekt för hand.

Utrustning för malning av musselskalen tillät inte malning till den partikelstorlek som var önskvärd. Efter siktningen var det fortfarande en påtaglig varians i partikelstorlek. I *SEM*-bilden av byggcement, se figur 15, kan det ses att partikelstorleken är homogen jämfört med figur 16 och 17 som visar proverna med musselskal. En mindre partikelstorlek är önskvärd då reaktiviteten ökar med ytarean.

Blandning av bruket påbörjades innan allt musselskalspulver hade bränts. Då bränningsprocessen inte varit konsekvent kan variationer ha uppstått mellan bränningsbatcherna. Det kan således ha påverkat tryckhållfastheten hos de härdade proverna.

Hur de gjutna proverna får härda påverkar resultatet, till exempel vattentemperatur och hur rent vattnet är. Vid härdning av projektets prover byttes inte vattnet ut, då det redan fanns prover i samma kar. Orenheter i vattnet samt innehåll i de andra proverna kan ha påverkat härdningen. Vattentemperaturen mättes ej upp. Det öppna karet stod ej i klimatrum, och kan ha påverkats av den yttre miljön.

Riktvärdet för tryckhållfastheten hos byggcement härdad i 28 dygn är 55 MPa. Dock ligger tryckhållfastheten hos byggcementproverna i denna rapport på lite drygt 46 MPa, det vill säga 9 MPa

under riktvärdet. Det kan indikera att metoden varit undermålig. Tryckhållfastheten kan också ha påverkats negativt av sanden som användes då denna inte var ”normsand”. Ur standarden för byggcement anges dock intervallet 42,5 till 62,5 MPa som godkända tryckhållfastheter vilket samtliga av byggcementproverna uppfyller.

Utifrån den data som presenteras i tabell 8 och 9 har med stor sannolikhet de härdade proverna med 5% obränt och 5% bränt musselskal förväxlats. Flera olika personer hanterade proverna vilket ökar risken för att de förväxlats. Uppmärkningen av proverna och sedermera de färdiga provernas förvaring hade kunnat vara mer strukturerad.

Då musselskalen rengjorts för hand är det sannolikt att rester av organiska material kvarstår. Detta kan ge utslag i *EDX*-analysen och potentiellt påverka de härdande reaktionerna i cementen. I musselskalen finns ett flertal komponenter utöver de som analyserades med *EDX*. Även dessa kan ge oönskade sidoreaktioner.

EDX-analysen utfördes på 10–12 olika punkter på vardera prov. Slutsatser har dragits utifrån medelvärdena av dessa punkter. Då *EDX* analyserar ner till ett djup på 2µm kan underliggande sandkorn från ballasten ge utslag. Värden i en sådan punkt kommer då vara avvikande från den övergripande provkompositionen. Då det är ett litet antal punkter som analyserats på proven följer en större känslighet för avvikande värden, vilket kan leda till ett missvisande medelvärde.

Bilderna från analysen med *SEM* har inte optimal skärpa. Praxis med *SEM*-analyser på cementprover är att guldplättera provytan. Det hade förbättrat provets elektriska ledningsförmåga vilket ger skarpare bilder. Av tids- och ekonomiska skäl har en guldplätering inte gjorts i detta projekt.

EDX-analys är en semikvantitativ analysmetod. De värden som erhålls är endast fingervisningar kring den verkliga kompositionen i provet. För mer tillförlitliga analyser av den kemiska kompositionen bör en annan analysmetod användas, till exempel röntgendiffraktion.

6. Slutsatser

Som presenterats ovan finns det potential för musselskal att tillämpas som substitut för byggcement i murbruk. Genom att analysera tryckhållfastheten visades ingen signifikant statistisk skillnad mellan prover med de lägre procentsatserna av inblandat musselskal jämfört med byggcement efter 28 dygn. Inblandningar med 15% eller högre resulterade i försämrad tryckhållfasthet för murbruket. Därför finns det en övre gräns för i hur stor utsträckning byggcement kan substitueras innan tryckhållfastheten blir otillräcklig. Tryckhållfastheten blir otillräcklig på grund av att kompositionen i musselskal är olik den i byggcement.

Musselskal består primärt av $CaCO_3$ vilket resulterar i en fillereffekt när det blandas med byggcement. Denna effekt kompenserar för den minskade mängden C-S-H-fas som bildats till följd av utspädningen av byggcementen. Under kalcineringen omvandlas $CaCO_3$ till CaO som inte kan kompensera för minskningen av C-S-H-fasen lika väl, vilket resulterar i att tryckhållfastheten blir lägre för 5% bränt efter 7 dygn av härdning. Efter 28 dygn har C-S-H-fasen utvecklats tillräckligt för att ingen signifikant skillnad i tryckhållfasthet ska kunna mätas varken för 5% bränt eller obränt musselskal. Vid högre procentsatser kan C-S-H-fasen inte kompensera tillräckligt för att uppnå önskad tryckhållfasthet. Fortsättningsvis bör ytterligare studier behandla hur väl musselskal kan agera som substitut till byggcement i murbruk.

Eventuella följande studier bör även studera ytterligare materiella egenskaper för att undersöka lämpliga applikationer för musselskal som substitut till byggcement. Baserat på den kemiska kompositionen av musselskal kan det även vara av intresse att undersöka dess potential som substitut för kalksten för produktion av cementklinker.

7. Referenser

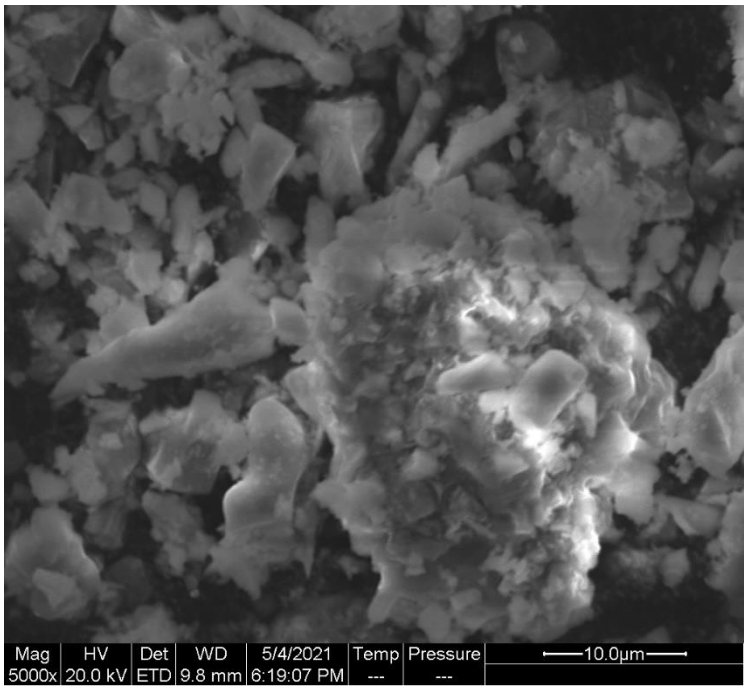
1. Barbara A. Schreiber AA, Amy TIkkanen, Melissa Petruzzello, Kathleen Sheetz, Lorraine Murray, Chelsey Parrott-Sheffer. Construction. I : Encyclopaedia Britannica [Internet]. Chicago: Encyclopaedia Britannica Inc; 2020 [citerad 2021-04-22]. Hämtad från: https://academic-eb-com.eu1.proxy.openathens.net/levels/collegiate/article/construction/106103.
2. Burström PG, Nilvér K. Byggnadsmaterial: tillverkning, egenskaper och användning. Tredje upplagan uppl. Lund: Studentlitteratur; 2018.
3. Britannica TEoE. Encyclopaedia Britannica [Internet]. Chicago: Encyclopaedia Britannica Inc; 1998. Pozzolana. [citerad 2021-04-22]. Hämtad från: https://academic-eb-com.eu1.proxy.openathens.net/levels/collegiate/article/pozzolana/61155.
4. Britannica TEoE. Encyclopaedia Britannica [Internet]. Chicago: Encyclopaedia Britannica Inc; 1998. Portland cement. [citerad 2021-04-22]. Hämtad från: https://academic-eb-com.eu1.proxy.openathens.net/levels/collegiate/article/portland-cement/60984.
5. Melissa Petruzzello AA, John P. Rafferty, Robert Curley. Cement. I : Encyclopaedia Britannica [Internet]. Chicago: Encyclopaedia Britannica Inc; 2020 [citerad 2021-04-22]. Hämtad från: https://academic-eb-com.eu1.proxy.openathens.net/levels/collegiate/article/cement/108319.
6. Marsh D. Cement AccessScience [internet]. McGraw-Hill Education; 2019. Hämtad från: https://www.accessscience.com/content/cement/118400. 2019.
7. Oss HG, Padovani AC. Cement Manufacture and the Environment: Part I: Chemistry and Technology. Journal of Industrial Ecology. 2002;6(1):sidor 89-105 Hämtad från: https://dx.doi.org/10.1162/108819802320971650.
8. Elakneswaran Y, Noguchi N, Matumoto K, Morinaga Y, Chabayashi T, Kato H, et al. Characteristics of Ferrite-Rich Portland Cement: Comparison With Ordinary Portland Cement. Frontiers in Materials. 2019;6 Hämtad från: https://dx.doi.org/10.3389/fmats.2019.00097.
9. SIS. Cement - Del 1: Sammansättning och fordringar för ordinära cement Stockholm: Svenska Institutet för Standarder; 2011 [2021-05-07]. Tillgänglig från: https://www.sis.se/produkter/byggnadsmaterial-och-byggnader/byggnadsmaterial/cement-gips-kalk-bruk/ssen19712011/.
10. Lehne J, Preston F. Making Concrete Change: Innovation in Low-carbon Cement and Concrete [internet]. London: Chatham House; 2018. [citerad 2021-02-09]. Hämtad från: https://www.chathamhouse.org/2018/06/making-concrete-change-innovation-low-carbon-cement-and-concrete.
11. Sciencedirect.com [internet]. Dubendorf: Elsevier; 1880-. Sustainable use of seashells as binder in concrete production: Prospect and challenges. [citerad 2021-02-09]. Hämtad från: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710219323071?via%3Dihub.
12. Sciencedirect.com [internet]. Dubendorf: Elsevier; 1880-. Durability and mechanical properties of seashell partially-replaced cement [citerad 2021-02-09]. Hämtad från: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710219323071?via%3Dihub.
13. Murugan S, Natarajan M, Karthik V, Johnpaul V. Utilization of cockle shell aggregates in the production of eco-concrete. Materials Today: Proceedings. 2020 (Dec).
14. Hazurina N, Universiti O, Hussein T, Azmi M, Johari M, Othman N. Potential use of cockle (anadara granosa) shell ash as partial cement replacement in concrete. Caspian Journal of Applied Sciences Research. 2013;2:369-76.
15. Punthama C, Supakata N, Kanokkantapong V. Characteristics of Concrete Bricks After Partially Substituting Portland Cement Type 1 with Cement and Seashell Waste and Partially Substituting Sand with Glass Waste. EnvironmentAsia. 2019;12(1).
16. Tayeh BA, Hasaniyah MW, Zeyad AM, Awad MM, Alaskar A, Mohamed AM, et al. Durability and mechanical properties of seashell partially-replaced cement. Journal of Building Engineering. 2020;31:101328.

17. Lowenstam HA. Factors Affecting the Aragonite: Calcite Ratios in Carbonate-Secreting Marine Organisms. The Journal of Geology. 1954;62(3).
18. Scienedirect.com [internet]. Dubendorf: Elsevier; 1880-. Assessing the potential of ToF-SIMS as a complementary approach to investigate cement-based materials—Applications related to alkali–silica reaction. [citerad 2021- 02-09]. Hämtad från: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614002403?via%3Dihub#!
19. Martínez-García C, González-Fonteboa B, Martínez-Abella F, Carro-López D. Performance of mussel shell as aggregate in plain concrete. Construction and Building Materials. 2017;139:570-83.
20. Ramberg EG, Seigel BM. Electron Microscope . I: Accessscience.com [internet]. New York: McGraw-Hill Education: 2020. [citerad 2021-04-29]. Hämtad från: https://www-accessscience-com.proxy.lib.chalmers.se/content/electron-microscope/224400.
21. Acessscience.com [internet]. New York: McGraw-Hill Educaion; 2019. Concrete. [citerad 2021-04-27]. hämtad från: https://www-accessscience-com.proxy.lib.chalmers.se/content/concrete/154600.
22. Hewlett P, Liska M. Lea's Chemistry of Cement and Concrete [internet]. Uppl 5. Amsterdam: Elsevier Science & Technology; 2019. [citerad 2021- 03-02]. Hämtad från: https://ebookcentral.proquest.com/lib/chalmers/detail.action?docID=5725760.
23. Ali KN-u-ATS, M. Chemical study of limestone and clay for cement manufacturing in Darukhula, Nizampur District, Nowshera, North West Frontier Province (N.W.F.P.), Pakistan. Chinese Journal of Geochemistry. 2008;27:242–8.
24. Stevens MP. Semi-crystalline. I: Britannica.com [internet]. Chicago: Encyclopaedia Britannica Inc; 2008. [citerad 2021-04-07]. Hämtad från: https://www.britannica.com/topic/industrial-polymer-chemistry-468716#ref608551.
25. Atkins P, Jones L, Laverman L. Chemical Principles. Uppl 7. W.H Freeman and Company. New York: W.H Freeman and Company; 2016
26. Aïtcin P-C, Flatt RJ. Science and Technology of Concrete Admixtures [internet]. Amsterdam: Elsevier Science & Technology; 2016. [citerad 2021-04-07]. Hämtad från: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081006931000035#!
27. Lea M F, Mason O T. Cement. I: Britannica.com [internet]. Chicago: Encyclopaedia Britannica Inc; 2020. [citerad 2021-03-25]. Hämtad från: https://www.britannica.com/technology/cement-building-material/additional-info#history.
28. Zhang L, Dzombak DA, Kutchko BG. Novel Materials for Carbon Dioxide Mitigation Technology [internet]. Amsterdam: Elsevier; 2015. [citerad 2021-03-26]. Hämtad från: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444632593000112?via%3Dihub.
29. Ascelibrary.org [internet]. Reston: ASCE Journals; 2004-. Effect of Cement C3A Content on Properties of Cementitious Systems Containing High-Range Water-Reducing Admixture. [citerad 2021-04-07]. Hämtad från: https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0001925.
30. SIS. Cement - Provning - Del 1: Bestämning av hållfasthet Stockholm: Svenska Institutet för Standarder; 2016. Tillgänglig från: https://www.sis.se/produkter/byggnadsmaterial-och-byggnader/byggnadsmaterial/cement-gips-kalk-bruk/ssen19612016/.
31. LibreTexts. Scanning electron microscopy (SEM) [Internet]. Chemistry LibreTexts; 2019 [Uppdaterad 2020-05-06; citerad 2021-04-15]. Hämtad från: https://chem.libretexts.org/@go/page/148465.
32. Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NW, Scott JHJ, Joy DC. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Uppl. 4. New York: Springer; 2017.
33. Dunlap M, Adaskaveg J. Introduction to the scanning electron microscope. Theory, practice, & procedures Facility for Advance Instrumentation UC Davis. 1997;52.
34. Colpan CO, Nalbant Y, Ercelik M. 4.28 Fundamentals of Fuel Cell Technologies. I: Dincer I, redaktör. Comprehensive Energy Systems. Oxford: Elsevier; 2018. s. 1107-30.
35. Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NW, Scott JHJ, Joy DC, et al. I: Goldstein J, redaktör. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: Springer; 2017.

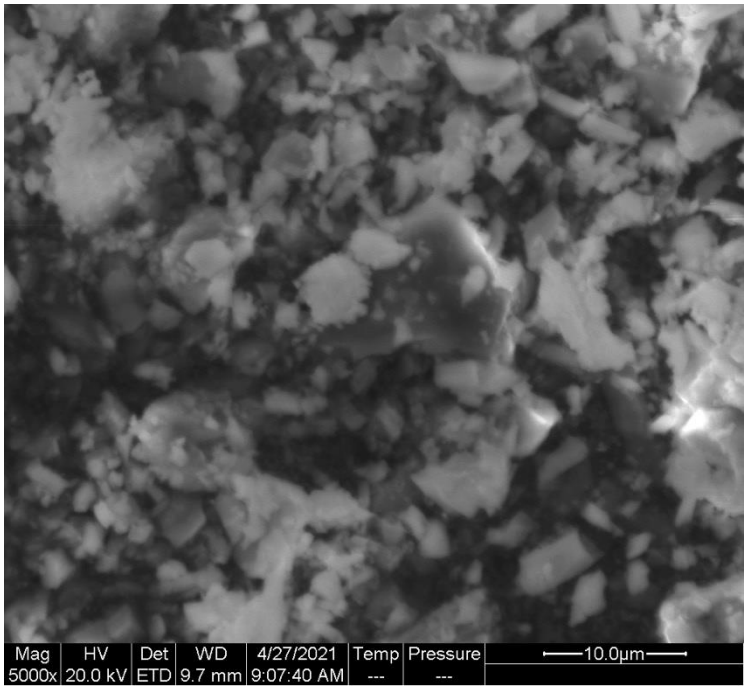
36. Ebnesajjad S. Chapter 4 - Surface and Material Characterization Techniques. I: Ebnesajjad S, redaktör. Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition). Oxford: William Andrew Publishing; 2014. s. 39-75.
37. Titus D, James Jebaseelan Samuel E, Roopan SM. Chapter 12 - Nanoparticle characterization techniques. I: Shukla AK, Iravani S, redaktörer. Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles: Elsevier; 2019. s. 303-19.
38. Scanning Electron Microscope. Encyclopædia Britannica ImageQuest [Illustration] https://questebcom/search/309_366082/1/309_366082/cite.
39. Montgomery DC. Design and Analysis of Experiments. 8:e uppl: John Wiley & Sons, inc; 2014.
40. Bamigboye GO, Nworgu AT, Odetoyan AO, Kareem M, Enabulele DO, Bassey DE. Sustainable Use of Seashells as Binder in Concrete production: Prospect and challenges. Journal of Building Engineering. 2020:101864.
41. Wang J, Liu E, Li L. Characterization on the recycling of waste seashells with Portland cement towards sustainable cementitious materials. Journal of Cleaner Production. 2019;220:235-52.
42. Guruleninn. High temperature muffle furnace. Wikimedia 2012 [Elektronisk bild]. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Muffle-furnace.jpg.

Bilaga A – SEM-bilder

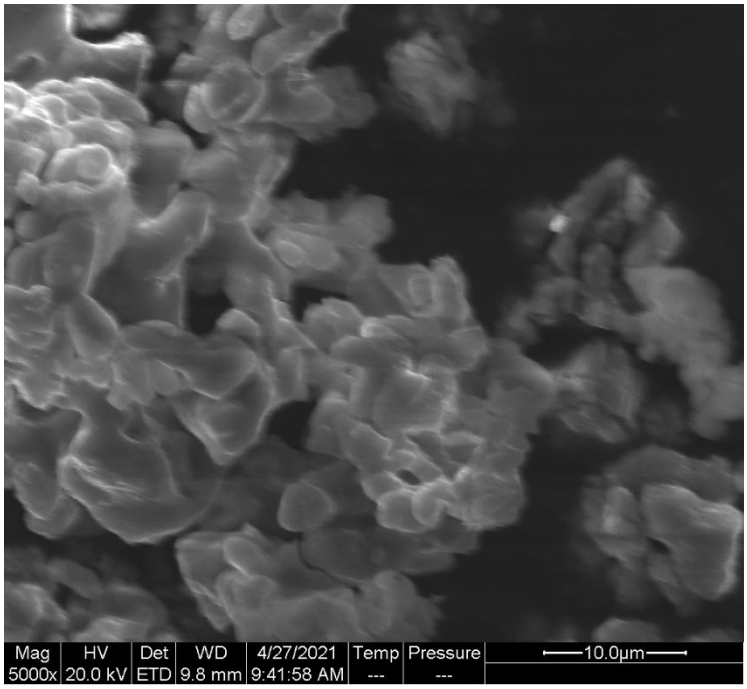
Figurerna nedan, A1 till A3, visa *SEM*-bilderna av pulver av byggcement, obrända musselskal och brända musselskal. Figurerna A4 till A7 visar härdade prover av byggcement och byggcement blandat med 5%, 15% brända musselskal respektive 5% obränt musselskal. Samtliga figurer är vi 5000 gångers förstoring.



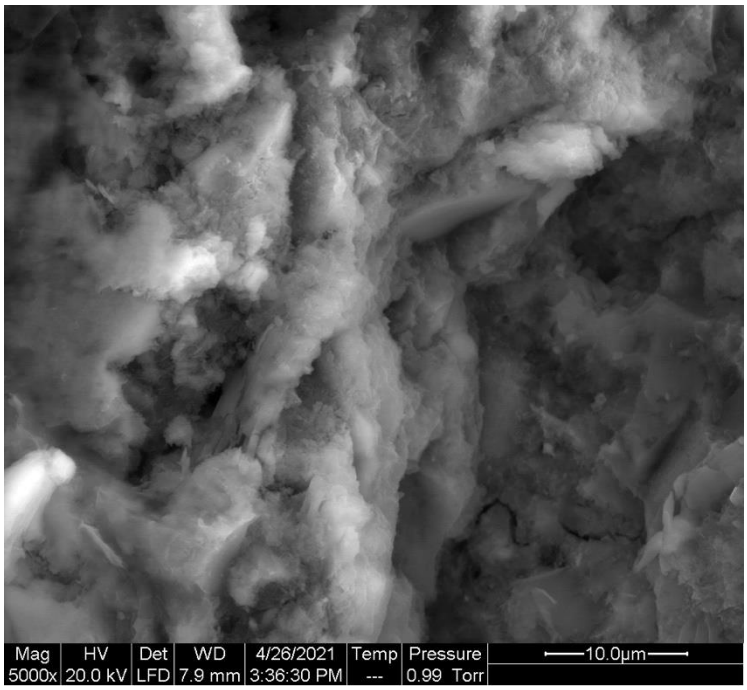
Figur A1. SEM-bild av pulver av byggcement vid 5000 gångers förstoring



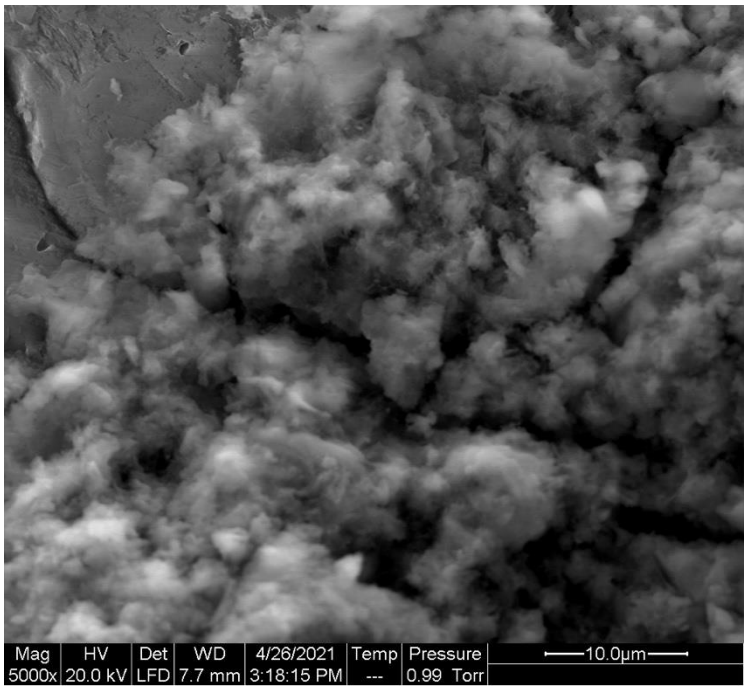
Figur A2. SEM-bild av pulver av obrända musselskal vid 5000 gångers förstoring.



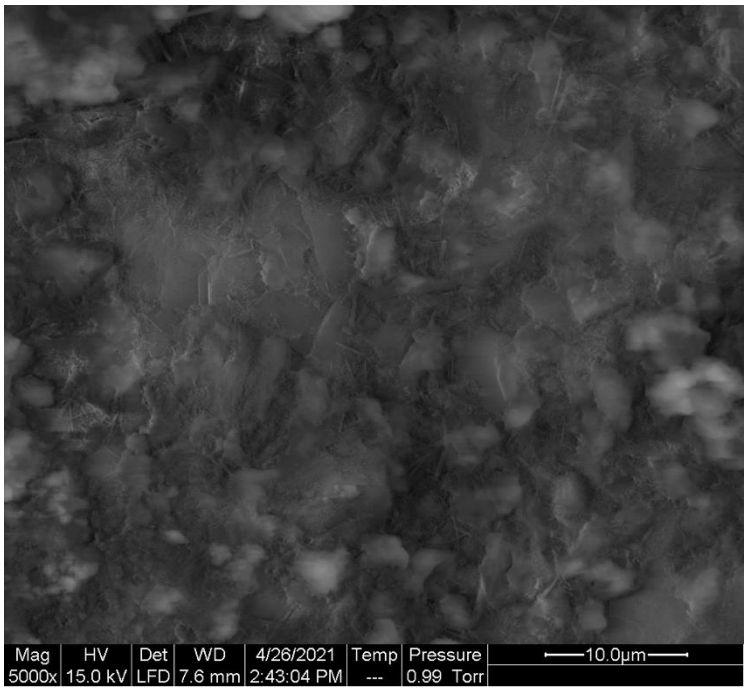
Figur A3. SEM-bild av pulver av brända musselskal vid 5000 gångers förstoring.



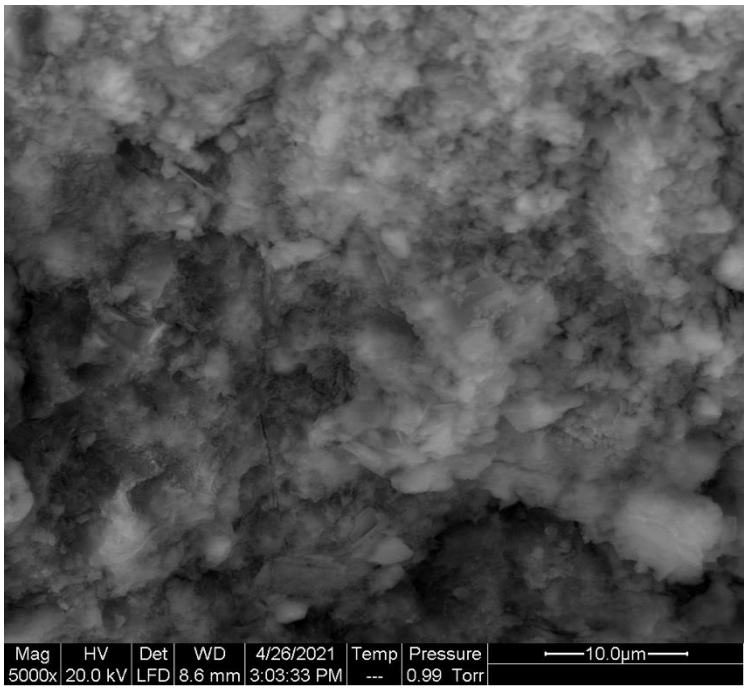
Figur A4. SEM-bild av härdad byggcement vid 5000 gångers förstoring.



Figur A5. SEM-bild av härdad byggcement med 5% bränt musselskal vid 5000 gångers förstoring.



Figur A6. SEM-bild av härdad byggcement med 15% bränt musselskal vid 5000 gångers förstoring.



Figur A7. SEM-bild av härdad byggcement med 5% obränt musselskal vid 5000 gångers förstoring.

Bilaga B – EDX-resultat

Tabellerna nedan visar punktresultaten av EDX-analysen tillsammans med medelvärdet samt standardavvikelsen.

Tabell B1. Byggcement, pulver

Punktresultat	Ca	Si	O	C	Al	Fe	S	Total
1	47,38	9,75	35,56	6,16	0,56	0,42	0,17	100%
2	35,07	1,00	48,19	14,51	0,61	0,24	0,38	100%
3	31,22	6,68	41,67	9,69	1,55	5,98	3,22	100%
4	37,76	6,57	42,79	10,28	1,00	0,68	0,91	100%
5	41,02	1,87	40,51	13,90	0,84	0,68	1,18	100%
6	35,54	4,92	43,96	13,40	0,89	0,61	0,68	100%
7	49,67	5,50	35,26	6,92	0,96	0,89	0,80	100%
8	37,00	3,47	36,41	6,01	9,26	6,74	1,11	100%
9	26,87	1,81	51,13	18,37	1,00	0,50	0,32	100%
10	38,15	6,64	42,72	9,90	1,24	0,73	0,62	100%
Medelvärde	37,97	4,82	41,82	10,91	1,79	1,75	0,94	100%
Standardavvikelse	6,82	2,76	5,24	4,07	2,64	2,44	0,87	-

Tabell B2. Brända skal, pulver

Punktresultat	Ca	Si	O	C	Al	Fe	S	Total
1	53,10	0,24	44,60	1,78	0,13	0,04	0,10	100%
2	55,47	0,10	43,25	1,05	0,04	0,00	0,09	100%
3	49,29	0,06	48,40	2,00	0,05	0,02	0,17	100%
4	50,86	0,21	47,48	1,07	0,08	0,09	0,21	100%
5	57,00	0,09	40,62	2,14	0,04	0,02	0,09	100%
6	46,44	0,08	48,94	4,33	0,08	0,06	0,07	100%
7	50,87	0,05	46,06	2,86	0,01	0,04	0,10	100%
8	37,77	0,17	53,17	8,45	0,08	0,05	0,32	100%
9	53,28	0,19	43,66	2,71	0,06	0,02	0,08	100%
10	49,98	0,07	47,56	2,32	0,02	0,01	0,03	100%
11	51,87	0,06	46,86	0,92	0,06	0,10	0,12	100%
Medelvärde	50,54	0,12	46,42	2,69	0,06	0,04	0,13	100%
Standardavvikelse	5,14	0,07	3,36	2,15	0,03	0,03	0,08	-

Tabell B3. Obrända skal, pulver

Punktresultat	Ca	Si	O	C	Al	Fe	S	Total
1	25,80	0,11	57,91	16,11	0,02	0,02	0,04	100%
2	31,07	0,20	53,07	15,50	0,04	0,04	0,09	100%
3	32,41	0,12	53,16	14,16	0,03	0,05	0,07	100%
4	26,38	0,04	54,38	19,03	0,01	0,00	0,15	100%
5	24,04	0,18	57,77	17,88	0,02	0,03	0,08	100%
6	26,23	0,05	54,99	18,63	0,03	0,02	0,04	100%
7	26,81	0,07	56,66	16,39	0,03	0,00	0,04	100%
8	20,40	0,08	60,13	19,28	0,01	0,01	0,08	100%
9	15,54	0,17	44,16	38,99	0,28	-0,01	0,86	100%
10	29,99	0,13	54,57	15,22	0,04	0,01	0,05	100%
11	31,63	0,13	53,67	14,44	0,02	0,04	0,07	100%
12	26,99	0,08	55,48	17,33	0,02	-0,01	0,10	100%
Medelvärde	26,44	0,11	54,66	18,58	0,05	0,02	0,14	100%
Standardavvikelse	4,85	0,05	3,94	6,66	0,07	0,02	0,23	-

Tabell B4. Byggcement, härdat

Punktresultat	Ca	Si	O	C	Al	Fe	S	Total
1	2,13	29,61	55,55	12,09	0,31	0,21	0,10	100%
2	1,93	28,05	55,02	14,60	0,19	0,14	0,07	100%
3	8,20	15,62	52,68	14,93	7,36	0,96	0,25	100%
4	9,19	13,82	55,06	12,72	4,94	3,97	0,31	100%
5	25,55	8,75	49,26	11,60	2,42	1,65	0,76	100%
6	18,86	12,01	53,55	12,43	1,21	0,96	0,99	100%
7	29,54	5,44	46,24	14,74	1,11	2,17	0,76	100%
8	16,32	6,17	44,54	23,91	1,44	7,10	0,54	100%
9	19,41	4,54	44,06	11,38	1,39	18,43	0,79	100%
10	21,29	8,31	53,91	12,01	2,29	1,48	0,70	100%
Medelvärde	15,24	13,23	50,99	14,04	2,27	3,17	0,53	100%
Standardavvikelse	9,51	8,98	4,55	3,72	2,24	5,58	0,32	-

Tabell B5. 5% bränt, härdat

Punktresultat	Ca	Si	O	C	Al	Fe	S	Total
1	19,76	6,47	47,01	23,62	1,65	1,02	0,48	100%
2	27,12	4,39	49,21	16,82	1,08	0,93	0,45	100%
3	30,60	5,92	27,88	31,92	1,20	1,36	1,12	100%
4	4,41	20,11	39,50	35,05	0,32	0,41	0,21	100%
5	5,27	10,90	34,34	45,84	3,14	0,39	0,12	100%
6	29,99	3,81	41,75	21,86	0,81	1,26	0,52	100%
7	2,30	23,52	53,80	12,35	7,69	0,24	0,10	100%
8	6,38	5,03	29,04	57,44	1,54	0,33	0,25	100%
9	7,91	11,92	46,00	32,95	0,52	0,39	0,31	100%
10	3,97	17,94	41,05	36,22	0,42	0,24	0,15	100%
Medelvärde	13,77	11,00	40,96	31,41	1,84	0,66	0,37	100%
Standardavvikelse	11,72	7,20	8,53	13,55	2,22	0,44	0,30	-

Tabell B6. 15% bränt, härdat

Punktresultat	Ca	Si	O	C	Al	Fe	S	Total
1	20,11	4,80	44,05	26,69	1,47	2,46	0,43	100%
2	25,15	4,64	45,12	21,81	1,22	1,64	0,42	100%
3	45,89	2,60	40,74	8,87	0,90	0,65	0,35	100%
4	31,11	4,44	48,67	12,42	1,33	1,16	0,87	100%
5	25,08	5,47	50,94	14,92	1,60	1,22	0,77	100%
6	26,52	4,17	49,54	15,36	1,77	1,64	1,01	100%
7	19,55	7,80	55,30	13,71	1,57	1,10	0,97	100%
8	19,51	4,89	58,12	14,53	1,41	0,74	0,81	100%
9	37,05	5,01	41,49	12,68	1,38	1,47	0,92	100%
10	34,64	3,07	49,40	10,09	1,49	0,66	0,66	100%
Medelvärde	28,46	4,69	48,34	15,11	1,41	1,28	0,72	100%
Standardavvikelse	8,68	1,40	5,65	5,36	0,24	0,56	0,24	-

Tabell B7. 5% obränt, härdat

Punktresultat	Ca	Si	O	C	Al	Fe	S	Total
1	8,56	20,29	44,05	26,69	1,47	2,46	0,43	100%
2	9,84	17,04	45,12	21,81	1,22	1,64	0,42	100%
3	17,94	13,12	40,74	8,87	0,90	0,65	0,35	100%
4	35,27	6,42	48,67	12,42	1,33	1,16	0,87	100%
5	33,57	7,23	50,94	14,92	1,60	1,22	0,77	100%
6	6,27	37,08	49,54	15,36	1,77	1,64	1,01	100%
7	24,75	6,08	55,30	13,71	1,57	1,10	0,97	100%
8	24,34	6,27	58,12	14,53	1,41	0,74	0,81	100%
9	24,12	9,70	41,49	12,68	1,38	1,47	0,92	100%
10	27,38	7,17	49,40	10,09	1,49	0,66	0,66	100%
Medelvärde	21,20	13,04	48,34	15,11	1,41	1,28	0,72	100%
Standardavvikelse	10,23	9,80	5,65	5,36	0,24	0,56	0,24	-

Bilaga C – Alternativ tabell

Nedan visas tabell 9 ifall proverna för 5% obränt och 5% bränt förväxlats innan den kemiska analysen.

Tabell C1. Medelvärden från *EDX* om förväxling har inträffat på härdade prover: byggcement, 5%, 15%, 30% och 50% brända musselskal och 5% obrända musselskal, förkortningar benämner de grundämnen som valts ut för analys.

Prov	Ca	Si	Al	Fe	C	O	S
Byggcement	15,24	13,23	2,27	3,71	14,04	50,99	0,53
5% obränt	13,77	11,00	1,84	0,66	31,41	40,96	0,37
5% bränt	21,20	13,04	2,91	1,34	7,57	53,41	0,52
15% bränt	28,46	4,69	1,41	1,28	15,11	48,34	0,72
30% bränt	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
50% bränt	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

Bilaga D – MatLab-kod

```
%% boxdiagram tryckning 7 dygn
X7=[40.6 32.9 40.7 40.2 41.1 39.3
    36.6 37 38.9 39.2 37.9 37.4
    39.6 39.9 39.8 39.6 34 41.2
    23.2 24.1 22.6 22.6 20.6 21.6];
x7=[X7(1,:),X7(2,:),X7(4,:)];

x7m=[mean(X7(1,:)), mean(X7(2,:)),mean(X7(4,:))];

Y7=[zeros(1,length(X7))
    5*ones(1,length(X7))
    15*ones(1,length(X7))];
y7=[Y7(1,:),Y7(2,:),Y7(3,:)];
y7m=[0 5 15];

figure(1)
subplot(1,2,1)
boxplot(X7','Labels',{'0%','5%','5%E','15%'})
axis([0 5 20 45])
xlabel('blandning')
ylabel('MPa')
title('Tryckning 7 dygn')

%figure
subplot(1,2,2)
plot(y7,x7,'*')
hold on
%plot(y7m,x7m)
hold off
axis([-5 20 10 45])
title('Tryckning 7 dygn, bränt musselskal')
xlabel('blandning %')
ylabel('MPa')

%% boxdiagram tryckning 28 dygn
X28=[43.3 46.7 46.1 49.1 45.6 46.6
    42.6 46.2 45.1 41.3 45.2 43.7
    44.7 47.3 43.9 45.3 49.2 50.6
    26 26.1 20.4 25.3 26.5 28.5];
x28=[X28(1,:),X28(2,:),X28(4,:)];
x28m=[mean(X28(1,:)), mean(X28(2,:)),mean(X28(4,:))];

Y28=[zeros(1,length(X28))
    5*ones(1,length(X28))
    15*ones(1,length(X28))];
y28=[Y28(1,:),Y28(2,:),Y28(3,:)];
y28m=[0 5 15];

figure(2)
subplot(1,2,1)
boxplot(X28','Labels',{'0%','5%','5%E','15%'})
axis([0 5 20 55])
xlabel('blandning')
ylabel('MPa')
title('Tryckning 28 dygn')

%figure
subplot(1,2,2)
```

```
plot(y28,x28,'*')
hold on
%plot(y28m,x28m)
hold off
axis([-5 20 15 55])
xlabel('blandning %')
ylabel('MPa')
title('Tryckning 28 dygn, bränt musselskal')

%% ttest 7dygn med avvikare
x1=X7(1,:);
x2=X7(2,:);
x3=X7(3,:);
x4=X7(4,:);

n1=length(x1);
n2=length(x2);
n3=length(x3);
n4=length(x4);

%medel värden
x1m=sum(x1)./n1;
x2m=sum(x2)./n2;
x3m=sum(x3)./n3;
x4m=sum(x4)./n4;

Xm=[x1m x2m x3m x4m];

%varians
S12=sum((x1-x1m).^2)/(n1-1);
S22=sum((x2-x2m).^2)/(n2-1);
S32=sum((x3-x3m).^2)/(n3-1);
S42=sum((x4-x4m).^2)/(n4-1);

Sn2=[S12 S22 S32 S42];

%frihetsgrader då variansen för behandlingarna är lika
dfk12=(n1+n2-2);
dfk13=(n1+n3-2);
dfk14=(n1+n4-2);
dfk23=(n2+n3-2);
dfk24=(n2+n4-2);
dfk34=(n3+n4-2);

dflika=[dfk12 dfk13 dfk14 dfk23 dfk24 dfk34];


dfi12=(S12/n1+S22/n2)^2/(((S12/n1)^2/(n1-1))+((S22/n2)^2/(n2-1)));
dfi13=(S12/n1+S32/n3)^2/(((S12/n1)^2/(n1-1))+((S32/n3)^2/(n3-1)));
dfi14=(S12/n1+S42/n4)^2/(((S12/n1)^2/(n1-1))+((S42/n4)^2/(n4-1)));
dfi23=(S22/n2+S32/n3)^2/(((S22/n2)^2/(n2-1))+((S32/n3)^2/(n3-1)));
dfi24=(S22/n2+S42/n4)^2/(((S22/n2)^2/(n2-1))+((S42/n4)^2/(n4-1)));
dfi34=(S32/n3+S42/n4)^2/(((S32/n3)^2/(n3-1))+((S42/n4)^2/(n4-1)));

dfolika=[dfi12 dfi13 dfi14 dfi23 dfi24 dfi34];

Sp122=((n1-1)*S12+(n2-1)*S22)./(n1+n2-2);
Sp132=((n1-1)*S12+(n3-1)*S32)./(n1+n3-2);
Sp142=((n1-1)*S12+(n4-1)*S42)./(n1+n4-2);
```

```
Sp232=((n2-1)*S22+(n3-1)*S32)./(n2+n3-2);
Sp242=((n2-1)*S22+(n4-1)*S42)./(n2+n4-2);
Sp342=((n3-1)*S32+(n4-1)*S42)./(n3+n4-2);

Sp2=[Sp122 Sp132 Sp142 Sp232 Sp242 Sp342];


t012k=(x1m-x2m)./sqrt(Sp122*(1/n1+1/n2));
t013k=(x1m-x3m)./sqrt(Sp132*(1/n1+1/n3));
t014k=(x1m-x4m)./sqrt(Sp142*(1/n1+1/n4));
t023k=(x2m-x3m)./sqrt(Sp232*(1/n2+1/n3));
t024k=(x2m-x4m)./sqrt(Sp242*(1/n2+1/n4));
t034k=(x3m-x4m)./sqrt(Sp342*(1/n3+1/n4));

t0k=[t012k t013k t014k t023k t024k t034k];

t012i=(x1m-x2m)/sqrt(S12/n1+S22/n2);
t013i=(x1m-x3m)/sqrt(S12/n1+S32/n3);
t014i=(x1m-x4m)/sqrt(S12/n1+S42/n4);
t023i=(x2m-x3m)/sqrt(S22/n2+S32/n3);
t024i=(x2m-x4m)/sqrt(S22/n2+S42/n4);
t034i=(x3m-x4m)/sqrt(S32/n3+S42/n4);

t0i=[t012i t013i t014i t023i t024i t034i];

disp('t0 för jämförelse av prov vid 7 dygn med avvikare')
disp('där 1 är 0%, 2 är 5%, 3 är 5%E och 4 är 15%:')
disp(' ')
disp('   1 och 2   1 och 3   1 och 4   2 och 3   2 och 4   3 och 4')
disp(t0i)


%% ttest 7dygn utan avvikare
x1=[X7(1,1) X7(1,3:6)];
x2=X7(2,:);
x3=[X7(3,1:4)];
x4=X7(4,:);

n1=length(x1);
n2=length(x2);
n3=length(x3);
n4=length(x4);

%medel värden
x1m=sum(x1)./n1;
x2m=sum(x2)./n2;
x3m=sum(x3)./n3;
x4m=sum(x4)./n4;

Xm=[x1m x2m x3m x4m];

%varians
S12=sum((x1-x1m).^2)/(n1-1);
S22=sum((x2-x2m).^2)/(n2-1);
S32=sum((x3-x3m).^2)/(n3-1);
S42=sum((x4-x4m).^2)/(n4-1);

Sn2=[S12 S22 S32 S42];
```

```
%frihetsgrader då variansen för behandlingarna är lika
dfk12=(n1+n2-2);
dfk13=(n1+n3-2);
dfk14=(n1+n4-2);
dfk23=(n2+n3-2);
dfk24=(n2+n4-2);
dfk34=(n3+n4-2);

dflika=[dfk12 dfk13 dfk14 dfk23 dfk24 dfk34];


dfi12=(S12/n1+S22/n2)^2/(((S12/n1)^2/(n1-1))+((S22/n2)^2/(n2-1)));
dfi13=(S12/n1+S32/n3)^2/(((S12/n1)^2/(n1-1))+((S32/n3)^2/(n3-1)));
dfi14=(S12/n1+S42/n4)^2/(((S12/n1)^2/(n1-1))+((S42/n4)^2/(n4-1)));
dfi23=(S22/n2+S32/n3)^2/(((S22/n2)^2/(n2-1))+((S32/n3)^2/(n3-1)));
dfi24=(S22/n2+S42/n4)^2/(((S22/n2)^2/(n2-1))+((S42/n4)^2/(n4-1)));
dfi34=(S32/n3+S42/n4)^2/(((S32/n3)^2/(n3-1))+((S42/n4)^2/(n4-1)));

dfolika=[dfi12 dfi13 dfi14 dfi23 dfi24 dfi34];

Sp122=((n1-1)*S12+(n2-1)*S22)./(n1+n2-2);
Sp132=((n1-1)*S12+(n3-1)*S32)./(n1+n3-2);
Sp142=((n1-1)*S12+(n4-1)*S42)./(n1+n4-2);
Sp232=((n2-1)*S22+(n3-1)*S32)./(n2+n3-2);
Sp242=((n2-1)*S22+(n4-1)*S42)./(n2+n4-2);
Sp342=((n3-1)*S32+(n4-1)*S42)./(n3+n4-2);

Sp2=[Sp122 Sp132 Sp142 Sp232 Sp242 Sp342];


t012k=(x1m-x2m)./sqrt(Sp122*(1/n1+1/n2));
t013k=(x1m-x3m)./sqrt(Sp132*(1/n1+1/n3));
t014k=(x1m-x4m)./sqrt(Sp142*(1/n1+1/n4));
t023k=(x2m-x3m)./sqrt(Sp232*(1/n2+1/n3));
t024k=(x2m-x4m)./sqrt(Sp242*(1/n2+1/n4));
t034k=(x3m-x4m)./sqrt(Sp342*(1/n3+1/n4));

t0k=[t012k t013k t014k t023k t024k t034k];

t012i=(x1m-x2m)/sqrt(S12/n1+S22/n2);
t013i=(x1m-x3m)/sqrt(S12/n1+S32/n3);
t014i=(x1m-x4m)/sqrt(S12/n1+S42/n4);
t023i=(x2m-x3m)/sqrt(S22/n2+S32/n3);
t024i=(x2m-x4m)/sqrt(S22/n2+S42/n4);
t034i=(x3m-x4m)/sqrt(S32/n3+S42/n4);

t0i=[t012i t013i t014i t023i t024i t034i];

disp('t0 för jämförelse av prov vid 7 dygn utan avvikare')
disp('där 1 är 0%, 2 är 5%, 3 är 5%E och 4 är 15%:')
disp(' ')
disp('   1 och 2   1 och 3   1 och 4   2 och 3   2 och 4   3 och 4')
disp(t0i)
%% ttest 28dygn med avvikare

x1=X28(1,:);
x2=X28(2,:);
x3=X28(3,:);
```

```
x4=X28(4,:);

n1=length(x1);
n2=length(x2);
n3=length(x3);
n4=length(x4);

%medel värden
x1m=sum(x1)./n1;
x2m=sum(x2)./n2;
x3m=sum(x3)./n3;
x4m=sum(x4)./n4;

Xm=[x1m x2m x3m x4m];

%varians
S12=sum((x1-x1m).^2)/(n1-1);
S22=sum((x2-x2m).^2)/(n2-1);
S32=sum((x3-x3m).^2)/(n3-1);
S42=sum((x4-x4m).^2)/(n4-1);

Sn2=[S12 S22 S32 S42];

%frihetsgrader då variansen för behandlingarna är lika
dfk12=(n1+n2-2);
dfk13=(n1+n3-2);
dfk14=(n1+n4-2);
dfk23=(n2+n3-2);
dfk24=(n2+n4-2);
dfk34=(n3+n4-2);

dflika=[dfk12 dfk13 dfk14 dfk23 dfk24 dfk34];


dfi12=(S12/n1+S22/n2)^2/(((S12/n1)^2/(n1-1))+((S22/n2)^2/(n2-1)));
dfi13=(S12/n1+S32/n3)^2/(((S12/n1)^2/(n1-1))+((S32/n3)^2/(n3-1)));
dfi14=(S12/n1+S42/n4)^2/(((S12/n1)^2/(n1-1))+((S42/n4)^2/(n4-1)));
dfi23=(S22/n2+S32/n3)^2/(((S22/n2)^2/(n2-1))+((S32/n3)^2/(n3-1)));
dfi24=(S22/n2+S42/n4)^2/(((S22/n2)^2/(n2-1))+((S42/n4)^2/(n4-1)));
dfi34=(S32/n3+S42/n4)^2/(((S32/n3)^2/(n3-1))+((S42/n4)^2/(n4-1)));

dfolika=[dfi12 dfi13 dfi14 dfi23 dfi24 dfi34];

Sp122=((n1-1)*S12+(n2-1)*S22)./(n1+n2-2);
Sp132=((n1-1)*S12+(n3-1)*S32)./(n1+n3-2);
Sp142=((n1-1)*S12+(n4-1)*S42)./(n1+n4-2);
Sp232=((n2-1)*S22+(n3-1)*S32)./(n2+n3-2);
Sp242=((n2-1)*S22+(n4-1)*S42)./(n2+n4-2);
Sp342=((n3-1)*S32+(n4-1)*S42)./(n3+n4-2);

Sp2=[Sp122 Sp132 Sp142 Sp232 Sp242 Sp342];


t012k=(x1m-x2m)./sqrt(Sp122*(1/n1+1/n2));
t013k=(x1m-x3m)./sqrt(Sp132*(1/n1+1/n3));
t014k=(x1m-x4m)./sqrt(Sp142*(1/n1+1/n4));
t023k=(x2m-x3m)./sqrt(Sp232*(1/n2+1/n3));
t024k=(x2m-x4m)./sqrt(Sp242*(1/n2+1/n4));
t034k=(x3m-x4m)./sqrt(Sp342*(1/n3+1/n4));
```

```
t0k=[t012k t013k t014k t023k t024k t034k];

t012i=(x1m-x2m)/sqrt(S12/n1+S22/n2);
t013i=(x1m-x3m)/sqrt(S12/n1+S32/n3);
t014i=(x1m-x4m)/sqrt(S12/n1+S42/n4);
t023i=(x2m-x3m)/sqrt(S22/n2+S32/n3);
t024i=(x2m-x4m)/sqrt(S22/n2+S42/n4);
t034i=(x3m-x4m)/sqrt(S32/n3+S42/n4);

t0i=[t012i t013i t014i t023i t024i t034i];

disp('t0 för jämförelse av prov vid 28dygn')
disp('där 1 är 0%, 2 är 5%, 3 är 5%E och 4 är 15%:')
disp(' ')
disp('   1 och 2   1 och 3   1 och 4   2 och 3   2 och 4   3 och 4')
disp(t0i)

%% ttest 28dygn utan avvikare

x1=[X28(1,2:3), X28(1,5:6)];
x2=X28(2,:);
x3=X28(3,:);
x4=[X28(4,1:2), X28(4,4:5)];

n1=length(x1);
n2=length(x2);
n3=length(x3);
n4=length(x4);

%medel värden
x1m=sum(x1)./n1;
x2m=sum(x2)./n2;
x3m=sum(x3)./n3;
x4m=sum(x4)./n4;

Xm=[x1m x2m x3m x4m];

%varians
S12=sum((x1-x1m).^2)/(n1-1);
S22=sum((x2-x2m).^2)/(n2-1);
S32=sum((x3-x3m).^2)/(n3-1);
S42=sum((x4-x4m).^2)/(n4-1);

Sn2=[S12 S22 S32 S42];

%frihetsgrader då variansen för behandlingarna är lika
dfk12=(n1+n2-2);
dfk13=(n1+n3-2);
dfk14=(n1+n4-2);
dfk23=(n2+n3-2);
dfk24=(n2+n4-2);
dfk34=(n3+n4-2);

dflika=[dfk12 dfk13 dfk14 dfk23 dfk24 dfk34];


dfi12=(S12/n1+S22/n2)^2/(((S12/n1)^2/(n1-1))+((S22/n2)^2/(n2-1)));
```

```
dfi13=(S12/n1+S32/n3)^2/(((S12/n1)^2/(n1-1))+((S32/n3)^2/(n3-1)));
dfi14=(S12/n1+S42/n4)^2/(((S12/n1)^2/(n1-1))+((S42/n4)^2/(n4-1)));
dfi23=(S22/n2+S32/n3)^2/(((S22/n2)^2/(n2-1))+((S32/n3)^2/(n3-1)));
dfi24=(S22/n2+S42/n4)^2/(((S22/n2)^2/(n2-1))+((S42/n4)^2/(n4-1)));
dfi34=(S32/n3+S42/n4)^2/(((S32/n3)^2/(n3-1))+((S42/n4)^2/(n4-1)));

dfolika=[dfi12 dfi13 dfi14 dfi23 dfi24 dfi34];

Sp122=((n1-1)*S12+(n2-1)*S22)./(n1+n2-2);
Sp132=((n1-1)*S12+(n3-1)*S32)./(n1+n3-2);
Sp142=((n1-1)*S12+(n4-1)*S42)./(n1+n4-2);
Sp232=((n2-1)*S22+(n3-1)*S32)./(n2+n3-2);
Sp242=((n2-1)*S22+(n4-1)*S42)./(n2+n4-2);
Sp342=((n3-1)*S32+(n4-1)*S42)./(n3+n4-2);

Sp2=[Sp122 Sp132 Sp142 Sp232 Sp242 Sp342];


t012k=(x1m-x2m)./sqrt(Sp122*(1/n1+1/n2));
t013k=(x1m-x3m)./sqrt(Sp132*(1/n1+1/n3));
t014k=(x1m-x4m)./sqrt(Sp142*(1/n1+1/n4));
t023k=(x2m-x3m)./sqrt(Sp232*(1/n2+1/n3));
t024k=(x2m-x4m)./sqrt(Sp242*(1/n2+1/n4));
t034k=(x3m-x4m)./sqrt(Sp342*(1/n3+1/n4));

t0k=[t012k t013k t014k t023k t024k t034k];

t012i=(x1m-x2m)/sqrt(S12/n1+S22/n2);
t013i=(x1m-x3m)/sqrt(S12/n1+S32/n3);
t014i=(x1m-x4m)/sqrt(S12/n1+S42/n4);
t023i=(x2m-x3m)/sqrt(S22/n2+S32/n3);
t024i=(x2m-x4m)/sqrt(S22/n2+S42/n4);
t034i=(x3m-x4m)/sqrt(S32/n3+S42/n4);

t0i=[t012i t013i t014i t023i t024i t034i];

disp('t0 för jämförelse av prov vid 28dygn utan avvikare')
disp('där 1 är 0%, 2 är 5%, 3 är 5%E och 4 är 15%:')
disp(' ')
disp('   1 och 2   1 och 3   1 och 4   2 och 3   2 och 4   3 och 4')
disp(t0i)
```

INSTITUTIONEN FÖR ARKITEKTUR OCH SAMHÄLLSBYGGNAD
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2021
www.chalmers.se

CHALMERS