



LUND UNIVERSITY

Om hysteresis mellan porvattentryck och fukthalt : konsekvenser för uttorkningskrympning och frostbeständighet

Fagerlund, Göran

1999

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Fagerlund, G. (1999). *Om hysteresis mellan porvattentryck och fukthalt : konsekvenser för uttorkningskrympning och frostbeständighet*. (Rapport TVBM (Intern 7000-rapport); Vol. 7138). Avd Byggnadsmaterial, Lunds tekniska högskola.

Total number of authors:

1

General rights

Unless other specific re-use rights are stated the following general rights apply:

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Read more about Creative commons licenses: <https://creativecommons.org/licenses/>

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

LUND UNIVERSITY

PO Box 117
221 00 Lund
+46 46-222 00 00



LUNDS TEKNISKA HÖGSKOLA

Lunds universitet

Avd Byggnadsmaterial

OM HYSTERESIS MELLAN PORVATTENTRYCK OCH FUKTHALT

Konsekvenser för uttorkningskrampning och frostbeständighet

Göran Fagerlund

Rapport TVBM-7138
Lund 1999



LUNDS TEKNISKA HÖGSKOLA
Lunds universitet

Avd Byggnadsmaterial

OM HYSTERESIS MELLAN PORVATTENTRYCK OCH FUKTHALT

Konsekvenser för uttorkningskrämpning och frostbeständighet

Göran Fagerlund

Om hysteresis mellan porvattentryck och fukthalt

Klassisk hysteresisteori

Studera modellporsystemet i Fig 1 och 2. Vid uppfuktning (Fig 1(a)) fylls först porer 1 och sedan por 2. Porvattenundertrycket är $2\sigma/r_1$ vid vattenhalten w_1 . Då befinner sig menisken vid materialytan. Genom en mycket liten (försumbar) vattenabsorption i porer 1 minskar porundertrycket genom att meniskens krökningsradie ökar. Por 2 förblir tom. När trycket når $2\sigma/r_2$ fylls por 2 varvid vattenhalten ökar till w_1+w_2 . Genom ytterligare en liten (försumbar) vattenhaltsökning blir menisken i porer 1 plan varvid portrycket är noll.

Vid uttorkning (Fig 1(b)) töms porer 1 gradvis genom att meniskradien gradvis minskar. När undertrycket når $2\sigma/r_1$ töms hela porsystemet varvid vattenhalten minskar med w_1+w_2 .

Man får alltså en hysteresis-slinga enligt Fig 2.

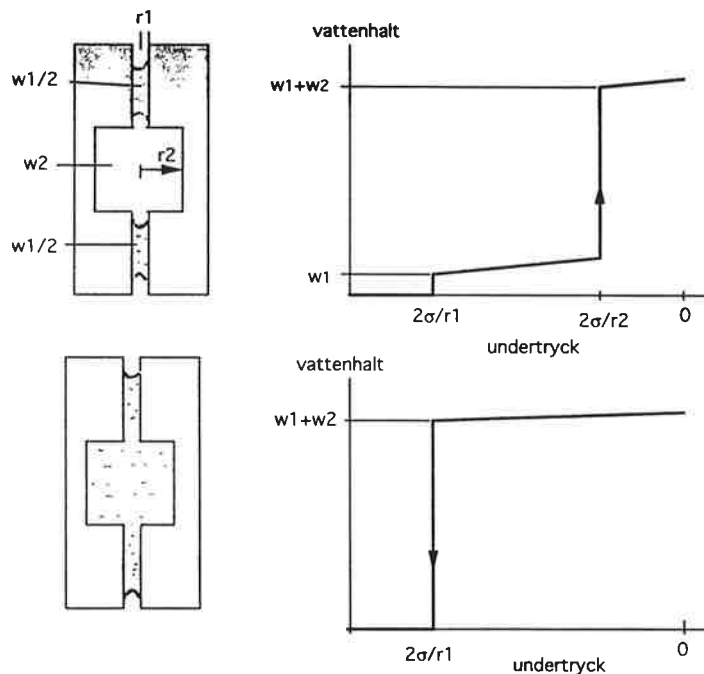


Fig 1: Pormodell. (a) Absorptionsförlopp. (b) Desorptionsförlopp

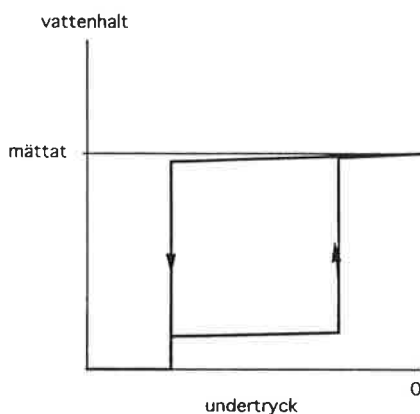


Fig 2: Hysteresisslinga hos pormodellen enligt Fig 1

Effekt av klassisk hysteresisteori på uttorkningskrympningen

Låt oss anta att krympning beror på porvattenundertryck. I så fall innebär klassisk hysteresisteori att vi skulle få ett samband mellan vattenhaltsförlust och krympning enligt figuren. Redan en mycket liten vattenförlust skulle ge en mycket stor krympning, dels på grund av att porvattenundertrycket är mycket stort (ca $2\sigma/r_1$), dels på grund av att den "våta porarean" över vilken porvattenundertrycket verkar är mycket stor. Maximal krympning skulle uppstå just innan porer 1 och 2 töms. Principen visas i Fig 3.

När dessa porer töms skulle i princip porsystemet svälla eftersom inget porvatten finns kvar. Detta sker inte i ett verkligt material eftersom man i ett sådant även har porer som är mindre än r_1 vilka innehåller kapillärvatten med undertryck. Dessutom har ett verkligt material en viss mängd adsorberat vatten som påverkar volymändringarna. Faktum är dock att det finns vissa observationer av att torkande material kan få en mer eller mindre momentan expansion ungefär vid porvattenundertryck av storleksordningen 70 MPa motsvarande ca 60% rf, se Fig 4, /1/. En stor del av krympningen kvarstår dock.

Värdet 70MPa är mindre än det värde på vattens draghållfasthet som anges av flera författare, se avsnitt *Kommentarer* nedan. Fuktnivån 60% rf motsvarande undertrycket 70 MPa överensstämmer dock väl med de indikationer om uppkomst av en vattenmenisk på grund av kapillärkondensation vilken iakttagits av Lindmark /2/ genom mikrokolorimetriska mätningar.

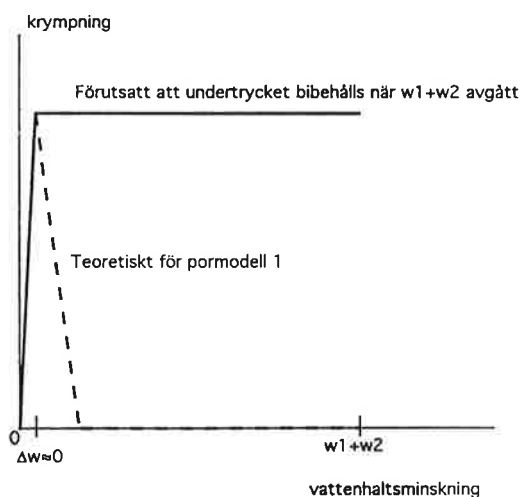


Fig 3: Krympningsförlopp enligt klassisk hysteresisteori. Pormodell enligt Fig 1.

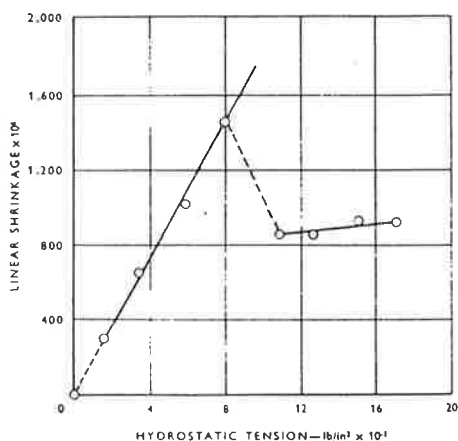


Fig 4: Observerat samband mellan krympning och porvattenundertryck hos Vycor-glas, /1/.

Defekter i klassisk hysteresisteori

Klassisk hysteresisteori leder till ett resultat som strider mot observerade krympningsförlopp. Dessa uppvisar nämligen normalt ett relativt linjärt samband mellan vattenhaltsförlust och krympning. Exempel är betong. Denna har i princip porsystem där grövre kapillärporer stängs in av ett finporöst gelporsystem, dvs ett porsystem som representeras av den enkla modellen ovan. I princip skulle alltså ingen krympning kunna ske förrän det fina porsystemet tömts. Man skulle när detta sker få en stor momentan vattenförlust som egentligen inte skulle ge krympning utan snarast svällning eftersom stora delar av effekten av porvattenundertrycket försvinner när vattnet försvinner. Porvattnet får plötsligt en mindre effektiv våtporarea att verka mot. I verkligheten är krympningen i stort sett direkt proportionell mot vattenhaltsförlusten vilket enbart kan förklaras teoretiskt om man antar att vattenavgången startar från de grövsta porerna och sedan fortskrider från finare och finare porer. Denna process är dock förbjuden enligt klassisk hysteresisteori. Exempel på uppmätta linjära krympnings-vattenförlust-förlopp visas i Fig 5.

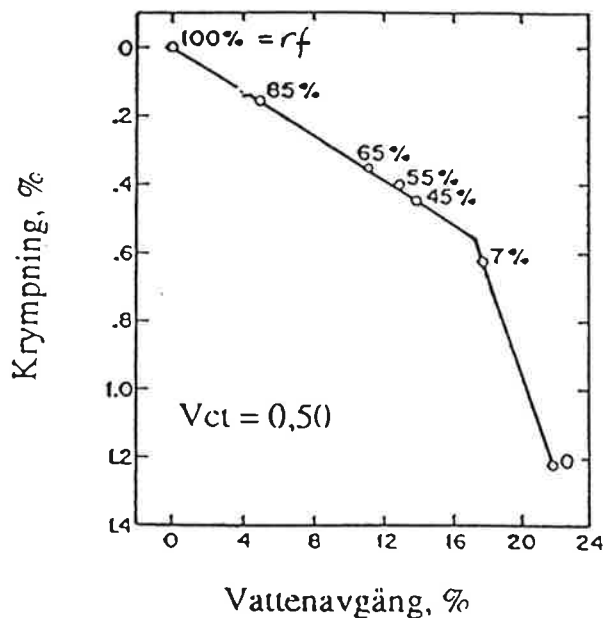


Fig 5: Exempel på uppmätta linjära krympförlopp hos cementpasta, Verbeck och Helmuth /3/.

Om man tex vattenmättar en betong med hög lufthalt eller betong med lättballast skulle i princip krympningsförloppet enligt klassisk hysteresisteori vara exakt detsamma som för samma betong (samma cementpasta) utan luft. De grova luftporerna ($<10\mu\text{m}$) skulle inte kunna tömmas förrän de omgivande fina och initialt vattenmättade kapillärporerna ($<0,1\mu\text{m}$) är tömda. I verkligheten fås dock ett krympförlopp enligt Fig 6, dvs man har först en stor vattenhaltsförlust som inte ger krympning varefter det normala krympnings-vattenhaltsförlust-sambandet uppträder. Den första vattenförlusten utgörs rimligen av förlust av vatten från de grova porerna vilket visas av att krympningskurvan blir linjär om de grova porerna från början är luftfyllda. I Fig 7 visas krympningsmätningar hos normalbetong och lättballastbetong som visar att tidsförloppen är helt olika. Nämnvärd krympning uppstår inte hos lättballastbetongen förrän efter ca 2 veckors torkning medan den sker direkt hos normalbetong.

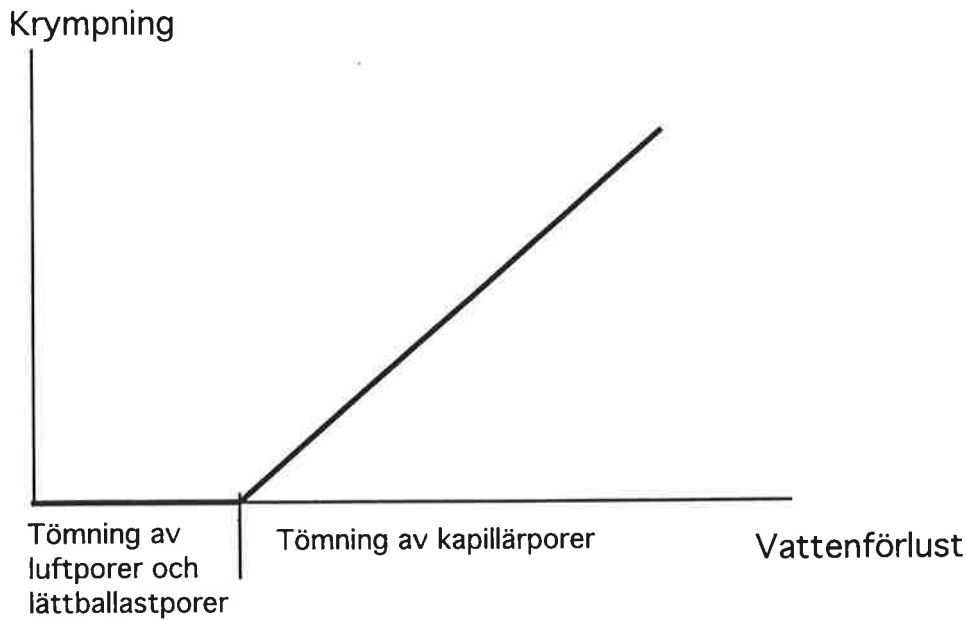


Fig 6: Principiella samband mellan vattenförlust och krympning hos initieilt vattenmättad betong med hög lufthalt eller lättballast.

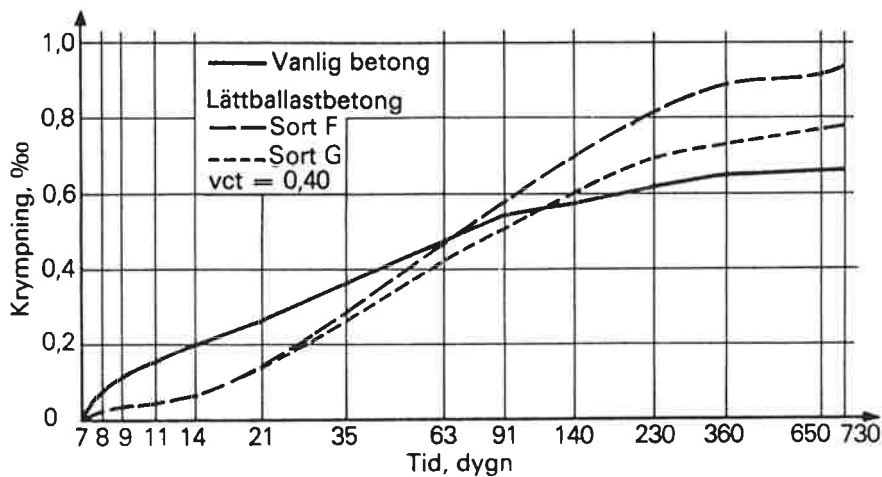


Fig 7: Uppmätta krympförlopp hos lättballastbetong, /4/.

Modifierad hystersisteori

En förklaring till diskrepansen mellan klassisk teori och verkliga uppträdande fenomen ges av Powers /5/ baserat på en teoretisk analys av Bernath /6/ vilken i sin tur baseras på klassisk kärnbildningsteori enligt Volmer /7/. Vi återvänder till Fig 1. I och med att en vattenmenisk bildas när porer 1 börjar torka uppstår ett undertryck i porvattnet. Detta är lika högt i por 2 som i por 1. När totala porvattentrycket $p_0 - \Delta p$ (där p_0 är yttre lufttrycket och $\Delta p = 2\sigma/r_k$ där r_k är meniskradien) når mättnadsångtrycket vid den rådande temperaturen (2338 Pa vid +20°C) börjar vattnet koka, dvs ångblåsor slår upp. Därmed skulle i princip inte längre ett kontinuerligt vattensystem kunna existera i por-systemet. Inte heller skulle något kapillärt undertryck kunna fortplanta sig genom por-systemet. En ångbubbla kan emellertid bara uppstå och vara stabil om den kan nå en viss radie vars storlek beror på porvattenundertrycket. På basis av Bernath's teori /6/ formulerar Powers följande uttryck för den minsta möjliga radien hos en gasbubbla om denna skall kunna vara stabil:

$$r^* = (4/3) \cdot (\sigma/p^*) \quad (1)$$

Där r^* är "kritiska" radien ("nukleeringsradien") hos den minsta möjliga stabila gasbubblan vid porvattenundertrycket p^*
 σ är ytspänningen vatten-luft

Om bubbelradien $r > r^*$ kommer bubblan att växa tills den blir stabil eller tills porväggen förhindrar fortsatt tillväxt. Om $r < r^*$ kommer bubblan att kollapsa. Bubblor med radien r^* kan bara uppstå i porer med radier $> r^* + t$ där t är adsorberade vattenskiktets tjocklek. Powers sätter $t = 5 \text{ \AA}$ motsvarande ca 2 vattenmolekyler tjocklek i tätpackad struktur.

Värdet p^* beror på krökningsradien r_k hos yttre vattenmeniskerna enligt Laplaces lag

$$p^* = 2 \cdot \sigma / r_k \quad (2)$$

r_k och p^* beror i sin tur på r_f enligt Kelvins lag. Det finns således ett samband mellan yttre r_f och storlek på stabila ångbubblor. Ju lägre r_f är desto mindre kan den por vara i vilken ångbubblor är stabila. Motsatt gäller att bubblor kan bara slå upp i stora porer vid höga r_f (låga porvattenundertryck).

I tabellen ges samband mellan r_f , porvattenundertryck p^* , nukleeringsradie r^* och erforderlig porradie $r^* + t$. Kelvinradien är den porradie som motsvarar r_f enligt Kelvinekvationen.

r_f (%)	p^* (MPa)	r^* (Å)	porradie $r^* + t$ (Å)	r_k "Kelvinradie" (Å)
98	2,7	365	370	545
96	5,5	179	184	269
92	11,3	87	92	132
85	22,0	45	50	68
70	48,3	20	25	31
50	93,8	10	15	16

Analysen innebär att stabila ångbubblor kan slå upp i porer som är större än en viss radie när ett visst porvattenundertryck uppnåtts. Motsvarande bubbelradie för nukleering är alltid mindre än Kelvinradien på den menisk som ger undertrycket. Skillnaden mellan dessa båda radier är emellertid inte stor vilket även innebär att den r_f som ger undertrycket och den r_f som enligt Kelvinekvationen motsvarar radien r^* är rätt lika. Exempel: En meniskradie lika stor som $r^* = 87 \text{ \AA}$ motsvarar 88% r_f . Skillnaden i r_f är således enbart 92-88=4%. Detta innebär att det kan existera ett kontinuerligt system av kapillärvatten bestående av porer med radier $< (r^* + t)$. Det kapillära undertrycket i detta vattenfyllda porsystem bestäms av kröknigen hos den yttre vattenmenisken

Vid jämvikt kommer bubblan att ha samma radie som vattenmenisken $r = r_k$. Detta förutsätter att den por i vilken bubblan befinner sig har en radie som är minst lika med $r_k + t$.

Dessa bubblor medför att vatten transporteras ut ur den por där bubblan befinner sig varvid poren gradvis töms utan att yttre vattenmeniskerna behöver ändras, dvs r_f är konstant så länge poren är under tömning. Mekanismen skulle innebära att stora porer töms före små porer vilket är omöjligt enligt klassisk hysteresteori.

För att flytta vatten krävs en kraft. Powers beskriver inte denna men det är rimligt att anta att det tryck som får bubblan att expandera är skillnaden mellan aktuellt tryck i bubblan och jämviktstrycket som är 0 (vid jämvikt är $r = r_k$, dvs inre trycket i bubblan vid jämvikt är $p = -p^* + 2\sigma/r_k = 0$)

$$\Delta p = 2\sigma/r \quad (3)$$

Där r är aktuell bubbelradie. Exempel: När $r = 100 \text{ \AA}$ är drivande övertrycket 14,8 MPa.

Den por som töms är enligt tabellen ungefär lika stor som den por som motsvarar yttre rf. När bubblan kommit till jämvikt är den lika stor som Kelvinradien hos vattenmeniskerna. Detta skulle förklara varför man ofta får ett linjärt samband mellan vattenförlust och krympning vilket tex gäller betong. Ett sådant samband förutses nämligen teoretiskt på basis av desorptionsisotermen om man antar att stora porer töms före små, men inte om man använder klassisk hysteresisteori vilket visats ovan. Betong har en porstorleksfördelning där den största poren är max ca $0,05 \mu\text{m}$, dvs bubblor kommer att slå upp i alla dessa porer så snart rf sjunker till 99,998%. Dessa porer töms då. Sedan töms allt mindre porer i en sekvens som beskrivs av porstorleksfördelningen.

I betong med luftporer eller lättballast kommer gasbubblor att slå upp i dessa porer redan vid mycket små undertryck. Exempel: En por med radie $10 \mu\text{m}$ töms redan vid ett undertryck av 15Pa.

Kommentarer

Den föreslagna teorien medför en del intressanta konsekvenser varav tre skall nämnas.

1. Observerad hysteresis i jämviktsfuktkurvan

Enligt den beskrivna teorien skulle överhuvud taget ingen hysteresis kunna förekomma mellan absorption och desorption. Sådan iaktas dock ofta, framförallt i hygroskopiskt område. Det finns emellertid andra orsak till hysteresis som alltid kommer att finnas även om ång-nukleeringsmekanismen enligt ovan beaktas. En viktig sådan orsak sammanhänger med att absorption sker på en cylindrisk vattenyta i en cylinderkapillär medan desorption sker från en sfärisk vattenyta. Denna mekanism ger en viss hysteresis. Exempel: I en cylinderpor med radien 100\AA sker adsorption vid 94,6% (meniskens hydrauliska radie är 100\AA) och desorption vid 89,5% (meniskens hydrauliska radie är 50\AA).

Den föreslagna mekanismen har kanske dessutom sin största praktiska betydelse i samband med fuktfixering i grova porer över det hygroskopiska området, se tex punkt 3 nedan. Inom detta område leder klassisk hysteresisteori till konsekvenser som strider mot observationer, tex när det gäller uttorkningskrympning.

2. Vattens draghållfasthet

Det förhållandet att ångbubblor inte kan uppstå i små porer om vattnet står under ett kapillärt undertryck ger en förklaring till varför vatten tycks ha en avsevärd draghållfasthet. Beräkningar av vattens draghållfasthet genomförda av Bernath /6/ baserade på hans "bubbelbildningsteori" ger värdet 110 MPa för temperaturen $+30\text{K}$. Bernath hänvisar till en annan teoretisk beräkning som ger värdet 132 MPa och till en experimentell mätning som visar att draghållfastheten är minst 28 MPa, ett värde som dock Bernath menar är lägre än verklig draghållfasthet. Apfel /8/, /9/ har studerat vätskors draghållfasthet. För vatten anger han ett hållfasthetsvärde mellan 120 och 150 MPa, /8/.

3. Modellering av kritisk vattenmättnadsgrad och livslängd i samband med frostnedbrytning

Frostbeständigheten bestäms i huvudsak av vattenhalten och vattenhaltsfördelningen mellan olika porer inom det överhygroskopiska området. Därför kommer hysteresisfenomen inom den grova delen av porstorleksfördelningen att spela en avgörande roll för frostbeständigheten.

Vid *absorption* torde alltid en mindre por (tex en luftpor i betong) vattenfyllas innan en angränsande större (luft-)por fylls. Detta följer av villkoret att en process strävar efter energiminimum. Detta medför att man kan beräkna en *kritisk vattenmättnadsgrad* teoretiskt genom kännedom om storleksfördelningen hos den grova delen av porsystemet och genom kännedom om det sanna kritiska luftporavståndet. Man kan även beräkna hur luftporavståndet minskar som funktion av vattenabsorptionstiden. Därmed kan man beräkna en *potentiell livslängd* som är den tid materialet kan suga vatten utan att frostsador sker. Teorien beskrivs i /10/.

Vid *desorption* från ett vattenmättat tillstånd är det inte alldeles uppenbart att en grövre por töms innan en angränsande mindre por töms. Klassisk hysteresisteori förbjuder ju detta enligt vad som beskrivs ovan. Detta leder teoretiskt till att man skulle få en annan kritisk vattenmättnadsgrad vid desorption än vid absorption. Hur den verkliga vattenmättnadsgraden skulle se ut skulle bero på materialets förhistoria. En livslängdsberäkning skulle således bli omöjlig om man inte vet exakt vilka porer som är vattenfyllda och vilka som är luftfyllda vid en given vattenmättnadsgrad.

Den föreslagna mekanismen skulle innebära att man vid tömning av ett grovt (luft-)porsystem alltid tömmer en grov por före en finare. Därvid räddas metoden att beräkna en potentiell livslängd. Denna skulle bli ungefär densamma oavsett hur materialets fukthistoria ser ut.

Ett sätt att verifiera om den föreslagna mekanismen är riktig (eller i varje fall att verifiera att den *kan vara* riktig) är att experimentellt bestämma den kritiska vattenmättnadsgraden hos ett och samma material som dels torkat till olika vattenmättnadsgrader före frysning, dels uppfuktats till olika vattenmättnadsgrader. Om resultatet blir detsamma visar detta att hysteresis av klassisk typ inte kan förekomma. Vid ett sådant försök måste proverna vara "strukturstabila", dvs den torkning som erfordras för att man skall kunna vattenfylla materialet före uttorkning till olika vattenmättnadsgrader får inte förändra strukturen i förhållande till de prover som uppfuktas.

Referenser

- /1/ TC Powers: Mechanisms of shrinkage and reversible creep of hardened cement paste. i "The Structure of Concrete and its Behaviour under Load", Proc of an International Conference, London, Sept 1965. Cement and Concrete Association, London 1968.
- /2/ S Lindmark: Mechanisms of Salt Frost Scaling of Portland Cement-bound Materials. Studies and Hypothesis. Avd Byggnadsmaterial, LTH, Rapport TVBM-1017, Lund 1998.
- /3/ G Verbeck och RA Helmuth: Structure and physical properties of cement paste. Proceedings of the 5th Int. Symp. on the Chemistry of Cement. Tokyo, 1968.
- /4/ Å Skarendahl: Lättballast och lättballastbetong. Cement- och Betonginstitutet. Handlingar Nr 47, Stockholm 1973.
- /5/ T.C. Powers: Properties of cement paste and concrete. Proc of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement. Washington DC, 1960.
- /6/ L Bernath: The theory of bubble formation in liquids. Ind. Eng. Chem. No 44, 1952.
- /7/ M Volmer: Kinetik der Phasenbildung. Verlag von Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig, 1939.
- /8/ RE Apfel: The tensile strengtkh of liquids. Scientific American, 1972 (?)
- /9/ RE Apfel: A novel technique for measuring the strength of liquids. The Journal of the Acoustic Society of America, Vol 49, No 1, 1971.
- /10/ G Fagerlund: Predicting the service life of concrete exposed to frost action through a modellinbg of the water absorption process in the air-pore system. i "The Modelling of Microstructure and its Potential for Studying Transport Properties and Durability", Kluwer Academic Publishers. 1996.