



# LUND UNIVERSITY

## Frostbeständighet : en doktorandkurs 1999 : kursinnehåll samt kursdeltagarnas seminarieuppgifter

Fagerlund, Göran

2000

[Link to publication](#)

### *Citation for published version (APA):*

Fagerlund, G. (2000). *Frostbeständighet : en doktorandkurs 1999 : kursinnehåll samt kursdeltagarnas seminarieuppgifter*. (Rapport TVBM (Intern 7000-rapport); Vol. 7155). 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



# **FROSTBESTÄNDIGHET**

## **Doktorandkurs 1999**

### **Kursinnehåll samt kursdeltagarnas seminarieuppgifter**

Göran Fagerlund  
Kursledare och redaktör



Innehåll	Sida
Förord	5
Kursdeltagare	5
Kursinnehåll	7
<b>Sture Lindmarks föreläsningar</b>	
Seminarium 2: Islinsbildning	11
Seminarium 4: Alternativa hypoteser	45
Seminarium 6: Provningsmetoder	49
<b>Deltagarnas seminarieuppgifter</b>	
Björn Johannesson: Theoretical permissible spacing of air bubbles in paste during freezing according to Powers hydraulic pressure method	55
Peter Utgenannt: Mikroskopisk och makroskopisk islinsbildning	71
Mårten Janz: Frostnedbrytning på grund av tösaltning	85
Tomas Ekström: Thermodynamics in freezing material	89
Peter Johansson: Frostbeständighet hos skiktade material	95
Katja Fridh: Livslängdsbedömning av betongkonstruktioner med avseende på inre frostbeständighet	101



# Förord

Doktorandkursen genomfördes under vårterminen 1999. Biträdande kursledare var Sture Lindmark som hösten 1998 disputerade vid avdelningen på en avhandling om saltfrostnedbrytning av betong.

Kursen genomfördes som en föreläsningsserie där de båda kursledarna gick igenom olika områden av frostbeständighetsproblemet.

Avslutningsvis tilldelades kursdeltagarna varsin seminarieuppgift som presenterades vid ett gemensamt seminarium.

I denna rapport presenteras kursinnehållet. Dessutom återges Sture Lindmarks sammanfattningar av hans föreläsningar. Slutligen presenteras kursdeltagarnas seminarieuppgifter.

Lund i maj 2000

Göran Fagerlund  
Kursledare

## Kursdeltagare

Tomas Ekström  
Katja Fridh  
Mårten Janz  
Björn Johannesson  
Peter Johansson  
Peter Utgenannt



# Kursinnehåll

Kursen baserades på centrala forskningsrapporter inom området. Såväl klassiska arbeten från 1940-talet som helt nya arbeten studerades. Nedan ges en lista på den litteratur som användes.

Skrifter med **fet stil** var huvudlitteratur i kursen. Den ger en allmän insikt i problemställningen. Övrig litteratur användes som bredvidläsning, som komplement till huvudlitteraturen

## Seminarium 1:

**Typ av frostsador. Inverkan av frostsador på mekaniska egenskaper. Hydrauliskt tryck. Frysning av slutna behållare**

- 1. Powers: The air requirement of frost resistant concrete. Highway Research Board, Proceedings, Vol 29, 1949.**
- 2. Fagerlund: Equations for calculating the mean free distance between aggregate particles or air-pores in concrete. CBI Forskning, Fo 8:77, 1977.**
3. Fagerlund: The critical size in connection with freezing of porous materials. Cementa 1986.
4. Fagerlund: Internal frost attack. State-of-the-art. Suggestions for future research. Ur "Frost resistance of concrete". Proceedings of the International RILEM Workshop, Essen 1997. F&N Spon, 1997.
5. Snyder: A numerical test of air void spacing equations. Advanced Cement-based Materials, 1998:8.
6. Fagerlund: Overheadbilder från föredraget

## Seminarium 2:

**Makroskopisk och mikroskopisk islinsbildning**

- 7. Everett: The thermodynamics of frost damage to porous solids. Transactions of the Faraday Society, 57, 1961.**
- 8. Setzer: Mico ice-lens formation: Manuskript från Universität Essen, 1998 (Presenterat vid konferens i Hanover, New Hampshire, USA, november 1998)**
- 9. Lindmark: "Islinsbildning" (Forelasningsanteckningar)**
10. Powers, Helmut: Theory of volume changes in hardened portland-cement paste during freezing. Highway Research Board. Proceedings 32:1953.
11. Lindmark: Mechanisms of Salt Frost Scaling of Portland Cement-bound Materials. Studies and Hypothesis. Avd Byggnadsmaterial, LTH, Rapport TVBM-1017 1998. (doktorsavhandling 1998.)

Följande två artiklar är av allmänt intresse, även när det gäller frost eftersom de visar att vatten faktiskt kan ta upp dragspänningar. Ingick inte i kursen men har viss betydelse även för frostangreppet.

12. Apfel: The tensile strength of liquids, Sci. American.
13. Apfel: A novel technique for measuring the strength of liquids. J. Acoustical Soc of America, Vol 49, No 1 1971.



### Seminarium 3: Saltfrostnedbrytning

14. Lindmark: Dr-avhandling 1998 (se referens 11. ovan)
15. Verbeck, Klieger: Studies of the "salt" scaling of concrete. Highway Research Board, Bull. No 150, Jan 1956
16. Marchand, Sellevold, Pigeon: The deicer salt scaling deterioration of concrete- an overview. Proc "Concrete Durability", ACI, Special Publication, SP 145.
17. Wessman: Kap 3.6 "Unsealed multi-cycle freeze-thaw tests- Scaling tests". Ingår i licentiatavhandlingen "Studies on the frost resistance of natural stone". Avdelning byggnads-material, LTH, Report TVBM-3077, 1997.
18. Pigeon: Frost resistance, a critical look. ACI Special Publication, SP 144-7 och ACI, Sprcial Publication, SP 144.
19. Arnfelt: Damage on concrete pavements by wintertime treatment. Statens Väginstitut, Meddelande 66, 1943.

### Seminarium 4: Alternativa nedbrytningshypoteser

20. Lindmark: Alternativa hypoteser. Kortfattad sammanfattning (Föreläsningssanteckningar)
21. Litvan: Phase transitions of adsorbates. IV: Mechanism of frost action in hardened cement paste. J. of the American Ceramic Society, Vol 55, No 1, 1972.
22. Hudec: Frost resistance of rock aggregates. Geology Department. University of Windsor, Canada, 1973.
23. Scherer: Crystallisation in pores. To be submitted to Cement and Concrete Research, Princeton University, 1999
24. Cady: Mechanisms of frost action in concrete aggregates. J. of Materials, Vol 4, No 2, 1969.
25. Helmuth: Dimensional changes of hardened portland cement pastes caused by temperature changes. Highway Research Board, Proceedings Vol 60, 1961

### Seminarium 5: Skrit-teorin. Livslängdsmodellering. Frostbeständighetsproblemets fuktmekaniska natur. Frostbeständighet hos två-fassystem

26. Fagerlund: The required air content of concrete. Workshop on Mass-Energy Transfer and Deterioration of Building Components. Paris Jan. 9-11, 1995.
27. Fagerlund: Prediction of the service life of concrete exposed to frost action through a modelling of the water absorption process in the air pore system. In Jennings (ed): "The modelling of microstructure and its potential for studying transport properties and durability": Kluwer academic Publishers, 1996.

28. Fagerlund: On the service life of concrete exposed to frost action. In "Freeze-thaw durability of concrete". E&FN Spon, 1997
29. Fagerlund: Utdrag ur "Frost resistance of concrete with porous aggregate". CBI, Rapport Fo2.78, 1978.

## Seminarium 6: Provningsmetoder

29. Lindmark: **Provningsmetoder. Principer. För- och nackdelar. Reproducerbarhet (Föreläsningssanteckningar)**
30. RILEM: **Draft recommendations for test methods for the freeze-thaw resistance of concrete. Slab test and cube test. Materials and Structures, 1995, 28.**
31. RILEM: **CDF Test. Test method for the freeze-thaw resistance of concrete. Tests with sodium chloride solution. Materials and Structures, 1996, 29**
32. ASTM C666: **Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing**
33. Siebel and Breit: **Standard Methods for Testing the Resistance of Concrete to Freezing and Thawing-European Round Robin Test. To be published in Concrete Precasting Plant and Technology 65, 1999.**
34. Fagerlund: **The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete. Materials and Structures, Vol 10, No 58, 1977.**
35. Powers: **Basic considerations pertaining to freezing-and thawing tests. Proceedings ASTM 1955**
36. Carlsson: **Frostprovning av tegel, BM-metoden. Avd byggnadsfysik, LTH, Rapport TVBH-7116, 1989.**

## Seminarium 7: Frostbeständighet hos olika typer av material

37. Fagerlund: **Kapitel "Frostbeständighet", ur Boken "Betongkonstruktioners Beständighet", Cementa 1991.**
38. Butterwoth: **The Frost Resistance of Brick and Tiles. Brit. Ceramic Society. Transactions Vol 1, Nr 2, 1964**
39. Mielenz et al: **Origin, Evolution and Effects of the Air-void System in Concrete. Part 1- Entrained air in unhardened concrete. J. of ACI, July 1958 (det finns 3 mycket intressanta artiklar till i samma serie)**
40. Scripture et al: **Influence of size grading of sand on air-entrainment. J. of ACI, Nov 1948.**
41. Klieger: **Something for nothing-Almost. Concrete International, Jan 1980 (Luftporbildningens historik)**
42. Larsen and Nielsen: **Decay of brick due to salt. Materials and Structures, Vol 23, 1990**



# DOKTORANDKURS "FROSTBESTÄNDIGHET"

## Seminarium 2: "Islinsbildning"

Sammanfattning

Islinsbildning i finporösa material - Indikationer på förekomst

Termodynamisk grund

Basic Thermodynamics of Ice Formation and Ice Spreading

Beräkning av drivande potential

Transportproblematik

Exempel: Tjälning i mark

Exempel: Mikroskopisk islinstillväxt i betong

Vilken mekanism dominerar? HP eller OP? (Helmuth 1961)

### **Sammanfattning**

Då bulkvatten kyls under 0°C (vid atmosfärstryck) kommer det att vilja övergå till is. De första iskärnor som bildas får emellertid ett sådant yt-volym förhållande att de inte blir termodynamiskt stabila jämfört med vattnet. De smälter därför omedelbart och vattnet blir istället underkylt. För att en iskärna skall bli stabil då den omges av vatten krävs att den når en viss storlek. I ett vattenmättat material med alltför trånga porer gör detta att is inte kan bildas, trots att vattnet alltså är termodynamiskt instabilt.

Den minsta storlek iskärnorna måste uppnå direkt i nukleeringen minskar med sjunkande temperatur. Efter viss avkylning kan därför stabila iskärnor börja bildas i de grövsta porerna i ett material med varierande porstorlek. Systemet innehåller därefter således både stabil is tillsammans med instabilt vatten (i de finare porerna). Det föreligger nu en skillnad i fri energi mellan dessa båda faser, vilken tenderar att driva en transport av fukt från de finare porerna till de bildade iskärnorna. Denna transport gör dels att iskärnorna växer, dels att de finare porerna töms på vätska - det fina porssystemet dräneras och materialet krymper, precis som vid normal uttorkning av fukt vid rumstemperatur.

Skillnaden i fri energi mellan faserna kan också uttryckas som en skillnad i ångtryck eller relativ fuktighet och transportberäkningen kan därigenom liknas vid en vanlig uttorkningsberäkning.

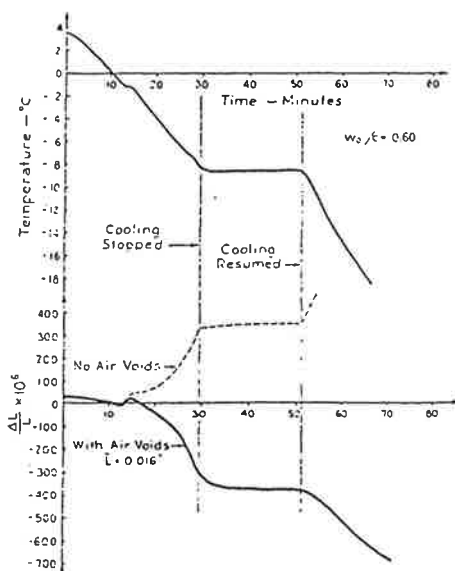
När dräneringen (uttorkningen) nått en viss omfattning, kommer skillnaden i fri energi mellan (de växande) iskropparna och det resterande porvattnet att jämnas ut. Fukttransporten, och därmed islinstillväxten, upphör.

### **Islinsbildning i finporösa material - Indikationer på förekomst**

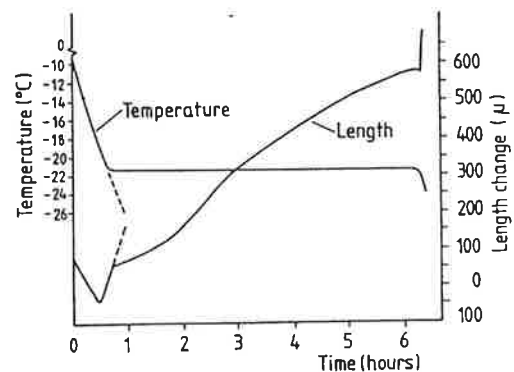
*(Powers&Helmuth 1953)*

Den första mekanism vi har behandlat i kursen är den om hydrauliska tryck, vilken framlades av Powers 1945 och vidare utvecklades under slutet av 1940-talet [P 1949]. Powers använde mätningar av luftporssystemets karaktäristiska värden i frostbeständig betong för att visa relevansen av denna hypotes. Senare rapporterade dock Powers och Helmuth [P 1953] resultat från mätningar av längdändringar under pågående frysning, vilka antydde att åtminstone en ytterligare mekanism är aktiv, figurerna 1-3. I figur 1 visas expansionernas beroende av

temperaturcykeln för cementpastor med vct 0.60. Då isbildningen börjar (i detta fall vid cirka  $-1^{\circ}\text{C}$ ) börjar pastan utan luft att expandera, medan den andra krymper. Vid  $-8.3^{\circ}\text{C}$  stoppades kylningen och temperaturen hölls konstant i 22 minuter. Under denna tid förblev bägge provernas längd i huvudsak oförändrad. Två fenomen i dessa kurvor talar för att någon annan mekanism än hydrauliska tryck måste vara aktiv. För det första bibehåller provet utan luft sin expansion. Enligt teorin om hydrauliska tryck skulle provet rimligen kontrahera under denna period, eftersom isbildningshastigheten avtar (eventuellt sker överhuvudtaget ingen fortsatt isbildning) och vattentrycket skulle därmed kunna sjunka, genom att vattnet får tid att flöda undan. För det andra krymper provet med luftinblandning väsentligt mer (under avkylningen från  $-1^{\circ}\text{C}$  till  $-8.3^{\circ}\text{C}$ ) än vad som kan beräknas från den termiska expansionskoefficienten (ungefär 4-4.5 gånger mer). Detta kan förklaras av att kapillärporerna dräneras så att prover krymper på samma sätt som vid uttorkning av fukt vid rumstemperatur. Detta antyder i sin tur att porvattentrycket sjunker under det initiella, vilket är i direkt motsats till vad som förutsägs av teorin om hydrauliska tryck.



Figur 1: Temperatur och expansioner vs. tid för pastor (vct 0.60) med och utan lufttillsats. [P 1953]



Figur 2: Expansion under period av konstant temperatur ( $-21^{\circ}\text{C}$ ) i pasta med vct 0.45 utan luftporer. [P 1953]

I figur 2 ges ytterligare ett exempel på expansion som författarna menade inte kan förklaras av teorin om hydrauliska tryck: I en pasta med vct 0.45 läses temperaturen konstant vid  $-21^{\circ}\text{C}$ , strax efter att provet börjat expandera (vid cirka  $-18^{\circ}\text{C}$ ). Härvid fortsätter expansionen i mer än 5 timmar, trots den förmodade avsaknaden av fortsatt isbildning. Detta kan inte förklaras av teorin om hydrauliska tryck.

Dessa fenomen, förklarade författarna, orsakas troligen av islinstillväxt liknande den som förekommer i samband med tjälning i mark. Sådan islinstillväxt orsakas av skillnader i fri energi mellan befintlig is och resterande porvatten.

### Termodynamisk grund

Sådan isbildning som Powers och Helmuth beskrev, brukar kallas makroskopisk islinstillväxt då den äger rum i jord. Härvid hämtas fukten huvudsakligen från det underliggande grundvattnet, och såväl islinstillväxt som fukttransportavstånd kan mätas i meter. Processen styrs i huvudsak av markens permeabilitet och den temperaturgradient som

finns i marken. Med mikroskopisk islinnsbildning avses sådan islinstillväxt som sker inne i ett finporöst material. Islinserna blir mikroskopiskt små och fukten hämtas från porer i alla riktningar i islinnsens omgivning. Temperaturgradienten över de transportavstånd som avses är i regel försumbart liten och processen styrs därmed mer av materialets vattenmättnadsgrad, dess permeabilitet och absoluta temperaturnivån.

Det följande är huvudsakligen ett utdrag ur [L 1998] och är avsett som en översikt av den termodynamik som styr och ställer i isbildningsprocessen.

### **Basic Thermodynamics of Ice Formation and Ice Spreading**

A short review of the basic thermodynamics of ice formation and ice spreading in porous media is set out here. Most of the descriptions may be found in common textbooks on physical chemistry, e.g. [A 1990], [L1995], [An 1990], and [Sw 1992].

#### **Criterion for the spontaneity of a process**

*For a process to be spontaneous, it is necessary that the net overall entropy change be positive, i.e. the sum of the changes of entropy of the system and of the surroundings must be positive ( $dS_{sys} + dS_{surr} \geq 0$ ). Provided that the heat released to the surroundings affects neither the temperature nor the pressure of the surroundings, the entropy change  $dS_{surr}$  of the surroundings equals the heat  $dq_{sys}$  released from the system divided by the temperature  $T$  of the surroundings. Thus, for a spontaneous change:*

$$dS_{sys} + \frac{dq_{surr}}{T_{surr}} \geq 0$$

While the equality is valid for a reversible change, the inequality is valid for an irreversible one.

For a process in which heat is transferred from the system to its surroundings (which remain at constant temperature and pressure) and in which there is no work other than expansion work,  $dq_{surr} = -dH_{sys}$ . Because the Gibbs (free) energy of a system is defined:

$$G = H - TS$$

it follows that, at constant temperature and pressure, the criterion for a process to be spontaneous may be expressed in terms of the Gibbs energy as:

$$dG_{sys} \Big|_{T,P} = dH_{sys} - TdS_{sys} \leq 0$$

As before, the equality is valid for a reversible change while the inequality is valid for an irreversible one.

The Gibbs free energy is not applicable for determination of the direction of a reaction if the temperature and/or pressure of the surroundings is changed by the reaction. This limits its usefulness in any kind of numerical calculations using finite element.

## **Expressions for the chemical potential of ice and water in porous systems**

### **Definition of chemical potential**

The chemical potential of a substance  $j$  in a system may be defined as the change of the Gibbs energy of the entire system which an infinitesimal change in the amount  $n_j$  of substance  $j$  causes:

$$\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)$$

The Gibbs energy of an entire system may then be expressed as:

$$G = \sum_j n_j \mu_j$$

For a one-component, multi-phase system at internal equilibrium, a distribution of the component in the different phases is adopted so that the system's Gibbs energy comes to a minimum.

### **Chemical potential of pure substances in bulk**

With an infinitesimal change in pressure and temperature, the Gibbs energy of a closed system (doing no non-expansion work) changes as follows:

$$dG = VdP - SdT$$

For a pure substance, put on a molar scale, this leads to a change in chemical potential which is:

$$d\mu = \mu - \mu_0 = V_m dP - S_m dT$$

For two separate systems to be in equilibrium, it is necessary that their Gibbs energies be equal. For two systems, each of which is a pure substance, this means that the chemical potentials of the two substances must be equal.

### **Effect of surface energy on the chemical potential of water**

The free energy of a system is dependent on the free energies of the interfaces and surfaces that it comprises so that

$$G = G_0 + \sum \sigma_i A_i$$

in which  $G_0$  is the free energy of the bulk phases and  $A_i$  are the areas of the interfaces/surfaces of free energies  $\sigma_i$ . Thus when an interface area within a system changes, the free energy of the system changes. For example, water entering a narrow pore in a matrix of solid material causes a change in interface energies. Before entering, there is a matrix-air interface. Afterwards, there is a matrix-water interface. This change in free energy of the system is caused by the addition of water and thus the chemical potential of the water in the system is:

$$\mu = \mu_0 + \Delta\sigma \cdot dA_m$$

with  $\mu_0$  the chemical potential in the bulk state,  $\Delta\sigma$  the interface energy change and  $dA_m$  the change of interface area per mole of added water. The interface energy change is defined:

$$\Delta\sigma = \sigma_f - \sigma_i$$

in which  $\sigma_f$  is the interface energy of the final interface and  $\sigma_i$  that of the initial one.

In capillary suction, the matrix–water interface energy is lower than that of the matrix–air interface. Uptake of water thus causes a decrease in the free energy of the system (bulk water + solid) and so the process is spontaneous.

In the case of a cylindrical pore of circular cross section (fig 3), the term  $dA$  (omitting the area of the pore ends) is:

$$dA = 2\pi r dx$$

in which  $r$  is the pore radius and  $dx$  is the depth of water penetration.  $dx$  is calculated from the volume of water that enters the pore:

$$dV = V_{m,l} dn_l = \pi \cdot r^2 dx$$

with  $V_{m,l}$  the molar volume of water and  $dn_l$  the change of water content. The change of interface area per mole of water that enters the pore,  $dA_m$ , thus becomes:

$$\frac{dA}{dn_l} = dA_m = \frac{2V_{m,l}}{r}$$

The chemical potential of the water thus becomes:

$$\mu = \mu_0 + \Delta\sigma \frac{2V_{m,l}}{r}$$



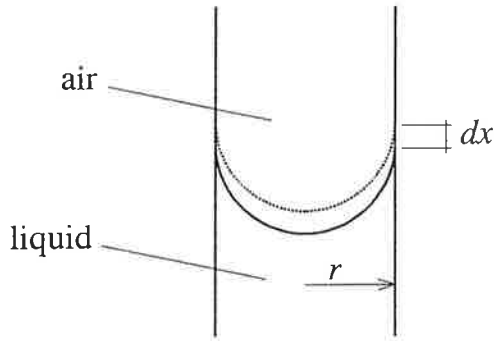


Figure 3: Water meniscus penetrating a distance  $dx$  into a cylinder of circular cross section.

If the pore is not of circular cross section, the factor  $2/r$  must be replaced by the hydraulic radius of the pore, *i.e.* the ratio of its circumference to its cross section area. (This has been used by Setzer [S 1993] in a calculation of the differences between freezing and melting in non-cylindrical pores, see below.)

#### Effect of dissolved substances on the chemical potential of water

For an ideal solution, in which the mole fraction of solvent is  $X$ , the chemical potential of the solvent is:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(X)$$

where  $R$  is the gas constant and  $T$  the temperature. The mole fraction  $X$  is defined:

$$X_j = \frac{n_j}{n_{tot}}$$

with  $n_j$  representing the number of molecules of the solvent in the solution and  $n_{tot}$  representing the total number of moles of molecules in the solution.

Strictly,  $\mu = \mu_0 + RT \ln(X)$  is valid only for ideal solutions. However, for a solution of NaCl in water (up to a concentration of 15% b.w. ( $X_l = 0.90$ )) it yields only minor errors. Thus, at a concentration of 15 % b.w. the calculated freezing point is  $-9.8^\circ\text{C}$ , while the true one is  $-10.9^\circ\text{C}$ .

The complete expression for the chemical potential of water, when its temperature and pressure are changed by infinitesimal amounts  $dT$  and  $dP$  from their respective reference states and when it is present in a finely divided form and when a solute is added to it, thus becomes:

$$\mu = \mu_{0,l} - S_{m,l} dT_l + V_{m,l} dP_l + RT \ln(X_l) + \Delta\sigma_l \cdot dA_{m,l}$$

in which index  $l$  denotes the liquid phase. The same kind of expression is valid for ice. In this report, however, ice will always be assumed to be pure ice and thus  $X_{ice}=1$ , which leads to:

$$\mu_s = \mu_{0,s} - S_{m,s} dT_s + V_{m,s} dP_s + \Delta\sigma_s \cdot dA_{m,s}$$

in which index  $s$  denotes the solid phase.

## Equilibrium

### Equilibrium in bulk

At the triple point (273.16K, 6.11 mBar), ice and water are in equilibrium, *i.e.* their chemical potentials are equal. For infinitesimal changes in pressure and temperature, the change in chemical potential of each phase is:

$$d\mu = \mu - \mu_0 = -S_m dT + V_m dP$$

If the changes in temperature and pressure occur so that the equilibrium is maintained, then:

$$d\mu_l = d\mu_s$$

and thus:

$$-S_{m,l} dT + V_{m,l} dP = -S_{m,s} dT + V_{m,s} dP$$

If temperature and pressure are both equal in both phases, this leads to:

$$(S_{m,s} - S_{m,l}) dT = (V_{m,s} - V_{m,l}) dP$$

For a reversible change, the entropy change of the system is equal to its change of molar enthalpy divided by the temperature at which it occurs, so that:

$$S_{m,s} - S_{m,l} = \frac{-\Delta_{fus} H}{T}$$

With the change of molar volume:

$$\Delta_{fus} V = V_{m,l} - V_{m,s}$$

we get, finally:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H}{T \Delta_{fus} V}$$

This is the Clapeyron-equation, which describes the solid-liquid boundary in the phase diagram of water. For water,  $\Delta_{fus} V$  is negative and thus  $dP/dT$  has a negative slope. From the values of temperature and pressure at the triple point ( $T_{trip} = 273.16$ ,  $P_{trip} = 611$  mBar), the temperature of fusion at atmospheric pressure is calculated from eq. ( 2.4.25 ) to be 273.15K (using  $\Delta P = (101325-611)$  Pa,  $\Delta_{fus} H \approx 6010$  J/mol,  $\Delta_{fus} V \approx -1.64 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/mol).

### Equilibrium between a small ice body and bulk water

The chemical potential of an ice body will exceed that of bulk water if its surface area is sufficiently large. Such an ice body will be unstable and will melt. Comparing the chemical potentials, we may find the temperature dependence of the size of a stable ice body in its own melt from:

$$-S_{m,s}dT_s + V_{m,s}dP_s + \sigma_{s-l} \cdot dA_{m,s} = -S_{m,l}dT + V_{m,l}dP_l$$

Assuming the ice body to be spherical, the interface area changes with the number of moles of ice according to

$$dA_{m,s} = \frac{2V_{m,s}}{r_s} dn_s$$

in which  $r_s$  is the radius of the ice sphere. The interface energy  $\sigma_{s-l}$  is that of an ice–water interface, which is approximately 0.033 J/m<sup>2</sup>. Above, a  $\Delta$ -sign was used to allow for changes in type of interface following the different processes. Here, the interface energy remains constant (only the interface area changes) and thus the  $\Delta$ -sign is omitted.

Assuming the pressures remain atmospheric and the temperatures of the two phases to be equal, we find:

$$\sigma_{s-l} \frac{2V_{m,s}}{r_s} = (S_{m,s} - S_{m,l})dT \quad (*)$$

The right hand side has to be integrated (from the temperature of fusion in bulk to the actual temperature), taking the temperature dependence of the molar entropies into consideration. The entropy of a substance varies with temperature in accordance with:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p(T)}{T} dT$$

The heat capacity may, within reasonable intervals, be expressed with an expression in the form:

$$C_p = AT + B$$

The solution thus is:

$$S(T_f) = S(T_i) + A(T_f - T_i) + B \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

and thus we find

$$\int_{T_i}^{T_f} S(T)dT = S(T_i)(T_f - T_i) + \frac{A}{2}(T_f - T_i)^2 + B \left\{ \frac{T_f}{T_i} \left( \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - 1 \right) + 1 \right\}$$

(For water  $A=-0.060$ ,  $B=92.37$ , for ice,  $A=0.14$ ,  $B=-0.327$ )

The difference in the right hand side of eq. (\*) is evaluated by solving this last equation for both water and ice. For numerical calculations, this difference in chemical potential between the liquid and the solid phase may be obtained directly from:

$$\Delta(\Delta\mu) = \int_{T_{ref}}^T (S_{m,s}(T) - S_{m,l}(T))dT = 0.0997T^2 - 76.4532T + 13444.483$$

$T_{ref}$  is the bulk melting temperature 273.15K.

The temperature dependence of the size of a stable ice sphere of radius  $r_s$  is thus:

$$r_s = \frac{2\sigma_{s-l}V_{m,s}}{0.0997T^2 - 76.4532T + 13444.483}$$

According to this equation, an ice sphere is not stable in bulk water at  $-10^\circ\text{C}$  unless its radius is larger than 5.1 nm (using  $\sigma_{s-l} = 0.030 \text{ J/m}^2$ ,  $V_{m,s} = 19.65 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ).

For increased accuracy of the predicted relation between temperature and ice sphere radius, the temperature dependence of the molar volume of ice and the interface energy should be taken into consideration (eqs. (2.3.5) and (2.3.9) in [L 1998]).

The change in free energy caused by formation of an ice body in relation to its radius and at various temperatures is shown in figure 4.

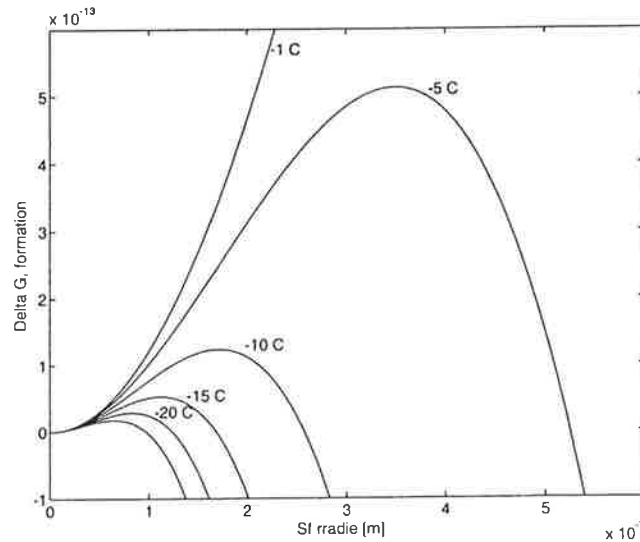


Figure 4: Effect on total Gibbs free energy of a system due to formation of spherical ice body of radius  $r$ .

More detailed information on the derivations of these expressions are found in Volmer [V 1939], Haynes [H 1968] and Defay *et al* [D 1966].

### Equilibrium between ice and aqueous solutions in porous systems

Equilibrium between ice and water is reached when their chemical potentials are equal. If both phases are spread out in a porous material and the water contains a solute, the equilibrium is found by equilibrating the chemical potentials:

$$-S_{m,l}dT_l + V_{m,l}dP_l + RT_l \ln(X_l) + \Delta\sigma_l \cdot dA_{m,l} = -S_{m,s}dT_s + V_{m,s}dP_s + \Delta\sigma_s \cdot dA_{m,s} \quad (**)$$

This expression may be used, for example, for calculating the temperature of fusion of ice in a narrow capillary or for calculating the pressure needed to avoid ice lens growth in a soil (soil heaving). A few applications of eq. (\*\*) will demonstrate its implications.

### Freezing of water held in narrow pores

First, eq. (\*\*) is used for calculating the freezing point of water enclosed in a long, narrow pore of circular cross section of radius  $r$ . Eq. (\*\*) takes the form:

$$-S_{m,l}dT_l + V_{m,l}dP_l + RT_l \ln(X_l) + \Delta\sigma_{l-m} \cdot \frac{2V_{m,l}}{r} = -S_{m,s}dT_s + V_{m,s}dP_s + \Delta\sigma_{s-m} \cdot \frac{2V_{m,s}}{r}$$

in which  $\Delta\sigma_{l-m}$  and  $\Delta\sigma_{s-m}$  denote the surface free energy changes which occur when liquid and solid are spread over the surface of the matrix.

The difference in chemical potential between ice and water caused by the temperature change alone,  $\Delta(\Delta\mu(T))$ , is calculated:

$$\Delta(\Delta\mu(T)) = \int_{T^*}^T \{S_{m,s} - S_{m,l}\} dT$$

in which  $T$  is the equilibrium temperature.

As set out above, the right hand side of this expression is replaced by:

$$\Delta(\Delta\mu(T)) = 0.0997T^2 - 76.4532T + 13444.483$$

Now we can do some calculations for specific situations: First we calculate the temperature of fusion for some pore radii under the assumptions that the liquid is pure water ( $X=1$ ) and that the pressure of both water and ice remain unchanged, *i.e.*  $dP = 0$  (see below). Accordingly, the equilibrium temperature may be calculated from:

$$\frac{2}{r} (V_{m,s} \Delta\sigma_{s-m} - V_{m,l} \Delta\sigma_{l-m}) = 0.0997T^2 - 76.4532T + 13444.483$$

For this calculation, we need to know the surface energy changes when the liquid–matrix and solid–matrix interfaces change, respectively. As pointed out above, the actual changes are those in which, in the first case, a matrix–air interface is replaced by that of matrix–liquid and, in the latter case, a matrix–air interface is replaced by one of matrix–solid. Since the surface

energy of the (dry) matrix is not known, a reasonable assumption must be made. This may be done by considering that when freezing takes place not all the water freezes; even at temperatures of  $-45^{\circ}\text{C}$  some layers of unfrozen water will still exist on the pore walls [e.g. B1 1986]. At higher temperatures more water will remain unfrozen and thus the solid–matrix interface may be assumed to have the same surface energy as that of solid–liquid. Similarly, when drying takes place, some adsorbed water will remain on the matrix surfaces and so the surface energy of the matrix–air interface may be assumed to be the same as that of liquid–air. These two assumptions are further justified when one considers that the moisture contents involved in freezing at temperatures above  $-40^{\circ}\text{C}$  correspond to the moisture contents obtained at levels of relative humidity of 60% or higher. At such high R.H. there will definitely be some adsorbed water on the matrix surfaces. Thus the following assumptions are made:

$$\Delta\sigma_{l-m} = \sigma_{l-m} - \sigma_{a-m} = \sigma_{l-l} - \sigma_{a-l} \approx 0.1484 \cdot 10^{-3} T - 0.11623$$

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{s-m} = \sigma_{s-m} - \sigma_{a-m} = \sigma_{s-l} - \sigma_{a-l} &\approx \frac{0.2T - 21.63}{1000} - (-0.1484 \cdot 10^{-3} T + 0.11623) \\ &= \frac{0.3484T - 137.86}{1000} \end{aligned}$$

where the temperature dependencies have been obtained from eqs. (2.2.9) and (2.3.9) in [L 1998].

The radius  $r$  that is calculated here is the radius of a critical ice nucleus. The true *pore* radius is obtained when the thickness  $t$  of the non-freezable layers of water close to the pore wall are added to the calculated radius, *i.e.*:

$$r_{pore} = r + t$$

The existence of such unfrozen layers is a prerequisite for the choices of surface energies which were made above. The thickness of the unfrozen layer is not precisely known, either as a function of temperature or as a function of ice lens size. At  $-55^{\circ}\text{C}$ , Bager and Sellevold [B1 1986] found that the amount of non-frozen water corresponded to a layer thickness approximately corresponding to 3 monolayers. The temperature dependence however was not discussed by these authors. Brun *et al* [B 1977] simply assumed the unfrozen layer to have a thickness of  $8\text{\AA}$ , independent of pore size and temperature. From the literature survey in [L 1998], it seems that only at very mild freezing point depressions will the liquid-like layer reach a thickness of more than about one nanometer. For simplicity, the liquid-like layer may be assumed to be 1 nm, independent of both temperature and radius.

Corresponding values of temperature of fusion and pore radius are shown in figure 5. For these calculations the values of the molar volumes were obtained from eqs. (2.2.2) and (2.3.6) in [L 1998]. For comparison, values obtained from measurements on alumina porous plugs and Vycor glass by Brun *et al* [B 1977] are also shown.

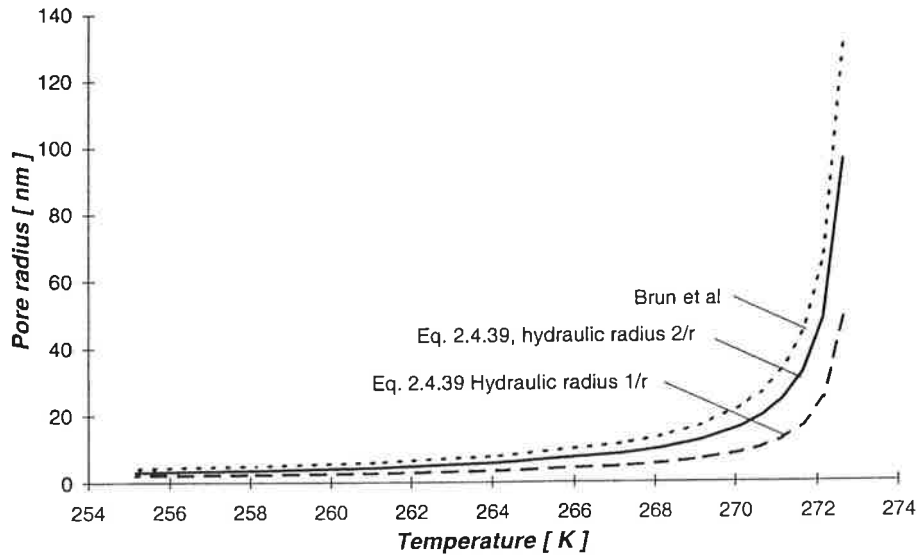


Figure 5: Calculated relation between temperature of fusion and pore radius for pores of different hydraulic radii. Thickness of remaining layer of unfrozen water assumed to be 1 nm. ---: Brun et al [B 1977]

### Soil heaving

Equation (\*\*) also may be used to calculate heaving pressures due to ice lens growth in soils. In such a case, an ice lens of a thickness of between a few centimetres and several meters grows at a depth below the earth surface by consuming water from the ground water level while cooling is provided from above. The pores are quite coarse and so the surface energy terms need not be dealt with. Because the size of the ice lens and the depth beneath the soil surface are large (meter scale), the temperature of the water close to the ice lens may be assumed to be equal to that of the lens, *i.e.*  $dT_l = dT_s = T - T_0$ . Eq. (\*\*) then takes the following form:

$$V_{m,s} (P_s - P_0) = \Delta(\Delta\mu(T)) + V_{m,l} (P_l - P_0) + RT \ln(X_l)$$

If the pore water is pure water ( $X=1$ ), the only way of re-establishing equilibrium is by establishing a pressure difference between the ice and the water so that  $P_l \neq P_s$ . If the water remains at atmospheric pressure, *i.e.* there is no lack of water, a pressure of 3.5 MPa is needed in the ice in order to establish equilibrium at  $-3^\circ\text{C}$ . (As long as this pressure difference is not established, the chemical potential of the ice is lower than that of the water and consequently the ice lens growth will continue, provided the heat flow is large enough to avoid temperature rises.)

If the pore solution contains some solute, the required ice pressure may be reduced. In the example above, the mole fraction of water in the pore solution would have to be  $X_l = 0.97$  in order for equilibrium to be established with both phases remaining at atmospheric pressure. (In the case of the solute being NaCl, this corresponds to a concentration of 4.7% by weight.)

**Adjacent pores of different sizes - pressures required for equilibrium**

The next point of interest concerns the equilibrium between ice and water enclosed in pores of different size in a porous material. A model for this is shown in figure 7. An ice lens of spherical shape (radius  $r_s$ ) is connected to a narrow and somewhat conically shaped pore of circular cross section. This latter pore is water-filled up to a point where its cross sectional radius is  $r_l$ . The appropriate expression for the equilibrium between the ice in the large pore and the liquid in the smaller one is

$$-S_{m,l}dT_l + V_{m,l}dP_l + RT_l \ln(X_l) + \Delta\sigma_{l-m} \cdot \frac{2V_{m,l}}{r_l} = -S_{m,s}dT_s + V_{m,s}dP_s + \Delta\sigma_{s-m} \cdot \frac{2V_{m,s}}{r_s}$$

From this expression, the equilibrium ice lens pressure has been calculated and some of the results are shown in figure 8. The calculations were done with the values of the molar volumes and surface energies given above. In all calculations it was assumed that the (spherical) ice lens has a radius of  $1\mu\text{m}$ .

As long as the ice lens can gain more moisture from its surroundings, it will not stop growing unless its pressure reaches the levels shown in figure 8. It is seen in this figure that the needed pressure easily rises to several MPa, which can be compared with the tensile strength of the matrix, which is normally in the range 2-7 MPa (for Portland cement-based materials).

Figure 8 also shows that the equilibrium pressure increases almost linearly with decreasing temperature, approximately  $1.2\text{MPa/K}$ , independent of the water channel radius.

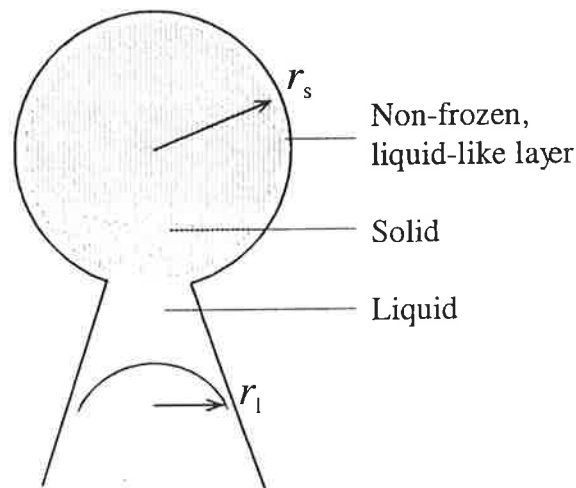


Figure 7: Pore model used for eq. (2.4.44).



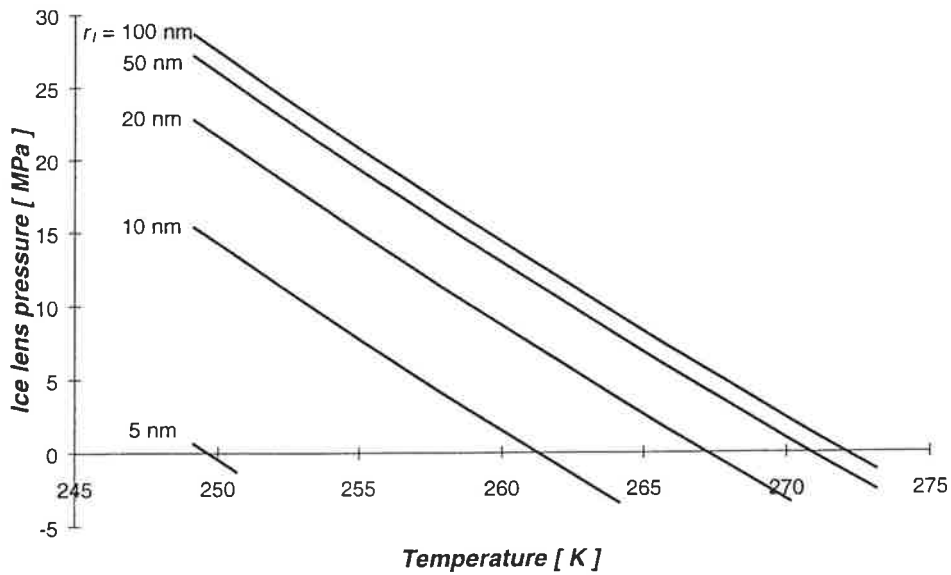


Figure 8: Temperature dependence of the ice lens pressure needed for equilibrium between a spherical ice lens of radius  $1 \mu\text{m}$  and pure water enclosed in a narrow capillary of indicated radius (model in fig 2.4.4).

Of course, the size of the ice lens also affects the equilibrium pressure. Some calculated values of this are shown in figure 9. The uppermost line, for which the radius of the ice crystal is equal to that of the water-filled pore, crosses the abscissa at the temperature of fusion of this pore size (except for the effect of the omitted unfrozen water).

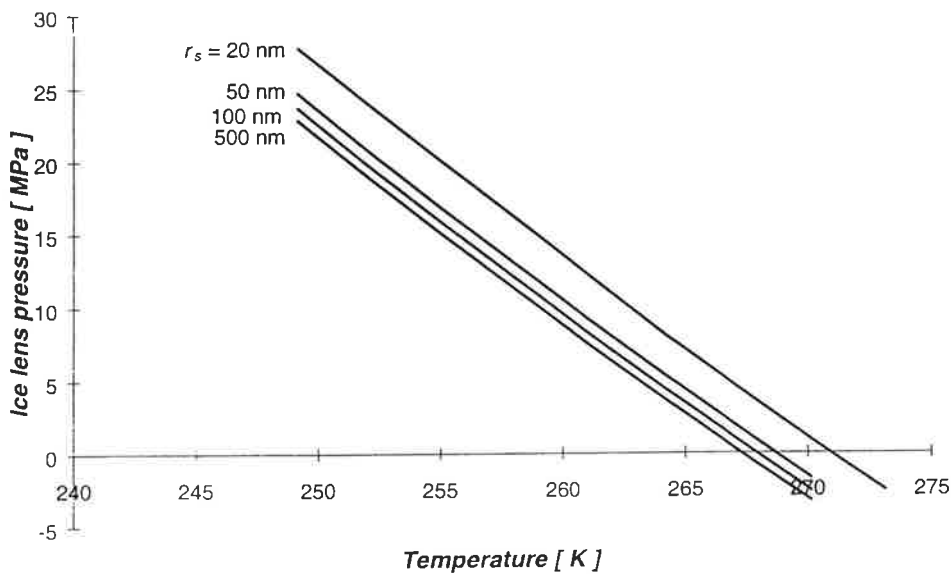


Figure 9: Temperature dependence of the ice lens pressure needed for equilibrium between water in a cylindrical pore of radius = 20 nm and a spherical ice lens of indicated radius (model in fig 7).

Defay *et al* [D 1966] assumes mechanical and physicochemical equilibrium between the ice and the water remaining in a porous system. From that standpoint, the pressure difference between the phases can be calculated from the interfacial tension and an assumption regarding the radius of curvature of the meniscus separating the two phases. In the equations given above, no such assumptions are made. However, at equilibrium, this rule must be obeyed. Thus the radius of *curvature* may be calculated:

$$r = \frac{2\sigma}{\Delta P}$$

in which  $\sigma$  is the interface tension for the interface between the two phases (not towards the matrix!). Above, the pressure difference was calculated for a case in which the ice is in a coarse pore and the water is in a narrow one. We may now calculate the radius of curvature of the meniscus separating the phases. At 265 K and with a water channel radius equal to 20 nm and an ice body of radius 1  $\mu\text{m}$ , the pressure difference at equilibrium was found to be 2.6 MPa (fig 8). With the solid-liquid interface energy = 0.031, the present calculation yields a radius of curvature of 23.8 nm. This is larger than the radius of the water channel and thus the ice does not spread into the narrow channel (provided that the contact angle is  $\approx 0^\circ$ ). This has been described by Everett [E 1961].

#### Effect of salts in pore water

If the pore water contains some solutes, the mole fraction of water is lowered ( $X_w < 1$ ) and so the chemical potential of the water is reduced. This immediately leads to a lower freezing temperature and so, at a given temperature, the reduction of the pressure on the liquid that was calculated in the preceding sections for equilibrium between pure ice and the solution, is reduced. In table 2.4.1 some calculated values are given. The pressure change in the last column of table 2.4.1 is simply the negative of the osmotic pressure of the salt solution at the two temperatures. Changing the ice lens radius does not affect the required pressure change.

#### Spreading of ice in the pore system

As will be dealt with in chapter 4, there has been some discussion of the spreading of ice in hardened cement paste. Some authors have concluded that ice spreads from larger to smaller pores as temperature is lowered, while others have ventured that the firstly formed ice lenses are able to consume moisture from the surrounding pores so quickly

**Table 2.4.1: Comparison of required ice pressures for equilibrium with water or a 3% b.w. NaCl-solution ( $X_i = 0.981$ ). Pore model as in figure 7. Spherical ice lens of radius 1  $\mu\text{m}$ .**

Water channel radius [nm] and temperature [K]	Required ice lens pressure, pure water [MPa]	Required ice lens pressure, salt solution [MPa]	Change of required ice lens pressure [MPa]
25 nm, 255.15K	16.25	14.20	-2.04
100nm, 255.15K	20.59	18.55	-2.04
25nm, 267.15K	1.47	-0.67	-2.14
100nm, 267.15K	5.68	3.55	-2.14

that ice formation in those pores is rendered impossible. Doubtless, in reality, the nucleation itself (*i.e.* the annulment of super-cooling) also plays a major role.

The following is a brief illustration of a few of the possible ways in which ice spreading occurs in a pore system under varying conditions and of their limitations. Haynes [H 1968] contains a more complete and detailed description.

As was shown above, the size of a stable ice body in bulk water is temperature dependent. In short, the area-to-volume ratio of the ice body has to be so low that the chemical potential of the ice does not exceed that of the surrounding water. Consequently, when an ice nucleus forms, it has to immediately reach such a size that it becomes stable. In a narrow pore, this may prevent ice formation at the bulk transition temperature, even if the pore is completely water saturated. This phenomenon, for the case of hardened Portland cement paste, has been described by Helmuth [H 1960].

When a water-saturated specimen of hardened cement paste (HCP) is cooled, the water contained in it becomes thermodynamically unstable when temperatures drop below 273.15 K. However, due to the size restrictions, stable ice can form only in the coarsest pores. For example, at 273.14 K, the required radius of an ice sphere is some 5  $\mu\text{m}$ . Since the volume of pores of a size larger than 5  $\mu\text{m}$  is exceedingly low in any well cast and well cured HCP (*e.g.* fig 2.1.1), almost no ice can remain stable at this temperature. (In reality, dissolved reaction products also serve to lower the freezing point of the solution held in HCP.)

For the following discussion, we need to distinguish between ice spreading in specimens with a fixed moisture content and ice spreading in specimens which are connected to a moisture source throughout the freezing process.

#### **Ice spreading in a porous specimen of constant moisture content**

After the first stable ice nuclei have formed in a water-saturated fine porous specimen, the remaining pore water may still be thermodynamically unstable. This means there is a large amount of potentially freezable water which, because of the size restrictions, cannot turn into ice *in situ*. In order to establish equilibrium between the remaining water and the existing ice, the vapour pressure of the remaining water must be reduced. This is achieved by reducing the degree oilf saturation of the pore system: water is transported out of zones where it was thermodynamically unstable (but where it was also prevented from freezing) into pores where ice is already present. There, phase transition occurs and the existing ice body grows. When the water content of the smaller pores is reduced, the chemical potential of the remaining water is reduced (due to the interaction between the remaining water and the pore wall). The transport of moisture to and the volume increase accompanying phase transition in the initially ice-containing pores, may lead to complete filling of these pores. This will increase the pressure on (and thus the chemical potential of) the ice. Both the changes in total interface energy that are due to loss of water and the increase of pressure on the ice act to even out the difference in thermodynamic state of the remaining water and the ice.

When temperature is further lowered, the chemical potential of the ice increases less than that of the water ( $d\mu = -SdT$ ,  $S_i > S_s$ ), and thus more water will be thermodynamically unstable. There are then two geometrically different possibilities for continued ice formation: Either continued ice formation will take place through transport of moisture from small pores to those coarse pores in which ice already exists, or ice will

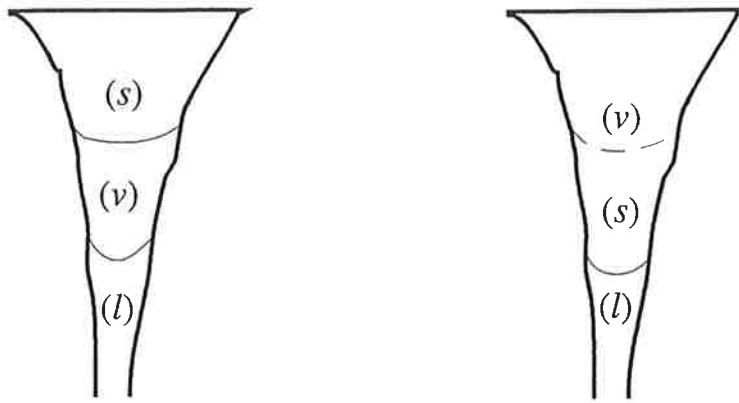


Figure 10: Illustration of different ice spreading patterns described in the text. Dashed line: Curvature of solid–vapour meniscus unknown. (Liquid-like layer of adsorbed water molecules have been omitted.)

form *in situ* in those of the smaller pores which are large enough to permit such ice formation. Which type of ice formation will take place is dependent on the pore geometry. The following is an effort to illustrate these two major possibilities. (In reality, it cannot be excluded that ice formation will be a mix of both types described here.)

The first type of continued ice formation (fig 10, left) means water in the smaller pores is replaced by moist air (which may previously have been present in the larger pores). When equilibrium is reached, an interface between the remaining adsorbed water and the vapour phase will exist. As this process proceeds, the ice-containing pore may become completely filled and the ice pressure will rise. When the pressure reaches a certain value, which will be dependent on temperature, pore sizes, and interface energies, the ice will penetrate into smaller pores. If the matrix tensile strength is too low, the matrix will be fractured before this "spreading pressure" is established. If instead the largest pore is open to the surroundings, the process described will act to empty the pore system and no pressure increase will occur. This kind of ice formation has been described by Litvan [L 1972].

In the second case (fig. 10, right), ice spreads into smaller pores through *in situ* ice formation and no vapour–liquid interface is formed. As it is only the volume increase associated with phase transition which acts to fill the coarsest pore, in which initial nucleation took place, this pore will not be filled with ice as fast as in the first case. Depending on the initial degree of saturation, it may in fact not become filled at all.

Because the vapour–adsorbed water interface energy is most probably about twice as high as that of an ice–adsorbed water interface, the first case is probably unrealistic (fig 10, left). Instead, this argument predicts an ice formation pattern of type 2, *i.e.* continuous spreading of ice into smaller pores along with moisture flow from the small pores to the ice, so that the sum of the interface energies is minimised (fig 10, right). This means that the free energy of the interface ice–adsorbed, non-frozen water is such that the ice wets the pore walls. This view is supported by results reported by Sellevold and Radjy, who studied ice formation in beams of porous Vycor glass indirectly by measuring changes in elastic modulus that occur during freezing [Sd 1976]. The authors found smaller freezing point depressions than could be predicted under the assumption that the ice pressure remained atmospheric. They concluded, therefore, that the ice pressure had to be less than atmospheric and thus that the enthalpy and chemical potential of the ice would be less than that of bulk ice.

A calculation by way of example will illustrate the large difference in the changes of a system's Gibbs energy resulting from ice formation in the two ways described above. Suppose

an ice body exists in the coarsest part of a porous system consisting of three distinctly different pore sizes, fig. 11. In figure 11-A equilibrium is established. Now suppose another small amount of ice is to be formed from the liquid in the finest pores. This may occur in such a way that the ice grows in the largest pore, which implies that vapour will be transported from the coarse pore to the middle pore, fig 11-B. This corresponds to the first case described above. The other alternative, in which the ice replaces the volume of water which is lost from the narrowest pore and also grows slightly in the coarsest pore (by the excess volume caused by phase transition), is shown in fig. 11-C.

The interface energy changes resulting from either of these two different modes of ice spreading when 1 mmole of moisture transforms into ice, are calculated as follows:

A→B: Two interface changes occur: In the middle pore, water is replaced by vapour along a length of the pore corresponding to the volume of water lost. The area is calculated:

$$\Delta A = \frac{2\Delta V}{r}$$

1 mmole corresponds approximately to  $18 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$ . Setting  $r = 20 \text{ nm}$  thus yields an area of  $1.8 \text{ m}^2$ .

The interface energy changes from  $\sigma_{l-m}$  to  $\sigma_{v-m}$  (the negative of eq. (2.4.40)), which means the interface energy increases by approximately  $0.075 \text{ J/m}^2$ .

Meanwhile, the solid–vapour meniscus is moved upwards. The interface energy change here is approximately  $-0.043 \text{ J/m}^2$  (eq. (2.4.41)). As the molar volume of ice is larger than that of water, the volume change is approximately  $19.7 \cdot 10^{-9}$ . The area change in the  $50 \text{ nm}$  pore therefore is  $0.79 \text{ m}^2$ .

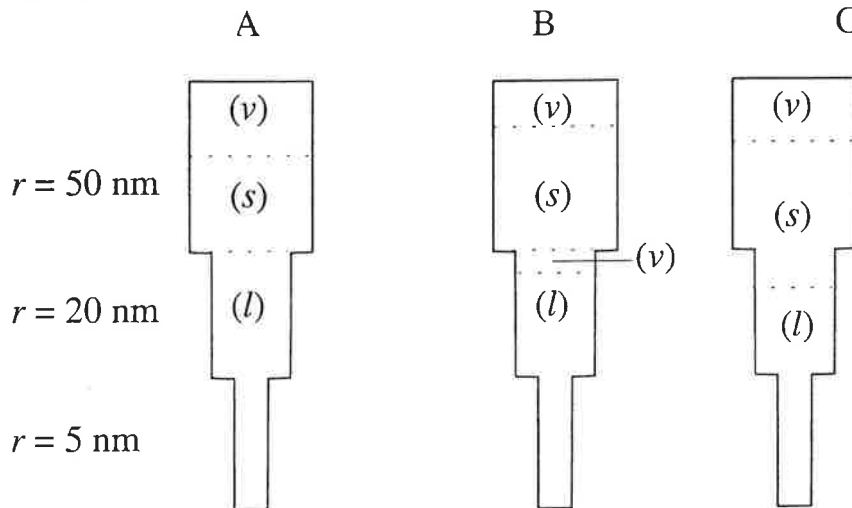


Figure 11: Different types of ice spreading (schematically). Curvatures of menisci unknown.

The total interface energy change is thus:

$$\sum \Delta(\sigma \cdot A) = 0.075 \cdot 1.8 - 0.043 \cdot 0.79 = 0.101 \text{ J}$$

A→C: The liquid lost from the middle pore is entirely replaced by ice. The area is the same as calculated above,  $1.8 \text{ m}^2$ . The interface energy change is now approximately  $+0.033 \text{ J/m}^2$  (eq.

2.4.40). The upper meniscus is moved a distance corresponding to the volume increase caused by the phase transition, *i.e.*  $(19.7-18) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ . For 1 mmole and for a radius  $r = 50 \text{ nm}$ , the interface area change thus is  $0.068 \text{ m}^2$ . The interface energy change is the same as above,  $-0.043 \text{ J/m}^2$ . The total interface energy change for case C is thus:

$$\sum \Delta(\sigma \cdot A) = 0.033 \cdot 1.8 - 0.043 \cdot 0.068 = 0.056 \text{ J}$$

Obviously, the total interface energy increase is less for the process A–C than for A–B. Thus, the preferred ice formation pattern is the spreading of ice into smaller and smaller pores and, thus, no drainage will occur. If the described phase transition was to take place at a certain temperature, more heat would be lost from system C than from system B due to the smaller increase in total interface energy. This shows that the heat released on freezing (*e.g.* measured in calorimetric measurements) is dependent on the location of *both* menisci. As long as the ice–vapour meniscus is located in coarse pores, however, its importance to the amount of heat released is small. (This is an idealised description in that it assumes that a certain amount of water will freeze at a certain temperature, independent of the interface energy changes which occur. In reality, freezing of the same amount of water will take place at a higher temperature in the system in which smaller interface energy increases take place.)

This description is valid for a system in which there are no neck pores, *i.e.* narrow channels connecting wider pores. In pore systems without such neck pores, ice formation in small pores is readily seeded from ice bodies existing in larger pores and super cooling of water in smaller pores is unlikely. The following describes what might occur if there were such neck pores.

A system consisting of two wide pores connected by a narrow channel is shown in figure 12. The temperature is such that formation of a stable ice nucleus has just become possible in the largest pore (radius  $r_s$ ). The rest of the pore system remains water saturated and the remaining water is thermodynamically unstable. Due to the size restrictions, however, ice cannot form in the other pores at this temperature. Thus, there will be a potential for transport of this water towards the ice in the largest pore, by which process the pore of radius  $r_l$  would be emptied. When the temperature at which it would have been possible for a stable ice nucleus to form in pore B is eventually reached, this pore may already be empty. Whether this

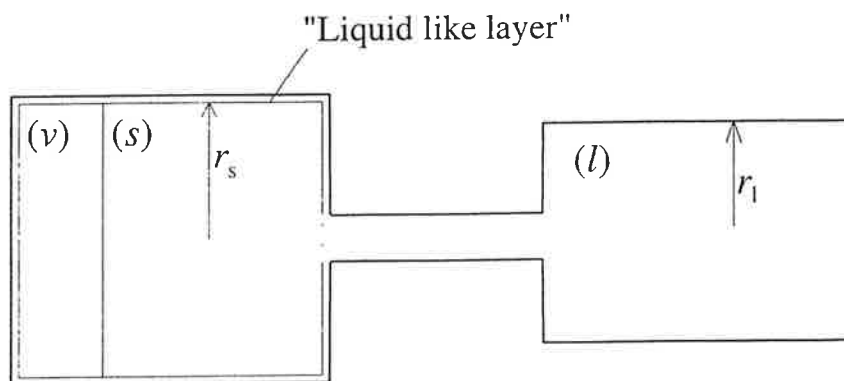


Figure 12: Ice in large pore connected to water in middle size pore via water in narrow pore. All pores have circular cross section. Shape of meniscus ice-water depends on conditions (dashed line).

will be so is dependent on the relative volumes of pores of radii  $r_1$  and  $r_s$ , the permeability to flow of water and the rate of temperature decrease.

The processes described above are very much dependent on the initial degree of saturation, the pore size distribution of the matrix and, not least, the extent to which super-cooling may occur. The exact sequence of events must be analysed for each individual situation.

#### **Ice spreading in a porous specimen with access to a moisture source**

In the case of a porous specimen connected to a source of liquid water, the ice formation pattern described above may change significantly. It was seen above that the total interface energy of the porous system increases when ice replaces water in a certain pore. Such a process will therefore be avoided whenever possible. Instead, the water in the small pores will tend to flow towards the ice in the coarser pores. In the case of a fixed moisture content, this brings about a reduction of the chemical potential of the remaining water and thus the process may be stopped. However, if the system is in contact with a moisture source so that the moisture flowing from the narrow pores towards the coarser ones is continuously replaced, the chemical potential of the moisture remaining in the narrow pores will remain unchanged. As before, because of size restrictions, ice cannot nucleate *in situ* in these pores. Instead, the ice body in the coarsest pore will grow. This kind of ice formation is called micro ice-lens growth (or osmotic ice-lens growth) and will continue until the ice completely fills its pore and thereby starts exerting a pressure on the pore walls. Thereafter, either the matrix will be fractured or such high pressure will develop that the ice will spread into the small pore, since that, despite the increase in interface energy, increases the system's free energy less than if the ice pressure were to continue to increase.

These statements may all be derived from the equations set out above. The statement that ice will spread into the smaller pores when its pressure exceeds a certain value has been outlined by Everett [E 1961], who showed that the pressure difference between ice and remaining water required for ice to spread into a cylindrical pore of circular cross section is:

$$\Delta P = \frac{2\Delta\sigma}{r}$$

in which  $\Delta\sigma (= s_{s-m} - s_{l-m} (\approx 0.033 \text{ J/m}^2))$  is the interface energy change when ice replaces water in the narrow pore and  $r$  is the radius of the narrow pore.

This kind of ice formation is what causes frost heaving in soils. The phenomenon is called macro ice-lens formation. In such a case, an ice lens situated in between the soil surface and the ground water level gains moisture from the ground water while heat flows towards the soil surface.

When the withdrawn heat and the moisture flowing to the ice lens balance each other (so that the heat released on freezing is constantly withdrawn), the ice lens growth mechanism described above reaches a state of dynamic equilibrium. The solid-liquid meniscus then does not move. If cooling is too intense (too much heat is withdrawn compared to the maximum possible moisture flow), temperature will be lowered and ice formation will spread into smaller pores.

### Drivande potentialer

I ett system strävar faserna efter att omfördelas så att deras kemiska potential når lika värde överallt i systemet (genom omdistribution av befintliga faser) och så att systemets totala fria energi minimeras (genom fasövergång). Vi bortser nu från fasövergångarna och koncentrerar oss istället på omfördelningarna, dvs transporterna.

Det maximala arbete som kan kan uträttas då ett ämne flyttas från en punkt där dess kemiska potential är  $\mu$  till en där dess kemiska potential är  $\mu + d\mu$  är

$$dw = d\mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} dx$$

Arbetet kan alternativt beräknas som transportsträckan multiplicerad med en mothållande kraft:

$$dw = -Fdx$$

En jämförelse av dessa två uttryck visar att gradienten i kemisk potential kan tolkas som en drivande (termodynamisk) kraft:

$$F = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T}$$

I Atkins [A 1992] visas att i en ideal lösning med koncentrationen  $c$  av något löst ämne, blir den termodynamiska drivkraften för transport av ämnet

$$F = - \frac{RT}{c} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{p,T}$$

där  $R$  är allmänna gaskonstanten och  $T$  är temperaturen.

Enligt Ficks första lag är flödet  $J$  av ett löst ämne per yt- och tids enhet

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

Hoekstra och Miller [H 1967] anger att ekvationen för diffusion i en ideal lösning lyder:

$$J = \frac{-D}{RT} \nabla \pi$$

där  $\nabla \pi$  är gradienten i osmotiskt tryck och  $D$  är diffusionskoefficienten för vatten. Det osmotiska trycket är ett indirekt mått på skillnaden i fri energi mellan ämnet i ett



referenstillstånd och det aktuella tillståndet. För ämnen där molvolymen kan anses oberoende av trycket, kan  $\pi$  beräknas ur

$$\mu_{ref} = \mu_{akt} + V_m \pi$$

vilket ger

$$\pi = \frac{\mu_{ref} - \mu_{akt}}{V_m}$$

Eftersom det gäller att (bortsett från eventuella integrationsbehov orsakade av starkt temperaturberoende entropi eller tryckberoende molvolym)er)

$$\mu_{akt} = \mu_{ref} - S_m (T_{akt} - T_{ref}) + V_m (P_{akt} - P_{ref}) + RT \ln(X) + \Delta\gamma \frac{dA}{dn}$$

så får vi att det osmotiska trycket för en substans kan beräknas som

$$\pi = \frac{-S_m (T_{akt} - T_{ref}) + V_m (P_{akt} - P_{ref}) + RT \ln(X)}{V_m} + \frac{\Delta\gamma}{V_m} \frac{dA}{dn}$$

eller, för ett ämne i en cirkulär cylindrisk por eller en sfär med radien  $r$

$$\pi = \frac{-S_m (T_{akt} - T_{ref}) + RT \ln(X)}{V_m} + \frac{2\Delta\gamma}{r} + (P_{akt} - P_{ref})$$

För det enkla fallet att vattnet är rent ( $X=1$ ), att vattnet fortfarande fyller så stora porer att ytenergitermen kan försummas och att inga tryckförändringar har inträtt, fås då en skillnad i osmotiskt tryck mellan is- och vattenfasen som kan beräknas direkt från entropier och molvolym:er:

$$\pi_l = \frac{-S_{m,l} (T - T_{ref})}{V_{m,l}}$$

$$\pi_{s} = \frac{-S_{m,s} (T - T_{ref})}{V_{m,s}}$$

*Skillnaden i osmotiskt tryck mellan isen och vattnet kan beräknas enligt följande:*  
Eftersom molvolymen för is är cirka 9% större än den för vattnet, får vi approximativt

$$\Delta\pi = \pi_s - \pi_l = \frac{1.09 \cdot S_{m,l} - S_{m,s}}{V_{m,s}} (T - T_{ref})$$

Kompensationsfaktorn 1.09 torde kunna strykas, eftersom det finns många andra felfaktorer i den totala transportberäkningen som är mycket större. Om vidare fasövergången sker reversibelt, kan ekvationen skrivas om med hjälp av  $\Delta_{fus}S = T\Delta_{fus}H$  till

$$\Delta\pi = \pi_s - \pi_l = \frac{\Delta_{fus}H}{V_{m,s}} \frac{(T - T_{ref})}{T}$$

Det osmotiska trycket är således lägre för isen än för vattnet. Trycket på isen måste höjas med detta belopp för att isen och vattnet skall komma till jämvikt.

För en transportberäkning skall dock det osmotiska trycket beräknas för respektive fas. Därefter kan transportekvationen användas som en del av en beräkning av hastigheten och lokaliseringen av fasomvandlingarna.

Begreppet Gibbs fria energi kan användas som kriterium om omgivningens tryck och temperatur förblir opåverkade då processen fortlöper i systemet. I numeriska beräkningar med finita element kan detta leda till problem, eftersom varje element inte kan betraktas som ett isolerat system vars omgivning förblir vid konstant samma tryck och temperatur oavsett vad som händer i elementet. Vid sådana beräkningar bör man därför i stället använda sig direkt av kraven på entropiproduktion och bevarande av energi. Även detta är dock svårbemästrat eftersom den kemiska potentialen för varje fas och vid varje tidpunkt beror av både temperatur, tryck, molbråk och ytenergieffekter, vilka alla i sin tur beror av de föregående förloppen.

En komplett beräkning kräver dock kännedom inte bara om transporthastigheten för vattnet på väg mot isen, utan också om fasomvandlingshastigheten, dvs den process som äger rum just över gränssytan mellan faserna. Fletcher [F 1970] har givit följande uttryck för denna ytövergångsprocess:

$$v = \frac{DV_{m,s} \Delta S_v \Delta T}{RTa}$$

Med normala värden insatta (och efter hänsynstagande till variationen i S med med temperaturen) fås:

$$v = 15.26 \frac{(1.13 - 0.004\Delta T)\Delta T}{T}$$

där  $v$  är fasöverföringsprocessens hastighet i m/s,  $T$  är absoluta temperaturen och  $\Delta T$  är underkylningsintervallet. Med  $T = -0.5^\circ\text{C}$  fås  $v = 0.032 \text{ m/s} = 0.032 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}$ . För att driva denna process krävs ett värmefflöde  $q = 0.032 \times 333\,600\,000 \approx 11 \text{ MW/m}^2$ . I praktisk tillämpning torde därför värmeledningen vara den begränsande faktorn.

## **Flödesavstånd?**

Vid osmotisk islinstillväxt spelar flödesavstånden en väsentlig roll. För cementpasta kan följande grova uppskattning tjäna som vägledning i bedömningarna: Antag att de grova kapillärporerna (diameter  $>0.1\mu\text{m}$ ) är arrangerade som kubiskt centrerade sfärer. I cementpasta kan då halva avståndet mellan sådana sfärer beräknas vara maximalt cirka 50 - 100 nm.

Upphävning av underkylning  $\approx$  stegändring av RF

Tid för utjämning?

## **Tillämpningar**

### **Tjäle i mark och betong**

Tjälbildning i mark orsakas av osmotisk islinstillväxt, ofta kallad makroskopisk islinnsbildning. Iskroppen i marken tillväxer genom att "suga" fukt från underliggande, varmare marklager. Den egentliga fuktkällan är grundvattnet. Skador till följd av tjälbildning uppstår dels då isen bildas genom att t.ex. vägytor blir "knöliga" (det är helt enkelt isen som lyfter vägbanan) och dels på våren då isen smälter till vatten samtidigt som markens permeabilitet för vattenflöde är så låg att vattnet inte kan dräneras undan. Som en följd av detta sjunker markens bärighet och vägen förvandlas ibland till en gyttjebassäng. Mekanismen bakom tjälbildning i mark utreddes under 20- och 30-talen dels i Sverige av Gunnar Beskow (son till Elsa), dels i USA av Stephen Taber [T 1930].

Samma mekanism föreslogs av Collins [C 1942] orsaka också frostsador i betong. De betonger Collins undersökte hade använts till konstruktioner direkt mot mark (=god tillgång till fukt underifrån), var av usel kvalitet (tillverkade under andra världskriget med bristande produktionsutrustning och icke yrkeskunnig personal) och utsattes för mycket långvariga perioder med temperaturer under  $0^{\circ}\text{C}$  (krigsvintrarna).

Förutsatt att isen växer spänningsfritt och att varken ytenergieffekter eller förekomst av lösta ämnen påverkar processen, kan det "sug" i porvattnet närmast islinnen som behövs för att skapa jämvikt mellan isen och resterande porvatten beräknas enligt Clapeyrons ekvation:

$$\Delta P_i \approx \frac{(S_{m,i} - S_{m,s})\Delta T}{V_{m,i}}$$

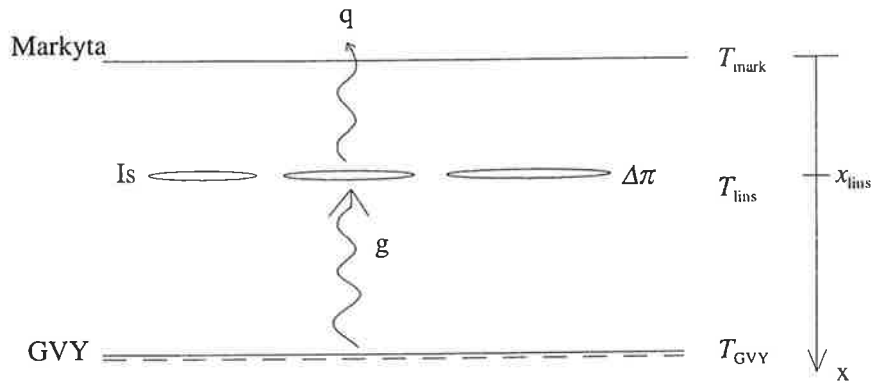
När detta sug uppstår, sugs vatten fram genom marken till porerna närmast isen. Där övergår vattnet till isen, isen lyfter de ovanförliggande marklagren och processen fortsätter. Fukt hämtas från det underliggande grundvattnet.

För att suget och islinsläget skall bibehållas, måste det värme som frigörs vid frysningen bortföras i samma takt som vatten transporteras fram till islinnen. Man får således en dynamisk jämvikt. Om denna störs kommer isen att smälta eller penetrera vidare ned genom jordlagren.

Läget av islinsen styrs därför av förhållandet mellan aktuellt värmefflöde, aktuell permeabilitet, avstånd till grundvattennivån och eventuellt yttre tryck. Det senare kan höja isens energitillstånd så att processen bromsas.

En utförligare beskrivning ges av Knutsson i [K 1985].

Följande är en kort sammanfattning:



Vattnet är rent ( $X=1$ ), ytenergitermer försumbara, inga tryckförändringar:

$$\pi_l = \frac{-S_{m,l}(T_{lins} - T_{ref})}{V_{m,l}}$$

$$\pi_s = \frac{-S_{m,s}(T_{lins} - T_{ref})}{V_{m,s}}$$

$$\Delta\pi = \pi_s - \pi_l = \frac{1.09 \cdot S_{m,l} - S_{m,s}}{V_{m,s}} (T_{lins} - T_{ref})$$

1,09 stryks eftersom andra fel är mycket större. Då processen är reversibel gäller:  $\Delta_{fus}S = T\Delta_{fus}H$  och vi får:

$$\Delta\pi = \pi_s - \pi_l = \frac{\Delta_{fus}H (T - T_{ref})}{V_{m,s} T}$$

Islinstillväxten kommer att ske på ett djup under ytan där:

$$q = g \cdot \Delta_{fus}H$$

Värmefflödet ges av

$$q = \lambda \frac{|T_{mark} - T_{lins}|}{x_{lins}}$$

och vätskeflödet ges via markens permeabilitet  $K$  av

$$g = K \frac{|\Delta\pi|}{x_{lins} - x_{GVY}}$$

### Tillämpning på cementpasta

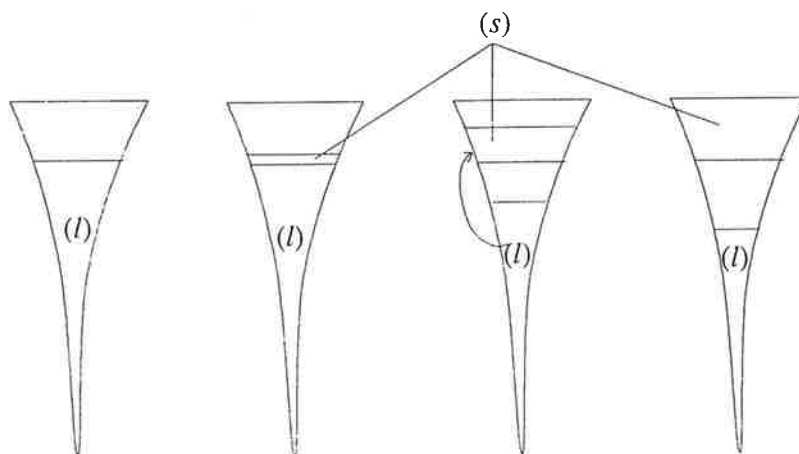
I cementpasta och andra finporösa byggnadsmaterial, kan man inte bortse från ytenergieffekterna. Även lösta ämnen kan förekomma i sådan mängd att förloppen påverkas. Framförallt är det dock den tredimensionella transportprocessen (fukt tas inte från något som liknar en grundvattennivå, utan från alla porer i isens närhet), bristen på kunskap om fukttransportkoefficienter i begränsade delar av det totala porsystemet, vilket dessutom är delvis fruset och fasövergångshastigheten som ställer till besvärligheter. Någon fullödig beräkning av de transienta förloppen har därför inte gjorts.

I brist på detta kan man dock göra en övningsberäkning avseende jämviktsläget:

**Är det möjligt att beräkna  $S_{krit}$  under antagande att osmotisk islinstillväxt är den dominerande mekanismen?**

Antag

- att isen får utöva ett tryck av maximalt 3 MPa för att inte materialet skall knäckas.
- att isen växer mot grövre och grövre porer, dvs det finare porsystemet dräneras
- att vattnet inte utsätts för några mekaniska tryck



Figur 12: Antagen isspridningsprocess för beräkning av  $S_{cr}$ .

För respektive fas gäller:

$$\mu_s = V_{m,s} \Delta P - S_{m,s} \Delta T + \frac{2\Delta\gamma_{s-m}}{r_s}$$

$$\mu_l = -S_{m,l} \Delta T + \frac{2\Delta\gamma_{l-m}}{r_l}$$

Fortsatt fasövergång stoppas då  $\mu_s = \mu_l$ . Således gäller vid jämvikten att

$$V_{m,s} \Delta P = \frac{2V_{m,l} \Delta\gamma_{l-m}}{r_l} - \frac{2V_{m,s} \Delta\gamma_{s-m}}{r_s} + (S_{m,s} - S_{m,l}) \Delta T$$

Entropitermen beräknas genom integration. Slutresultatet kan skrivas:

$$\int_{T_{ref}}^T \{S_{m,s}(T) - S_{m,l}(T)\} dT = 0.0997T^2 - 76.4532T + 13444.483$$

Molvolymer vid  $-20^\circ\text{C}$ :  $V_{m,s} = 19.60\text{E-}6$ ,  $V_{m,l} = 18.13\text{E-}6 \text{ m}^3/\text{mol}$

Ytenergier:  $\Delta\gamma_{s-m} = -0.0497 \text{ J/m}^2$ ,  $\Delta\gamma_{l-m} = -0.0787 \text{ J/m}^2$

$$19.60 \cdot 10^{-6} \Delta P = \frac{2 \cdot 18.13 \cdot 10^{-6} \cdot (-0.0787)}{r_l} - \frac{2 \cdot 19.60 \cdot 10^{-6} \cdot (-0.0497)}{r_s} + 0.0997T^2 - 76.4532T + 13444.483$$

Med värdena  $\Delta P_{\max} = 3 \text{ MPa}$  och  $r_s = 50 \text{ }\mu\text{m}$  (radien där isen tillväxer är dock av underordnad betydelse), fås:

$$T = -10^\circ\text{C} \Rightarrow r_l = 16.68 \dots \text{ nm}$$

$$T = -20^\circ\text{C} \Rightarrow r_l = 6.78 \dots \text{ nm}$$

Detta betyder alltså att systemet måste dräneras så att vattnet maximalt fyller porer med radien 6.8 resp. 16.7 nm. Ungefärliga värden på de erforderliga dräneringsmängderna kan avläsas i desorptionsisotermen:

Radierna motsvarar viss RF vid rumstemp:

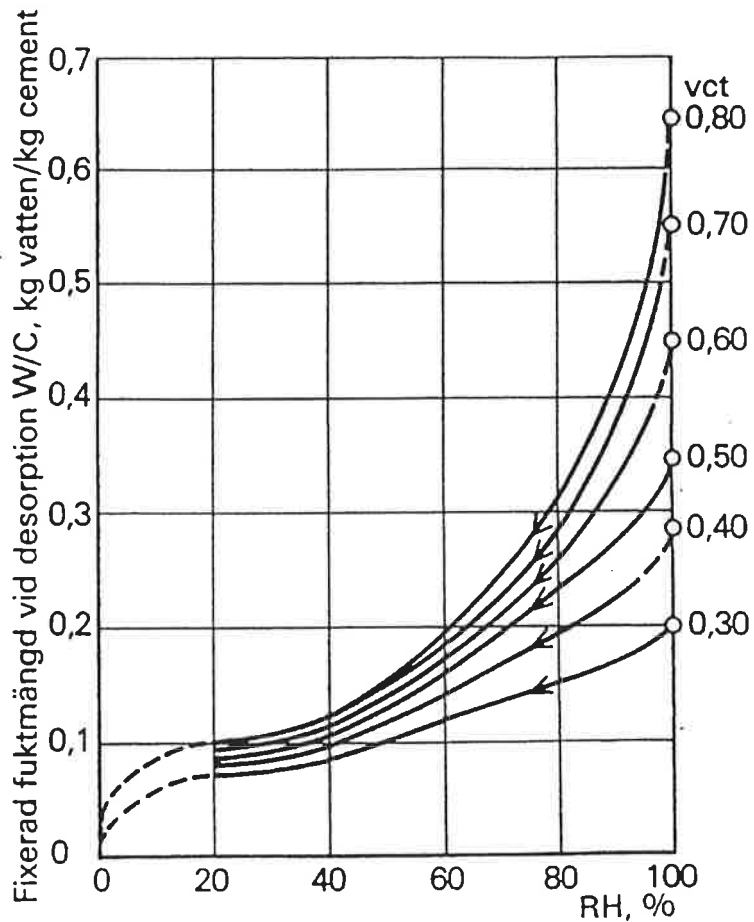
$$\ln\left(\frac{p}{p^s}\right) = \frac{2V_{m,l} \Delta\gamma_{l-m}}{RT r_l}$$

Vid rumstemperatur (293.15K) sätts

$\Delta\gamma_{l-m} = -0.0727 \text{ J/m}^2$  och

$V_{m,l} = 18.04\text{E-}6 \text{ m}^3/\text{mol}$ .

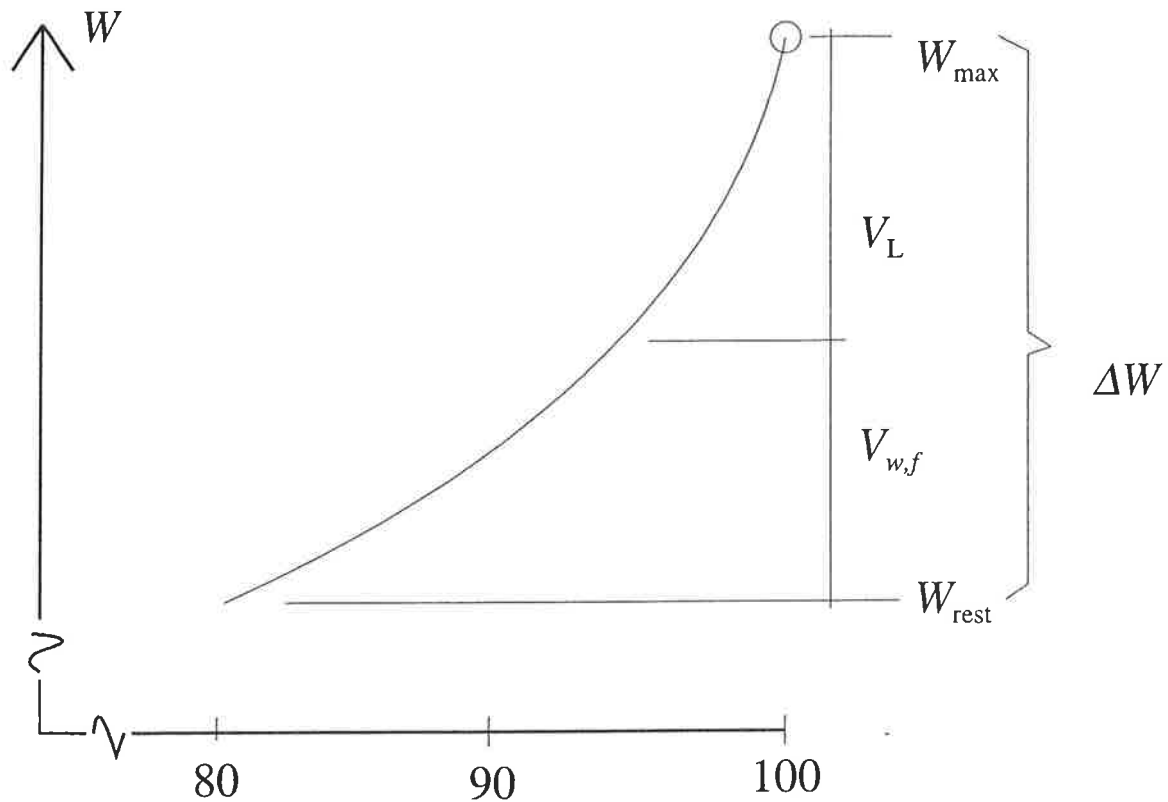
Detta ger att radien 6.78 nm motsvarar RF 85.3%.



Figur 13: Desorptionsisotermer för betong [N 1977]

Ur desorptionsisotermen (fig 13) avläses  $w_{rest} \approx 0.255$  kg / kg cement (för vct 0.50). (Detta vatten förblir alltså termodynamiskt stabilt vid  $-20^{\circ}\text{C}$ . Maximal vattenhalt  $W_{max}$  är 0.345 (kg  $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$  cement))

Det mellanliggande utrymmet, 0.090 liter per kg cement, kan få fyllas delvis med vatten. Detta vatten måste dock kunna flytta till de grövsta porerna och där expandera till is.



Figur 14: Illustration till beräkning av  $S_{cr}$ . Övre delen av en desorptionsisoterm.

Med beteckningar enligt figur 14 får vi:

$$\Delta W = W_{\max} - W_{\text{rest}}$$

$\Delta W$  delas upp i  $V_L$  och  $V_w$ .

$$V_L = 1.09 V_w$$

$$V_L + V_w = \Delta W$$

$$2.09 V_w = \Delta W$$

I detta fall fås  $V_w = 0.043$  liter/kg cement

$$W_{cr} = 0.255 + 0.043 = 0.298$$

Den kritiska vattenmättnadsgraden är alltså här

$$S_{cr} = \frac{W_{cr}}{W_{\max}} = \frac{0.298}{0.345} = 0.86$$

för vct 0.50.

I en CBI rapport [F 1977] från ett Round Robin test där 6 internationella laboratorier mätte  $S_{cr}$  på två betonger (en med vct 0.50 utan luft, en med vct 0.57 med luft) mättes  $S_{cr}$  till 0.88 för betongen med vct 0.50 (spridningsintervall 0.87-0.90). Överensstämmelsen är hyfsad.



## Betong med lufttillsats

Förutsätt att hela kapillärporsystemet fylls med vatten, men att inga luftporer fylls med vatten.

$$L \geq 1.09 \Delta W$$

$$L_{\text{erf}} = 1.09 * 0.090 = 0.098$$

(Med  $C=300 \text{ kg/m}^3$  motsvarar detta  $L=2.9\%$ )

$$W_{\text{max}} = 0.345 + 0.098 = 0.443$$

$$S_{\text{cr}} = \frac{0.345}{0.443} = 0.78$$

Enligt detta sjunker alltså  $S_{\text{crit}}$  då man använder lufttillsats. Det mätta värdet i CBI 6:77 är 0.80 (0.78-0.81) men gäller då vct 0.573.

( $W_{\text{rest}}=82.81$ ,  $W_{\text{max}}=131.1$ ,  $\Delta W=48.3$ ,  $L=1.09*48.3=52.65 \text{ l/m}^3$ ,  $S_{\text{cr}}=131.1/(131.1+52.65)=0.71$ , utan att ändra brottspänningsvärdet...)

Dessa beräkningar underskattar således  $S_{\text{crit}}$ . Orsakerna till detta torde kunna vara flera:

- För det första är desorptionsisotermerna inte fastställda för just de betonger som mätningen utfördes på.
- För det andra är det korrekta brott-istryckvärdet inte känt. Det förefaller rimligt att ansätta ett högre värde än draghållfastheten, eftersom den yta som istrycket skall fördelas över består av ett tätare material än det totala materialet. Å andra sidan vet vi inte exakt hur spänningarna överförs till pastan.
- För det tredje har ingen exakt compensation gjorts för isotermens temperaturberoende (isotermen förskjuts uppåt vid låga temperaturer, varför det slutligt beräknade  $S_{\text{cr}}$  värdet skulle justeras uppåt!)
- Till sist är det inte säkert att antagandet att all fukt behöver flyttas är korrekt.

Man kan gott vara tveksam till att islinnsbildningen verkligen skulle kunna gå till så här: När fukt tas ur små porer och överförs till is i grova porer sker inte samma minskning av den totala ytenergin i systemet som om isen skulle få ersätta vattnet på den plats där vattnet tags. Detta kan emellertid förklaras av dynamiken i processen: Om isen har svårt att spridas in i de mindre porerna (t.ex. genom att porerna är isolerade från varandra och det därför krävs nukleering in situ för att isen skall bildas på den plats där vattnet fanns), kan det inträffa att dräneringen helt enkelt är en snabbare process än fortsatt isbildning i de små porerna. När isen väl har bildats i de grövre porerna, är processen redan låst.

### **Vilken mekanism dominerar?**

Det är uppenbart att möjligheten för de olika mekanismerna (sluten behållare, hydrauliskt tryck och osmotisk islinstillväxt) är starkt beroende av framförallt porstorleksfördelningen, men också av kylhastigheten. Varje förändring av sammansättningen av faser är också beroende av de föregående skeendena, eftersom dessa har påverkat den föregående fasomvandlingen.

I ett material med porer av en och samma storlek, är sannolikheten stor att allt vattnet fryser i det närmaste simultant. Vid vilken temperatur detta sker är huvudsakligen beroende av porstorleken och sannolikheten för underkylning. Effekter orsakade av osmotisk islinstillväxt torde ha ett mycket litet inflytande. Ett material där detta är intressant är cementpasta med lågt vct och kanske med tillsats av silika. Här är porerna tämligen små och ganska lika i storlek, vilket framgår av den flacka sorptionsisotermen. I den mån det finns några kapillärporer är dessa dock isolerade från varandra och det torde krävas nukleering *in situ* i var och en av dem. Detta kan göra att den stora mängd vatten som är potentiellt simultant frysbar, när väl en viss (låg) temperatur underskridits, ändå fryser genom omfördelning, dvs genom osmotisk islinstillväxt. Å andra sidan är transportmotståndet stort, varför *in situ* nukleeringen kan sägas få en andra chans. Det är alltså mycket vanskligt att avgöra vilken mekanism som blir dominerande.

I ett material med spridd porfördelning fås flera olika fall:

- Om avkylningen är långsam, transportförhållandena hyfsade och de porer som innehåller termodynamiskt instabilt vatten är tillräckligt väl isolerade från varandra, torde förhållandena vara optimala för osmotisk islinstillväxt.
- Om avkylningen är snabb, kan det inträffa att fukttransporten inte är snabb nog och då ökar risken för *in situ* nukleering, varvid modellerna Closed Container och HP skulle kunna bli dominerande.
- Om de porer som innehåller termodynamiskt instabilt vatten *inte* är isolerade från varandra, kommer isen att sprida sig som en front från grövre till finare por i samma takt som värme bortförs.

Det första fallet skulle kunna vara aktuellt för en cementpasta med vct i området 0.45-0.55. Det sista fallet kan erhållas i "icke vattentät" cementpasta, dvs pasta där det kapillära porsystemet är kontinuerligt. Detta skulle kunna gälla för vct > 0.65 (men beror naturligtvis av hydratationsgraden).

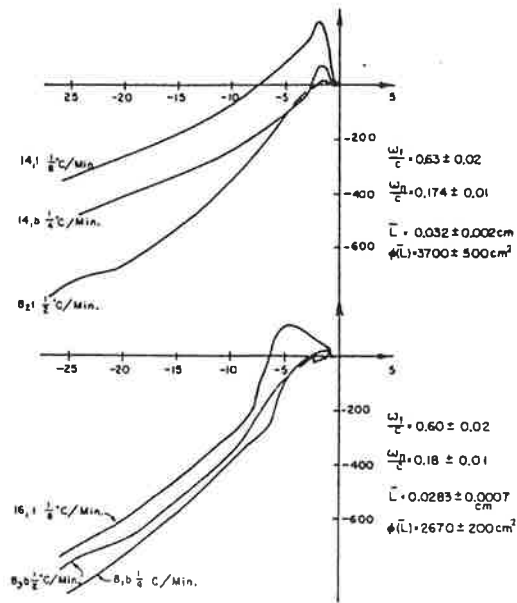
### **Helmuths undersökning av dominerande mekanism**

Först skall påpekas att då Powers "bevisade" teorin om hydrauliska tryck genom mätningar av avståndsfaktorn, åstadkoms dessa avståndsfaktorer genom olika kraftig dosering av luftporbildande tillsatsmedel. I Powers undersökning beaktades inte möjligheten att det faktiskt var bristen på totalt expansionsutrymme som var anledningen till att skador erhöles då avståndsfaktorn överskred ett visst värde.

Powers använde dessutom värden på pastans vattenpermeabilitet som gällde för pastan inklusive dess kapillärporer. Naturligtvis kommer den effektiva permeabiliteten att sjunka drastiskt (ned mot gelens permeabilitet) allteftersom kapillärporerna fylls med is. Powers avståndsfaktor skulle möjligen kunna äga giltighet för temperaturer mycket nära 0°C, men frostskaorna registrerades vid avsevärt lägre temperaturer.

Helmuth [H 1960] fortsatte studierna av pastors dilatationer under frysning, och hävdade att även de initiella expansionerna kan förklaras av OP. I figur 15 visas exempel på dilatation i pastor med vct 0.63 respektive 0.60. Hydratationsgraderna är cirka 0.7 och kapillärpor-systemet i dessa pastor bör därför vara huvudsakligen diskontinuerligt. Kylhastigheterna varierade mellan 7.5 och 30°C per timme. I naturen skulle även den lägre av dessa betraktas som hög.

Det intressanta i figuren är att den initiella expansionen (strax under 0°C) *minskar* med *höjd* kylhastighet, tvärtemot vad som kan förutsägas utifrån HP teorin. Helmuth diskuterar detta och tolkar resultaten som starka bevis mot att något mättat vattenflöde skulle förekomma. Även Powers tycks lita åt att osmotisk islinsbildning är en större orsak till frostnedbrytning än hydrauliska tryck.



Figur 15: Exempel på dilatation i pastor med vct 0.63 resp. 0.60. Hydratationsgrader ca 0.70. [H 1960]

## Litteratur

- A 1967 Anderson, D. M: "The Interface Between Ice and Silicate Surfaces", J. Colloid and Interface Science 25, pp 174-191, 1967
- A 1990 Atkins, P.W: "Physical Chemistry, 4<sup>th</sup> ed.", Oxford University Press
- B 1980 Bager, D.H, Sellevold, E.J: "Ice formation in Hardened Cement Paste–II. Steam-Cured Pastes with Variable Moisture Content", Durability of Building Materials and Components, ASTM STP 691, P.J Sereda and G.G. Litvan, Eds., American Society for Testing and Materials, 1980, pp 439-454.
- B1 1986 Bager, D.H, Sellevold, E.J: "Ice formation in Hardened Cement Paste, Part 1 – Room Temperature Cured Pastes with Variable Moisture Content", Cem. Con. Res. Vol. 16, pp 709-720, 1986.
- C 1944 Collins, A.R: "The Destruction of Concrete by Frost", J. Inst. Civ. Eng, 23, 1944
- E 1961 Everett, D.H: "The Thermodynamics of Frost Damage to Porous Solids", Trans. Faraday Soc. 57 (1961)
- F 1970 Fletcher, N.H: "The Chemical Physics of Ice", Cambridge University Press, 1970
- F 1974
- F 1977 Fagerlund, G: "The Critical Degree of Saturation Method of Assessing the Freeze/thaw Resistance of Concrete", CBI Report 6:77, Cement- och Betonginstitutet, Stockholm, 1977
- H 1960 Helmuth, R.A: Discussion to the paper "Frost Action in Concrete" by P. Nerenst, 4<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington D.C., 1960.
- H 1967 Hoekstra, P, Miller, R.D: "On the Mobility of Water Molecules in the Transition Layer between Ice and a Solid Surface", J. Colloid and Interface Science 25, pp. 166-173, 1967
- K 1985 Knutsson, S: "Några synpunkter på tjälningprocessen och dess termodynamiska bakgrund", Tekniska Högskolan i Luleå, Avd. Geoteknik, Rapport 85:08.
- L 1998 Lindmark, S: "Mechanisms of Salt Frost Scaling of Portland Cement-bound Materials", Lund Institute of Technology, Div. Building Materials, Report TVBM-1017, Lund 1998
- N 1977 Nilsson, L-O: "Fuktproblem vid Betonggolv", Lund Institute of Technology, Div. Building Materials, Report TVBM-3002, Lund 1977
- P 1945 Powers, T.C: "A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete", Journal of the American Concrete Institute, Vol. 16, No. 4, Feb. 1945
- P 1949 Powers, T.C: "The Air Requirement of Frost-Resistant Concrete", Proceedings, Highway Research Board 29, PCA Bull. 33, 1949
- P 1953 Powers, T.C, Helmuth, R.A: "Theory of Volume Changes in Hardened Portland-Cement Paste during Freezing", Proceedings, Highway Research Board 32, PCA Bull 46, 1953.
- T 1930 Taber, S: "Mechanics of Frost Heaving", J. Geology, 38, 1930, pp.303-317.
- S 1993 Setzer, M.J: "On the Abnormal Freezing of Pore Water and Testing on Freeze-Thaw and Deicing Salt Resistance", in International Workshop on the Resistance of Concrete to Scaling due to Freezing in the Presence of Deicing Salts, Centre de Recherche Interuniversitaire sur le Beton, Université de Sherbrooke - Université Laval, Quebec, August 1993, pp 1-20
- Sd 1976 Sellevold, E.J, Radjy, F: "Low Temperature Dynamic Mechanical Response of Porous Vycor Glass as a Function of Moisture Content", Journal of Materials Science 11, pp 1927-1938, 1976



# SEMINARIUM 4: ALTERNATIVA HYPOTESER

## - Kortfattad sammanfattning

Hittills har vi diskuterat teorin om hydrauliska tryck och osmotisk istillväxt samt ett antal alternativa hypoteser avseende saltfrostavskalning. Det har också föreslagits andra orsaker till frostnedbrytning, särskilt när man avser andra material än cementbundna material. Dagens övningar avser tre av dessa alternativa hypoteser.

De tre mekanismer som behandlas kan indelas enligt följande:

- 1: Frostnedbrytning till följd av kristallisationstryck
- 2: Frostnedbrytning till följd av förhindrad vattentransport
- 3: Frostnedbrytning till dels beroende på sorptionsfenomen

### 1: Kristallisationsfenomen

Teorin om *hydrauliska* tryck bygger på de tryck som uppstår då tillväxande is trycker undan ofruset vatten. Teorin om *osmotisk* istillväxt bygger på att en iskropp omgiven av termodynamiskt instabilt vatten tillväxer så länge den inte utsätts för tryck. Men även då en iskropp växer in situ i en icke överkritiskt vattenmättad por kan den åstadkomma spänningar i porväggen. Storleken av dessa spänningar blir beroende av vattenmättnadsgraden, porstorleken och ytspänningarna vid de olika gränsskikten (is-vatten, is-porvägg, vatten-porvägg). Fysiken bakom detta har beskrivits av Scherer [S 199?].

Scherer anger att ändringen  $\Delta\sigma_r$  av trycket på/i/mot porväggen då en iskristall sprider sig in i en cirkulärcylindrisk por är

$$\Delta\sigma_r = -\frac{\gamma_{cl}}{r_p - \delta}$$

där  $\gamma_{cl}$  är ytspänningen (eller fria ytenergin) för gränssytan mellan iskristall (c) och vätskan (l),  $r_p$  är porradien och  $\delta$  är tjockleken av det ofrusna vattenlagret på porväggen. Denna tryckändring ger enligt Scherer upphov till en ändring i "ringspänning" som, under antagande av att poren kan modelleras som ett rakt rör med yttre diameter  $b$  och inre diameter  $r_p$ , kan beräknas

$$\sigma_\theta = -\sigma_r \left( \frac{1+P}{1-P} \right) = \left( p_l - \frac{\gamma_{sl} + \gamma_{cl} \cos(\theta)}{r_p} \right) \left( \frac{1+P}{1-P} \right)$$

där  $P$  är porositeten ( $P=(r_p/b)^2$ ),  $\gamma_{sl}$  är ytspänningen för gränssytan mellan fast material (porväggen) och vätskan,  $\theta$  är randvinkeln mellan isen och porväggen (c:a 180°) och  $p_l$  är spänningen i vätskan (ett representativt värde på denna kan beräknas från porradien där menisken mellan vätska och ånga befinner sig). För denna enkla pormodell visar det sig alltså att spänningen i materialet *ökar* med ökande porositet. Ekvationen visar också att ett lågt vätskestrycket kan förta verkan av ett högt istryck.

Scherer skriver att det inte räcker att uppnå en viss spänning bara lokalt. Det krävs istället att isen sprider sig över en volym så stor att den rymmer sådana strukturdefekter som ger cementbundna material deras låga draghållfasthet. För att detta skall ske måste temperaturen sänkas så lågt att isen kan sprida sig till porer mindre än den s.k. "break through radius" (mått på radien hos de största kontinuerliga porerna).

### 2: Förhindrad fuktrörelse vid $T < 0^\circ\text{C}$ .

Detta är en mekanism framförd av den kanadensiske forskaren Gerard G. Litvan. Även om många frostforskare tagit fasta på de observationer av fuktrörelser som Litvan bygger mekanismen på, tycks Litvan vara ensam om att hävda betydelsen av denna mekanism.

Litvan [L 1972, L 1975] studerade längd- och viktändringar i tunna plattor av cementpasta (1.27 resp. 3.18 mm) och fann bland annat att fukttätheten sjunker då temperaturen sjunker under  $0^\circ\text{C}$ . Detta förefaller rimligt, eftersom förhållandet mellan ofrusets vattens ångtryck och isens ångtryck sjunker med sjunkande temperatur. Frysningen motsvarar således en desorptionsprocess. Litvan gör dock en oväntad tolkning av resultaten:

I [L 1973a] hävdar Litvan att "...freezing of adsorbed supercooled water, in contrast with bulk supercooled water, cannot be initiated by nucleation." För att jämvikt skall råda mellan vattnet i porsystemet och is utanför detsamma, krävs att porsystemets vatteninnehåll sänks. Detta kräver att vatten kan transporteras ut ur porsystemet. Om denna transportprocess är för långsam, påstår Litvan, kommer skada att uppstå. Min tolkning av Litvans texter är att han menar att det är förekomsten av underkyllt vatten, dvs *själva förekomsten av ett överskott* av vatten i förhållande till vilken mängd vatten som skulle kunna finnas i porsystemet i jämvikt med is, som leder till skada.

I [L 1973b] förklarar Litvan att "Mechanical damage is caused by several mechanisms.":

1: Det utflödade vattnet samlas i befintliga sprickor där det fryser och till följd av volymökningen vidgar den spricka i vilket det fryser (kristallisationstryck). (Detta motsägs av Scherer, se nedan.)

2: Skada orsakas av den snabba *ansamlingen av vatten* under en uttorkad ytnära zon vilken förhindrar fukttransport. (Detta, påstår Litvan, liknar förhållandena vid brand och leder, liksom vid brand, till avflagnings.)

3: Om mycket vatten blir termodynamiskt instabilt vid låg temperatur, där vattnets viskositet blir hög, kommer vattnet inte att hinna transporteras undan, utan det kommer att stelna, "probably as a glass", i grova porer. Detta menar Litvan är orsaken till de stora expansioner som ofta resulterar i skador. Han hävdar alltså att vattnet *stelnar, inte nukleerar*, eftersom han har funnit att vatten inte kan nukleeras då det befinner sig i porsystemet.

### 3: Fukt/Temp-rörelser

Det har framförts idéer om att fysikalisk nedbrytning av sten och cementbundna material skulle kunna ske även om det inte förekommer isbildning; Det skulle kunna räcka med interna omlagringar av fukt. Studier och hypoteser kring detta har framförts av flera forskare:

Helmuth [H 1961] mätte rörelser i cementpastaprover både med och utan samtidig kontakt med vatten. Temperaturintervallet var cirka +5 till +25°C. Särskilt för prover med tillgång till fukt fann Helmuth att proverna expanderade under avkylningsfasen. Förklaringen skulle vara att fria energin för vatten adsorberat i de första lagren ökar mindre vid avkylningen (till följd av dess lägre entropi) än den för "kapillärt" vatten och att det därför sker en transport av vatten in i de minsta porerna, vilket i sin tur leder till svällning av materialet.

Cady [C 1969] redovisade 1969 en studie av betongballasts frostbeständighet. I detta arbete hänvisas bland annat till arbete rapporterat av Dunn och Hudec. Deras originalrapport har visat sig svår att komma åt, och vi får därför lita till deras senare rapporter och den beskrivning som Cady gav.

Dunn och Hudec [D 1972] och Hudec [H 1973a, H1973b] beskriver hur kalksten (carbonate rock) förstörs vid temperaturcyklning ned till -40°C. Man mätte bland annat mängden is som bildades och fann att prover i vilka endast små mängder is bildades visade dålig beständighet, medan prover med stor mängd isbildning visade god beständighet. Deras tolkning av resultaten var att nedbrytning orsakades av att fukt i porerna omlagras och flyttas in i mindre porer då provet kyls: Stenen har konsoliderats utan tillgång till fukt. När den bryts och används i en miljö där den exponeras för fukt, kommer fukt att gå in mellan lerminerallagren och orsaka en svällning av stenen. Det maximala tryck som vattnet kan åstadkomma på detta vis motsvarar konsolideringstrycket.

Hudecs artiklar är inte bra. Det saknas tydliga definitioner, det saknas mätdata, diskussionen är ibland alltför kortfattad och generaliseringarna för grova, sätten att rapportera resultat av mätningar av fuktupptagning är ofullständiga. Detta gör det svårt, för att inte säga omöjligt, att ta till sig materialet. T.ex. skulle det kunna vara så, att en liten mängd isbildning orsakar stor skada i ett prov, samtidigt som en stor mängd isbildning i ett annat prov orsakar endast liten skada, om det förra provet är närmare vattenmättnad än det senare. Vilken vattenmättnadsgrad proverna egentligen hade går inte att utläsa. Alltför många gånger är man tvungen att bara acceptera vad Hudec skriver utan att själv kunna kontrollera.

Cady, som arbetade vidare med Dunns och Hudecs idéer, fann att en av de 9 ballastsorter han testade bröts ned på ett sätt som skulle kunna förklaras med den mekanism som Dunn och Hudec hade föreslagit.

- C 1969 Cady, P.D: "Mechanisms of Frost Action in Concrete Aggregates", J. Materials, JMLSA, Vol. 4, No. 2, June 1969, pp. 294-311.
- D 1972 Dunn, J.R, Hudec, P.P: "Frost and Sorption Effects in Argillaceous Rocks", Highway Research Board 393, 1972, pp. 65-78.
- H 1961 Helmuth, R.A: "Dimensional Changes of Hardened Portland Cement Pastes Caused by Temperature Changes", Highway Research Board, Proc. 60, 1961, pp. 315-336
- H 1973a Hudec, P.P: "Wheathering of Rocks in Arctic and Sub-Arctic Environment" Ottawa, 1973 Ofullständig ref.
- H 1973b Hudec, P.P: "Frost Resistance of Rock Aggregates " Ottawa, 1973 Ofullständig ref.
- L 1972 Litvan, G.G: "Phase Transitions of Adsorbates: IV, mechanism of Frost Action in hardened Cement Paste ", J. Am. Ceram. Soc., vol. 55, No. 1, Jan. 1972
- L 1973a Litvan, G.G: "Frost Action in Cement Paste", Materials&Structures, No 34, July-August 1973
- L 1973b Litvan, G.G: "Pore Structure and Frost Susceptibility of Building Materials", RILEM/IUPAC International Symposium Pore Structure and Properties of Materials, Prague, September 18, 1973
- L 1975 Litvan, G.G: "Phase Transitions of Adsorbates: VI, Effect of Deicing Agents on the Freezing of Cement Paste", J. Am. Ceram. Soc., vol. 58, No. 1-2, Jan-Feb. 1975
- S 199? Scherer, G.W: "Crystallization in Pores", To be submitted to Cement and Concrete Research, 1997-1999(?).





Doktorandkurs FROSTBESTÄNDIGHET, seminarium 20/5:

## Provningsmetoder: Principer, för- och nackdelar, reproducerbarhet

- ”minnesanteckningar”

### **Begrepp och principer**

En bra testmetod skall ha god validitet (giltighet) och god reliabilitet (tillförlitlighet).

**Validitet:** Testvärdets giltighet, dess förmåga att mäta den egenskap man är ute efter.

**Reliabilitet** (eller precision): Samma resultat för en stor serie provkroppar. Delas upp i:

**Repetierbarhet:** Provningsmetodens förmåga att ge samma resultat även andra gången (med samma materialparti, samma utrustning och samma operatör).

**Reproducerbarhet:** Provningsmetodens förmåga att ge samma resultat på material ur samma parti då detta testas i andra laboratorier med annan utrustning och annan personal.

Principerna för hur en frostprovningmetod skall utformas ges i hög grad av kravet på validitet. För att man skall kunna utforma en testmetod med hög validitet krävs kunskap om 1) nedbrytningsprocessen (huvudmekanism, sekundära mekanismer, synergi med andra nedbrytningsprocesser), 2) klimatet, dvs de påfrestningar som materialet utsätts för. Beroende på mekanismernas art kan det krävas mycket detaljerade uppgifter. Det torde höra till undantagen att det räcker med att ange t.ex. ortens medelvärden för temperatur och luftfuktighet. Istället krävs kunskap om verkligt mikroklimat, dvs det klimat som råder precis vid materialytorna. Detta gör att varje *del* av en konstruktion har sitt eget mikroklimat, t.ex. är förhållandena för materialet på nord- respektive sydfasaden på en huskropp identiska.

För att en testmetod verkligen skall bli praktiskt användbar bör den dessutom

- vara enkel att utföra
- kräva ett minimum av avancerad utrustning
- ge ett lättolkat testresultat
- vara så snabb att utföra att det är lönt att testa.

### **Exempel på testmetoder – kortfattad översikt**

Standardiserade metoder finns för betong, ballast, tegel, bruk (mur- och puts-). Av intresse för oss är i första hand standarder utgivna av:

ISO (International Organization for Standardization): Världsomfattande testmetoder.

CEN (Commune Européenne de Normalisation): Standarder för länder inom EU

Nordtest: Standarder för de nordiska länderna (standarderna betecknas NT BUILD xxx, där xxx är en sifferkod)

SS xx xx xx: Svensk Standard, utges av SIS, Standardiseringskommissionen i Sverige

#### *Övriga*

ASTM: Standarder inom USA. Frysprovningmetoderna från ASTM används ofta även utanför USA.

Tyskland: DIN, Storbritannien: BS, Frankrike: NF

### Tegel

NT BUILD 419, praktiskt taget identisk med BM-metoden (utvecklad vid BML/LTH av Sandin & Carlsson).

Används både till enskilda tegelstenar och till helt murverk. Skadorna definieras som avflagningar.

Proverna får kapillärsuga vatten i tre dygn (först nedsänkta till hälften, därefter helt nedsänkta). Efter inplastning kyls proverna till  $-10^{\circ}\text{C}$  i 24 timmar. Med hjälp av infravärmare värms ytan under c:a 10 minuter till c:a  $+2^{\circ}$ ,

därefter kyls hela stenen igen i c:a 40 minuter. (hela cykeln skall ta 50-60 minuter). Efter 30, 60, 90 och 120 cykler inspekteras proverna och sammanlagda arean av avflagade ytor noteras.

## Murbruk

prEN 1015-14 (preliminär EU-standard)  
NT Build 483 (ännu ej publicerad 990518)

### NT Build 483

2 provkroppar av bruk (170×25×25 mm<sup>3</sup>) härdas under olika fukt- och temperaturförhållanden beroende på kalkinnehåll. Prismorna får kapillärsuga vatten 24 timmar och dränks därefter helt i vatten under 48 timmar. Prismorna sveps i dubbla lager plastfolie och placeras sedan i polyetenpåsar. Proverna fryses genom att placeras i temperaturen -20°C i totalt 4 timmar. Därefter tinas proverna i 20°C under 8 timmar. Temperatursänkningen från +20 till -20 skall ske på en timme. Skador utvärderas dels kvantitativt i form av avflagningar, dels kvalitativt genom inspektion map sprickor och andra tecken på nedbrytning. Denna kontroll genomförs efter 1, 3, 7, 14, 28, 42 och 56 cykler. "No information on the precision is available." (text i metodbeskrivningen)

### prEN 1015-14 (preliminär EU-standard)

Avser provning map frostbeständighet, sulfatbeständighet eller en kombination av dessa.

Bruk appliceras mellan tegelstenar, vilka tidigare har mättats med vatten så att vattensugningen från bruket till stenarna kan försummas. Bruket härdas i 95%RF/20°C under 2-5 dygn (beroende på sammansättning). Bruket lossas från stenarna och placeras i 100% RF (ej i vatten) i CO<sub>2</sub>-fri atmosfär. Proverna lagras så till 28 dygns ålder. Därefter torkas proverna över mättad kalciumkloridlösning i ett dygn.

Proverna placeras stående på en glasskiva på vilken droppas vatten så att ett vattenlager med höjden ca 1 mm uppnås, från vilket proverna kan suga vatten (härvid kan en sulfatlösning användas om provningen avser sulfatbeständighet). "After approximately 20 minutes solution uptake, ..." fuktisolerar proverna med plast på alla ytor utom den som från början vette ut mot fasaden. Provet placeras i en plastlåda och lite vatten tillsätts i lådan för att undvika torkning av provet. Efter denna inpackning lagras proverna 2-3 dagar i laboratoriet (antagligen för att medge utjämning av fuktprofiler/SL). Denna plastlåda placeras sedan i ett block av polystyren och provet blir därmed värmeisolerat så att kylningen sker endimensionellt. De isolerade proverna placeras i frysskåp med temperaturen -15°C i 5 timmar och tinas sedan i rumstemperatur. (Det är i den preliminära versionen inte utskrivet hur länge upptiningen skall pågå!)

Skador detekteras visuellt i mikroskop. Huvudsakligen studeras hur stor andel av provernas yta som fallit av. Standarden innehåller en bedömningsmall för att underlätta för operatören att göra sitt utlåtande.

## Betong

Inre: CEN/TC 51  
ASTM C666  
ASTM C671  
ASTM C682 (avser ballast, kommenteras inte här)

Yttre: CEN/TC 51  
ASTM C 672  
SS 13 72 44  
FDC

### ASTM C666-92

Två huvudvarianter: A) Rapid freezing and thawing in water, B) Rapid freezing in air and thawing in water. "Neither procedure is intended to provide a quantitative measure of the length of service that may be expected from a specific type of concrete".

Provkropparna skall tillverkas enligt ASTM C 192 och C 490. Provernas vidd, djup eller diameter skall falla i intervallet 76-127 mm och längden i intervallet 279-406 mm. (Även utborrade prover kan användas, varvid vissa andra restriktioner gäller). Efter avformning skall proverna förvaras i mättat kalkvatten. Alla prover vars resultat skall jämföras med varandra, skall ha samma dimensioner. Prover som testas enligt procedur A skall förvaras i

behållare med sådana mått att proverna helt och hållet omges av ett vattenskikt med en tjocklek av minst 1 mm och maximalt 3 mm.

Frysnyckeln beskrivs: Temperaturen skall höjas respektive sänkas från 4.4 till -17.8°C på mellan 2 och 5 timmar. I procedur A skall inte mindre än 25% av tiden användas för upptining och i procedur B skall inte mindre än 20% av tiden användas för upptining. Temperaturen i provkropparnas hörnor får inte avvika från de avsedda max- och mintemperaturerna med mer än 1.7°C. Tiden för provkroppens centrum att sänkas från 2.8 till -16.1°C skall inte vara mindre än hälften av nedkylningsperioden, och på motsvarande vis skall upptiningen över samma intervall inte understiga hälften av totala upptiningstiden. För prover vars resultat skall jämföras sinsemellan, får tiden det tar att sänka temperaturen från 1.7 till -12.2°C inte skilja med mer än en sjättedel av kylningsperioden och på motsvarande vis får tiden för upptining över detta intervall inte skilja mellan olika provkroppar med mer än en tredjedel av värningsperioden. Temperaturdifferensen mellan ett provs centrum och dess yta får aldrig överstiga 27.8°C.

Provningen inleds med att provkropparnas egenfrekvens bestäms och vikt och mått noteras. Vid maximalt var 36:e cykel bestäms nya värden på dessa storheter. Om man har anledning förvänta sig snabb nedbrytning av proverna, skall mätningarna utföras efter minst var 10:e cykel. Om provningen måste stoppas någon period, skall proverna förvaras i fruset tillstånd tills provningen kan återupptas.

Provningen bedrivs antingen t.o.m. att 300 cykler genomförts, eller tills den dynamiska elasticitetsmodulen har sjunkit till 60% av initialt värde (välj det som inträffar först).

Relativa E-modulen beräknas på basis av endast uppmätt egenfrekvens (ingen samtidig hänsyn till mått- eller massförändringar):

$$P = \frac{n_1^2}{n^2} \times 100$$

där  $n$  är egenfrekvensen vid teststarten och  $n_1$  är egenfrekvensen efter aktuellt antal fryscyklar.

Beständighetsfaktorn  $DF$  (durability factor) beräknas

$$DF = PN / M$$

där  $P$  = relativ dynamisk E-modul efter  $N$  cykler,

$N$  = det antal cykler där  $P$  når det värde vid vilket provningen skall avbrytas (60% enl. ovan) eller det antal cykler som förutbestämts (300 enl. ovan),

$M$  = det förutbestämda antalet fryscyklar som skulle genomföras

$DF$  får ett värde mellan 100 (intakt material) och 0. Något acceptanskriterium i termer av  $DF$  ges inte. Däremot anges metodens precision i termer av standardavvikelse och acceptabel spridningsintervall (bägge två som funktion av antalet provkroppar, 2-6 st.) De största acceptabla standardavvikelserna erhålls vid  $50 \leq DF \leq 70$ . Här accepteras standardavvikelsen 6.2 vid provning enligt procedur A. Maximalt spridningsintervall är samtidigt 17.6 (bägge värdena avser "within-laboratory"). Om provningen ger större spridning än så bör man vidta åtgärder (granska sin arbetsmetodik, göra om testet, ...).

Metoden har kritiserats för att kanske mera testa materialets förmåga att motstå termochock än dess frostbeständighet.

#### ASTM C671

(kritisk dilatation)

Scope: "This test method covers the determination of the test period of frost immunity of concrete specimens as measured by the length of time of water immersion required to produce critical dilation when subjected to a prescribed slow-freezing procedure."

Betongcylindrar (76\*152 mm) provas genom mätning av expansioner under pågående frysning. I standarden betonas vikten av härdnings- och lagringsförhållandena, eftersom dessa starkt påverkar vilken vattenmättnadsgrad proverna uppnår i provningen. I metoden föreskrivs att härdning och lagring skall väljas så lika de som gäller för den verkliga konstruktion som testet avser.

Proverna kyls (i bad av antingen silikon olja eller kerosen) från 1.7°C till -9.4°C med en hastighet av  $2.8 \pm 0.5$ °C/h. Direkt efter nedkylningen placeras proverna åter i vattenbad med temperaturen 1.7°C. Proverna förvaras sedan i detta bad fram till nästa frysning, vilken äger rum efter 2 veckor. Testet fortsätts tills provet uppvisar kritisk dilatation. I standarden anges att proverna normalt sett ökar sin dilatation från en cykel till nästa. Kritisk dilatation definieras som den dilatation proverna uppvisade i den sista frysning som genomgicks före den frysning i vilken maximal dilatation steg med mer än en faktor 2 från föregående cykel. (Fritt tolkat: När inre skador börjar utvecklas, leder detta till en acceleration av förloppet.) OBS! Vid mycket små dilatationer kan kriteriet "en faktor 2" uppnås mycket tidigt. Detta beror dock på att bruset i mätningarna överträffar de verkliga rörelserna. I fall av denna typ skall testet därför fortsättas tills säkra resultat uppnåtts.

I rapporteringen anges hur lång tid proverna kunde förvaras i vatten utan att uppvisa kritisk dilatation. En statistikberäkning används för att visa att spridningen är tillräckligt låg. Om så ej är fallet skall testet göras om.

I standarden anges att inga "inter-laboratory" tester har genomförts. Således finns ingen kunskap om metodens reproducerbarhet. I standarden anges dock att man bör förvänta sig stora spridningar i uppmätt tid för uppnående av kritisk dilatation, men att den relativa rangordningen av en serie material bör bli densamma från ett lab till ett annat.

## Yttre skador

### CEN/TC 51 Part 1: Scaling (Draft 1994)

(Beskrivningen här är gjord utifrån en draft-version från 1994)

(Standarden föreslagen av RILEM TC 117-FDC 1995)

Metoden är uppdelad i två: A) Slab test och B) cube test.

Metod A överensstämmer med SS 13 72 44, se nedan.

I metod B sänks 100 mm-kuber helt i 3% NaCl-lösning. Dessa kuber gjuts, förvaras över natt i form med tättslutande plastfolie över, förvaras 6 dygn i vatten vid 20°C och sedan 20 dagar i klimatkammare ( $20 \pm 2$ °C/ $65 \pm 5$ %RF, avdunstning från fri vattenyta:  $45 \pm 15$  g/m<sup>2</sup>/h.)

Dagen före frysstart vägs kuberna. Kuberna placeras sedan i behållare (två och två) så att alla sidor täcks av ca 10 mm vatten eller saltlösning (översidorna skall dock täckas med 20-30 mm vatten eller lösning). Ett dygn efter att denna dränkning påbörjats vägs kuberna igen och den uppsugna vätskemängden noteras.

Kuberna kyls från +20 till 0 på 2 timmar och sedan till -15°C på ytterligare 14 timmar. För upptiningen placeras behållarna i vattenbad med temp. +20°C. Upptiningen får pågå i 8 timmar.

Efter 7, 14, 28, 42 och 56 cykler kontrolleras kuberna visuellt med avseende på sprickor och avflagingarnas utbredning (koncentration till hörnor?). Lossnade bitar borstas av med pensel. Aktuell lösning byts mot ny. Uppsamlade flagor torkas och vägs.

### SS 13 72 44

En skiva med tjockleken 50 mm sågas ur en 150 mm-kub vid  $21 \pm 1$  dygns ålder. För provning av en betong används 4 sådana prover. Efter sågningen förvaras proverna 7 dygn i klimatkammare ( $20 \pm 2$ °C/ $65 \pm 5$ % RF). Gummiduk limmas på alla ytor utom överytan. Gummiduken skall nå 20 mm över överytans nivå så att man senare kan hålla på saltlösning till ett djup av 3 mm. Efter 7 dygn i klimatkammare täcks provytorna med rent vatten till ett djup av 3 mm. Denna infuktning får pågå  $72 \pm 2$  timmar, varefter frysningen påbörjas. Tidigast 15 minuter innan kylningen påbörjas byts vattnet mot 3% NaCl-lösning (djup 3 mm). Hela provet täcks med polyetenfolie som avdunstningsskydd. Proverna fryses från 20 till -3°C på 4 timmar, därefter till -18° på ytterligare 12 timmar och slutligen tinas proverna till 20°C på ytterligare 8 timmar. Temperaturen tillåts avvika från dessa värden med cirka  $\pm 2.5$ °C under större delen av fryscykeln.

Efter 7, 14, 28, 42 och 56 cykler skrapas avskalat material av, torkas och vägs. I vissa fall kan testet fortsättas till 112 cykler.

Standarden anger inget om metodens reliabilitet. För bedömning av materialets grad av saltfrostbeständighet föreslås dock att värdet  $1 \text{ kg/m}^2$  (ackumulerad avskalning efter 56 cykler) används som skiljegräns mellan acceptabla och icke acceptabla betonger. Dessutom får den ackumulerade avskalningen vid 56 cykler ej överträffa den vid 28 cykler med mer än en faktor 2 (avskalningen tillåts således inte accelerera).

Små variationer i utförande ger stora variationer i testresultat. Detta har resulterat i detaljerade föreskrifter om utförandet, vilket gör en misstänksam mot provmetoden.

CDF (Capillary suction of Deicing solution and Freeze thaw test)  
(utvecklad i Essen av Setzer et al)

I denna metod används 5 prover per betong. Varje prov tillverkas genom att man gjuter betong i 150 mm-kubformar, i vilka en teflonskiva placerats så att man får två prover ur varje kubform. Den yta som vetter mot teflonskivan är den som senare skall frysprovas. Ett dygn efter gjutning flyttas proverna till vattenlagring (6 dygn) och sedan till klimatkammare ( $20^\circ\text{C}/65\%\text{RF}$ ) där de förvaras ytterligare 21 dygn. (Prover från befintliga konstruktioner och från prefabelement hanteras något annorlunda.)

Mellan 2 och 7 dygn före försökstest tätas provernas sidor (utom testytan) med aluminiumfolie med butylgummi eller med en epoxiplast.

Proverna placeras i en provningskammare. Härvid ställs proverna med testytan nedåt i ett testbad (små stöd ser till att provet inte ligger mot behållarbottnen). Testvätskan (vatten eller 3% NaCl-lösning) hålls på så att den når 5 mm upp på provernas sidoytor. Proverna får kapillärsuga testvätskan på detta vis i 7 dygn.

Frysningen görs genom att den vätska proverna stått (delvis) nedsänkta i kyls från  $+20^\circ\text{C}$  i 4 timmar med hastigheten  $10^\circ/\text{h}$ . Temperaturen hålls konstant vid  $-20^\circ$  i 3h och höjs sedan till  $20^\circ\text{C}$ , återigen med  $10^\circ/\text{h}$ .

Därefter hålls temperaturen konstant vid  $+20^\circ$  i 1 timme. Detta ger två cykler per dygn.

Avflagat material samlas upp genom "tvättning" i ultraljudsbad. Avskalningen skall bestämmas efter 28 cykler, bör bedömas efter 14 cykler och rekommenderas bedömas ännu oftare.

Föreslaget acceptanskriterium är  $1500 \text{ g/m}^2$  ackumulerat avskalat material efter 28 cykler.

Det påstås att "repeatability" är 11% och "reproducibility" är 18% vid en avskalning av  $1500 \text{ g/m}^2$ .

#### ASTM C 672-92

Metoden används för att utvärdera inverkan av blandningsrecept, ytbehandling, härdning och andra variabler på betongytors resistens mot saltfrostangrepp. Metoden är inte avsedd att studera beständigheten hos ballasten eller andra komponenter i betongen.

Proverna skall ha en yta av minst  $0.046\text{m}^2$  och ha en tjocklek av minst 75 mm. Två prover per betong skall användas. Provtillverkningen beskrivs i detalj. Gjutytan täcks över med polyetenfolie (utan direkt kontakt).

Proverna förvaras "fuktigt" i 14 dagar. Därefter förvaras proverna 14 dagar vid  $23\pm 1.7^\circ\text{C}$  och  $50\pm 5\%\text{RF}$ .

Provytan täcks med 6 mm kalciumkloridlösning (4 g  $\text{CaCl}_2$  per 100 ml lösning).

Proverna ställs in i rum med temperaturen  $-17.8\pm 2.8^\circ\text{C}$  i 16-18 h. Därefter flyttas de till rumsklimat ( $23\pm 1.7^\circ\text{C}$ ,  $50\pm 5\%\text{RF}$ ).

Efter var 5:e cykel spolas ytan av och en visuell inspektion görs. Därefter fortsätter testet normalt till 50 cykler. OBS! Endast en visuell bedömning görs (enl. mall i standarden). Härvid tillämpas en skala 0-5, där låga siffror anger liten avskalning.

### **Kombinerade testmetoder**

Det har förekommit att man har velat kombinera befintliga standarder så att både inre och yttre skador skulle kunna mätas samtidigt. Detta har gjorts av enskilda forskare, men också nyligen i ett Nordtest-projekt. Utfallet är ännu inte klart. Eftersom de metoder man försöker kombinera var för sig saknar validitet kan inte heller den kombinerade metoden förväntas ha någon validitet.

### **Diskussion**

Generellt: Samtliga testmetoder tar inte ens tillnärmelsevis hänsyn till verkligt klimat, varken i fukt- eller temperaturhänseende. Fuktupptagningsmekanismerna berörs nära nog inte alls (undantaget är möjligen ASTM C 671, i vilken det nämns att metodens giltighet för bedömning av betongs beständighet i fält beror av i vad mån man lyckats få fuktförhållandena att efterlikna de verkliga).

Ingen av testmetoderna har således någon egentlig validitet. Därmed blir diskussionen kring reliabilitet ointressant, utom möjligen från juridisk synpunkt, eftersom dessa metoder ändå används som någon sorts indirekt mått på betongs frost- och saltfrostbeständighet.

Med stöd av undersökningar enligt  $S_{krit}$ -metoden, kan man antaga att det för prover som saknar möjlighet att ta upp fukt under pågående frysning är fuktförhållandena och möjligheten till fuktupptagning i materialet (fuktupptagningsmekanismen) som egentligen avgör huruvida ett material kommer att "överleva" nästa frysning. Man kan därför tycka att man i olika frystestmetoder borde lägga väsentligt mycket större vikt vid fuktförhållandena än vad som nu är fallet. På så sätt skulle man få testmetoder anpassade till vissa konstruktionstyper (pelare i vatten, grundmurar, horisontella ytor, fasadytor ...) snarare än bara till materialet.

Den enda metod undertecknad känner till där rimlig hänsyn tags till fuktupptagningen, är nyssnämnda  $S_{krit}$  metod, i vilken kritisk vattenmättnadsgrad fastställs i fuktisolerade försök och tiden (möjligheten) för att uppnå denna fuktnivå bestäms i separata försök. Metoden har berörts tidigare i kursen och diskuteras inte vidare här.

I frysprovningar där materialet *har* möjlighet att ta upp fukt under pågående frysning, blir det dock svårare. Detta gäller till exempel vid makroskopisk islinsbildning i grundmurar, varvid fukt hämtas från marken upp till islinsler i muren en bit ovanför markytan (där det är kallt nog). Ett materials förmåga att motstå nedbrytning i en sådan miljö kan inte testas med mindre än att man verkligen simulerar korrekta förhållanden. Samma sak skulle gälla för saltfrostprovning, om Lindmarks mekanismhypotes är riktig: Fuktupptagningen under pågående frysning kommer troligen att påverkas starkt av vilken fryscykel man använder eftersom det leder till olika tider med tillgång till fukt och varierande drivkrafter för fukttransporten.

# Theoretical Permissible Spacing of Air Bubbles in Paste During Freezing According to Powers Hydraulic Pressure Method

Björn Johannesson

December 13, 1999

## Abstract

The hydraulic pressure method as developed by Power's is reviewed. In this method a representative volume with a given geometry is studied. A certain allowable spacing between bubble can then be predicted by assuming that water in capillary pores are in hydraulic contact. Furthermore, it is possible to predict the required air content to make the material frost resistant.

A generalization of the concept established by Power's are studied. In this approach the critical condition of failure during the whole cooling process can be searched for. This can be done by searching for a minimum value of a derived equation including both for hydraulic pressures and pressures caused by the ice lenses being in contact with the inner material surfaces.

In the Power's hydraulic pressure method a representative part of the material are studied. This part are constituted by a sphere with a centric hole representing an air bubble which radius is much larger than the Kelvin radius corresponding to a relative humidity at saturation or values very near saturation. Formation of ice are assumed taking place homogeneously in all pores in the material (air bubbles are always assumed empty) contributing to a pressure built up in the liquid phase. The pressure field in the considered sphere are calculated for a given rate of ice formation and the maximum pressure will always be obtained at the outer spherical boundary. The equilibrium process is that water present in the pore system not yet frozen will flow towards the centric air bubble.



The governed equation giving the required spacing between air bubbles needs the important information of the ice formation rate which must be measured. This formation rate is most probably a function of the characteristics of the material in terms the shape of the pores, heat capacity and the conductivity of the whole system. This means that a lot of important information concerning the properties of the material are lost since it is assumed that the rate of ice formation can be treated more or less as a material property.

## 1 Model Description

The Powers model allowing for prediction of required spacing between air bubbles in paste is to be described. The approach is based on an assumption of the geometry where a representative part of the whole system is considered. Symmetry conditions in the material at a low level (in terms of millimeters) are used when choosing the representative volume. Furthermore, are the symmetry conditions used when supplying boundary conditions into the problem. The concepts of mass balance, momentum balance and energy balance are not used in deriving the governed equation leading to the determination of the required spacing between air bubbles. These concepts are, however, introduced in an indirect manner. Some comparisons between the described approach and a more classical mechanical approach are discussed.

The geometry of a porous material containing air-bubbles are quite complex. One can, however assume that a representative cell consists of a spherical body with a centric hole representing an air bubble. A cross-section through air bubble and its sphere of influence is shown in Figure 1.

The material in the shaded part, in Figure 1, is assumed porous. Furthermore is all of the pores in the material assumed to be connected with each others. It is also assumed that water in the pores are connected at all saturation degrees. These assumptions is necessary since it is proposed that water in pores always is in 'hydraulic contact'.

The outer surface of the representative material is supplemented with a boundary condition in terms of the mass density flow of water, This boundary condition is set to zero due to the symmetry in the proposed geometry.

At each material point in the porous material (i.e. in the shaded part of Figure 1) it is assumed that a certain amount of water is expelled due to ice formation making liquid water move towards the air bubble. Using

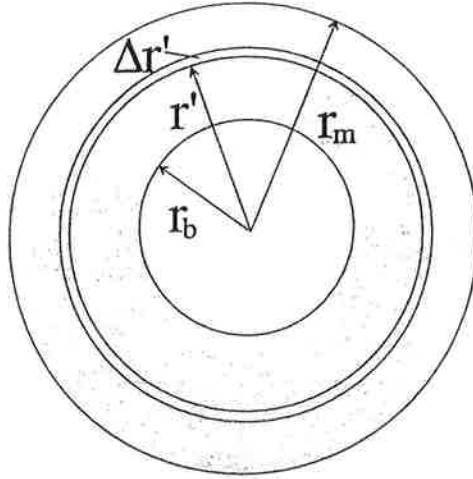


Figure 1: *Cross-section in representative volume of material.*

the spherical coordinate system defined by Figure 1, the incremental amount expelled water  $\Delta v^{el}$  from each spherical shell having the thickness  $\Delta r'$ , can be estimated by the following assumption

$$\Delta v^{el} = - (1.09 - 1/s) \Delta w_f 4\pi r'^2 \Delta r' \quad (1)$$

where  $s$  is the degree of saturation (i.e. the ratio of the amount of capillary water present to the capillary porosity),  $\Delta w_f$  is the increment of pore water frozen per volume of paste. It should also be noted that the surface area of the spherical at the position  $r'$  is  $4\pi r'^2$ , the volume of the spherical shell having the thickness  $\Delta r'$ , therefore, approximately becomes  $4\pi r'^2 \Delta r'$ . The number 1.09 represents the volume change during freezing related to the volume of bulk water.

It can be assumed that the incremental changes, i.e.  $\Delta v^{el}$  and  $\Delta w_f$ , only is due to a change in temperature. In this case equation (1) can be written as

$$\frac{dv^{el}}{d\theta} = - (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{d\theta} 4\pi r'^2 \Delta r' \quad (2)$$

This expression is multiplied with  $d\theta/dt$  in order to obtain

$$\frac{dv^{el}}{dt} = - (1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} 4\pi r'^2 \Delta r' \quad (3)$$

The total expelled water from the outer surface, denoted by the coordinate  $r_m$ , at the point  $r$ , is obtained simply by summing all the incremental contributions in the representative volume as

$$\begin{aligned}\frac{dV^{el}}{dt} &= -(1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} 4\pi \int_r^{r_m} r'^2 dr' \\ &= -(1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} 4\pi \left[ \frac{1}{3} r'^3 \right]_r^{r_m} \\ &= -(1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} \frac{4}{3} \pi (r_m^3 - r^3)\end{aligned}\quad (4)$$

where  $dV^{el}/dt$  represents the total amount of water entering the incremental shell at position  $r$ , during a time step  $dt$ . The physical constraints making the expression (4) valid is that expelled water due to formation of ice actually contributes to a flow of all expelled water. That is, cases where expelled water fills empty pores very near the formed ice body cannot be studied with this approach, since this situation do not contribute to a flow to a neighboring shell of the sphere. This, further, means that the use of saturation values  $s$  being smaller than 1, probably will introduce significant errors in estimating the pressure field in the material surrounding the air bubble.

The total mass density flow of water at different positions  $r$  is obtained by dividing the total amount water entering the spherical shell at  $r$  with the corresponding surface area  $a(r)$ , i.e.

$$\frac{dV^{el}}{dt} \frac{1}{a(r)} = \frac{dV^{el}}{dt} \frac{1}{4\pi r^2} = q(r) \quad (5)$$

Combining the expressions (4) and (5) one obtain

$$q(r) = -(1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} \frac{1}{3} \left( \frac{r_m^3}{r^2} - r \right) \quad (6)$$

It will also be assumed that the Darcy's law is applicable, i.e.

$$q(r) = -\frac{K}{\eta} \frac{dp}{dr} \quad (7)$$

which means that the mass flow of water is assumed proportional to the pressure gradient along the spherical coordinate  $r$ . The material constants  $K$  and  $\eta$ , represents the coefficient of permeability of the paste and coefficient of viscosity of water, respectively.

By combining equations (6) and (7) the expression for the variation of the gradient of the pressure with the actual coordinate  $r$  is obtained as

$$\frac{dp}{dr} = \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} \frac{1}{3} \left( \frac{r_m^3}{r^2} - r \right) \quad (8)$$

Integration of this expression with respect to  $r$  gives the pressure field along the symmetrical spherical coordinate  $r$ , as

$$\begin{aligned} p(r) &= \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} \frac{1}{3} \int_{r_b}^r \left( \frac{r_m^3}{r^2} - r \right) \\ &= \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} \frac{1}{3} \left[ -\frac{r_m^3}{r} - \frac{r^2}{2} \right]_{r_b}^r \\ &= \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} \frac{1}{3} \left( \frac{r_m^3}{r_b} + \frac{r_b^2}{2} - \frac{r_m^3}{r} - \frac{r^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Examining the condition at the material point  $r = r_b$ , i.e. at the wall of the air bubble, gives

$$p(r = r_b) = 0 \quad (10)$$

and at the outer surface of the representative volume sphere, i.e. at  $r = r_m$ , one obtain the maximum value of the pressure, that is

$$p(r = r_m) = \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} \frac{1}{3} \left( \frac{r_m^3}{r_b} + \frac{r_b^2}{2} - \frac{3}{2} r_m^2 \right) \quad (11)$$

It is concluded that the pressure is at maximum at locations far from the air bubbles. Therefore, crack patterns caused by hydraulic pressures in the water phase should be located in between air bubbles and not be cut through bubbles.

By introducing some kind of failure stress in the paste corresponding to the hydraulic pressure caused by ice formation it becomes possible to predict the maximum allowable spacing between air bubbles.

Consider the length  $L$  defined as the thickness of the paste surrounding air bubble, as shown in Figure 1, that is

$$L = r_m - r_b \quad (12)$$

By replacing  $r_m$  in expression (11) by using the length  $L$  as  $L + r_b = r_m$  one obtain

$$p(r = r_m) = \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} \frac{1}{3} \left( \frac{L^3}{r_b} + \frac{3L^2}{2} \right) \quad (13)$$

where it is used that the parenthesis in (11) can be written as

$$\frac{2(L+r_b)^2(L+r_b) - r_b 3(L+r_b)^2 + r_b^3}{2r_b} = \frac{L^3}{r_b} + \frac{3L^2}{2} \quad (14)$$

The maximum pressure in the representative volume can also be expressed as

$$p(r=r_m) = \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \frac{1}{3} \left( \frac{L^3}{r_b} + \frac{3L^2}{2} \right) \quad (15)$$

since the rate of ice formation and its dependence of temperature cancels.

Introducing the simplest possible failure criterion  $\sigma_t = p$ , where  $\sigma_t$  is the tensile strength of the paste one obtains the condition at failure as

$$\frac{p(r=r_m)}{\sigma_t} = 1 = \frac{\eta}{K\sigma_t} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \frac{1}{3} \left( \frac{L^3}{r_b} + \frac{3L^2}{2} \right) \quad (16)$$

Hence, the maximal allowed thickness of the paste walls  $L_{\max}$  in the considered sphere can be calculated from the expression

$$L_{\max}^2 \left( \frac{L_{\max}}{r_b} + \frac{3}{2} \right) = \frac{3K\sigma_t}{\eta(1.09 - 1/s) \left( \frac{dw_f}{dt} \right)} \quad (17)$$

In order to solve (17) for  $L_{\max}$ , with a given set of values of the material constants  $K$ ,  $\sigma_t$ ,  $\eta$  and values of  $s$  and the freezing rate  $dw_f/dt$ , one may use a Newton-Raphson scheme or a more direct iterative method. It is however, possible to test different given geometries in terms of the relation between the radius of the air bubble and the thickness of the paste wall by setting  $L = L_{\max} = r_m - r_b$  and defining  $G$  as the ratio

$$G = \frac{L_{\max}}{r_b} \quad (18)$$

Using (17) and different test values of  $G$  defined above one obtains

$$L_{\max}^{pred.} = \left( \frac{3K\sigma_t}{\eta(1.09 - 1/s) \left( \frac{dw_f}{dt} \right) \left( G + \frac{3}{2} \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

and

$$L_{\max}^{pred.} > L_{\max} = Gr_b \quad (20)$$

When  $s \rightarrow 1/1.09$  one obtains  $L_{\max} \rightarrow \infty$ . That is, the hydraulic pressure theory does indeed predict that when the degree of saturation is smaller than the volume corresponding to that of ice the spacing between bubbles is immaterial.

## 2 Comparison with a One-Dimensional Geometry

It is possible to carry out the derivation of the pressure field in the paste subjected to freezing for arbitrary assumed representative volumes. Here a simple one-dimensional case will be studied. The difference between the results given from the spherical volume will be pointed out.

The coordinates are introduced in the same manner as in Figure 1, in which  $r'$ ,  $r_b$ ,  $r_m$  and  $\Delta r'$  are replaced by  $x'$ ,  $x_b$ ,  $x_m$  and  $\Delta x'$ , respectively, now standing for a one dimensional version of the representative volume in Figure 1.

The water expelled from an element with the length  $\Delta x'$  and the constant area  $A$ , in analogy with (1), becomes

$$\Delta v_x^{el} = - (1.09 - 1/s) \Delta w \Delta x' A \quad (21)$$

This can also be written as

$$\frac{dv_x^{el}}{dt} = - (1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} \Delta x' A \quad (22)$$

where it is assumed that the rate of ice formation is only due to a temperature decrease.

The expelled volume of water passing through an element at the point  $x$  is the sum of all water originated from points in the domain  $x_m$  to  $x$ , i.e.

$$\frac{dV^{el}}{dt} = - (1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} A \int_x^{x_m} dx' \quad (23)$$

The flow at  $x$  is obtained by dividing the total expelled water given by (23) with the area  $A$ , that is

$$\frac{dV^{el}}{dt A} = q_x(x) = - (1.09 - 1/s) \frac{d\theta}{dt} \frac{dw_f}{d\theta} (x_m - x) \quad (24)$$

And it is concluded that the flow is linear in the domain of interest.

Using, again, the Darcy's law now being expressed in a one dimensional Cartesian coordinate system, as

$$q_x(x) = - \frac{K}{\eta} \frac{dp}{dx} \quad (25)$$

Combining (24) and (25) gives the equation for the variation of the gradient of the pressure as a function of  $x$ , i.e.

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} (x_m - x) \quad (26)$$

This show that the gradient of the pressure (at different locations  $x$ ) not is constant. Integration of (26) between the points  $x_b$  to  $x$  gives the pressure field in the one dimensional paste 'fin' connecting air bubbles

$$\begin{aligned} p(x) &= \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \int_{x_b}^x (x_m - x) dx \\ &= \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \left[ x_m x - \frac{x^2}{2} \right]_{x_b}^x \\ &= \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \left( x_m x - \frac{x^2}{2} - x_m x_b + \frac{x_b^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (27)$$

which shows that  $p(x)$  is a second degree function of  $x$ .

Again, one obtain  $p(x = x_b) = 0$  and the maximum pressure is at the symmetry point  $x = x_m$  and is given as

$$\begin{aligned} p(x = x_m) &= \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \left( \frac{x_m^2}{2} - x_m x_b + \frac{x_b^2}{2} \right) \\ &= \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \frac{1}{2} (x_m - x_b)^2 \end{aligned} \quad (28)$$

Therefore, the length defined as  $L_x = x_m - x_b$ , i.e. the half length of the paste fin connecting two air bubbles, can be introduced as

$$p(x = x_m) = \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \frac{L_x^2}{2} \quad (29)$$

Using, again, the failure criterion  $\sigma_t = p$ , where  $\sigma_t$  is the tensile strength of the paste one obtain the condition at failure as

$$\frac{p(r = r_m)}{\sigma_t} = 1 = \frac{\eta}{K\sigma_t} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \frac{L_x^2}{2} \quad (30)$$

That is, the maximal allowed length of domain can be calculated explicitly from the expression

$$L_{x \max} = \left( \frac{2K\sigma_t}{\eta (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

which is the one-dimensional result corresponding to the three-dimensional case described in (17). The two cases becomes identical, i.e.  $L_{\max}^{pred.} = L_{x \max}$ , when the geometrical ratio  $G = L_{\max}/r_b \rightarrow 0$ , which is a somewhat surprising result. It should, further, be noted that the prediction of the air requirement calculated from the ratio  $G$  cannot be obtained from the one-dimensional representative volume studied in this section.

### 3 Including for Pressures Caused by the Ice Lenses

The hydraulic pressure method is based on the assumption that the pressure in the liquid water is the only mechanical force contributing to failure of saturated porous materials such as cement paste. This pressure is, furthermore, only active as long as the formation rate of ice is significantly larger than zero. Here it will be assumed that ice lenses formed in the pore system can sustain a pressure on the pore wall when the formation rate of ice is zero (i.e. when the flow of liquid water is zero according to the hydraulic pressure method). The approach will be to establish a simple constitutive relation for the pressure between pore wall and ice, this assumption will be based on the concentration of ice formed, i.e.  $w_f$ , only. It is observed that  $w_f$  is uniform in the whole representative domain of interest, that is,  $w_f$  is not a function of the spatial coordinate but a function of time.

The hydrostatic pressure obtained from the Powers method, using the spherical geometry shown in Figure 1, is

$$p_h(r) = \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \frac{1}{3} \left( \frac{r_m^3}{r_b} + \frac{r_b^2}{2} - \frac{r_m^3}{r} - \frac{r^2}{2} \right) \quad (32)$$

which is equation (11) repeated.

An additional  $p_i$  pressure caused by formed ice lenses will be assumed as

$$p_i = Qw_f \quad (33)$$

where  $Q$  is a material constant which value depends on the pore geometry and the geometry of the ice formed in the capillary pores. It is noted that  $w_f(t)$ , in (33), is obtained, simply by integrating  $dw_f/dt$ , which is assumed given from experiments or from a theoretical approach other than the hydraulic pressure method.



The total pressure acting on the pore wall is simply assumed to be the sum of the hydraulic pressure in the liquid water and the pressure caused by the ice being in contact with the inner material surfaces, i.e.

$$p_{tot}(r) = p_h(r) + p_i \quad (34)$$

Using the failure criterion  $\sigma_t = p_h(r) + p_i$ , where  $\sigma_t$  is the tensile strength of the paste one obtain the condition at failure as

$$\frac{p_h(r = r_m) + p_i}{\sigma_t} = 1 \quad (35)$$

i.e.

$$L_{\max}^2 \left( \frac{L_{\max}}{r_b} + \frac{3}{2} \right) = \frac{3K\sigma_t \left( 1 - \frac{Q}{\sigma_t} w_f \right)}{\eta (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt}} \quad (36)$$

where (32) is used together with the Darcy's law in the same manner as described in previous sections. Hence, the maximal allowed thickness of the paste walls surrounding the air bubble.  $L_{\max}$ , in the considered sphere can be calculated from the expression

$$L_{\max} = \left( \frac{3K\sigma_t \left( 1 - \frac{Q}{\sigma_t} w_f \right)}{\eta (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \left( G + \frac{3}{2} \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

and

$$L_{\max}^{pred.} > L_{\max} = Gr_b \quad (38)$$

The conditions in (37) and (38) is a generalization of (19) and (20), which in a simple manner accounts for effects caused by a pressure originated from formed ice in contact with inner material surfaces, through the introduction of the material constant  $Q$ . Of course, (19) and (20) are retained if setting  $Q = 0$  in (37) and (38).

It is most likely that the permeability  $K$  for water in pore system is heavily affected by the amount of ice present, i.e.  $K$  is most likely a decreasing function of  $w_f$ . In the same way is the viscosity an increasing function of temperature  $\theta$  and it can be assumed that the failure (tensile) stress  $\sigma_t$  is an increasing function of  $w_f$ . Introducing these kind of assumptions the maximum allowed length  $L_{\max}$  can be predicted using the following schematic

expression

$$L_{\max} \left\{ \theta, w_f, \frac{dw_f}{dt} \right\} = \left( \frac{3K \{w_f\} \sigma_t \{w_f\} \left( 1 - \frac{Q}{\sigma_t \{w_f\} w_f} \right)}{\eta \{\theta\} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \left( G + \frac{3}{2} \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (39)$$

and

$$L_{\max}^{pred.} > L_{\max} = Gr_b \quad (40)$$

where  $\{\}$  indicates that properties are functions of either  $w_f$  or  $\theta$ . From (39) it is possible to find a minimum value for the function  $L_{\max} \{\theta, w_f, dw_f/dt\}$  during the whole freezing process during cooling for different values of  $G$  and for known values of the functions  $K \{w_f\}$ ,  $\sigma_t \{w_f\}$  and  $\eta \{\theta\}$ .

It is concluded that  $K \{w_f\}$  is a negative factor in terms of frost resistance during conditions when the function  $dw_f/dt$  decreases with a slower rate. This seems reasonable during the beginning of the freezing process. The influence of formation of ice causing the pressure  $p_i$  will always act in a negative direction during the process. The most severe condition is according to the schematic expression (39) a rapid cooling at low temperatures, when a significant portion of the liquid water has been transformed to ice, contributing to a relatively high value of  $dw_f/dt$  and  $\eta \{\theta\}$  and a relatively low value of  $K \{w_f\}$ . These negative effect regards to frost resistance can hardly be compensated by a high value of  $\sigma_t \{w_f\}$ .

## 4 The Quasi-Static Nature of the Problem

The pressure field in the representative volume of interest, as calculated from, for example, equation (26) (the one-dimensional case) can not be interpreted as a equilibrium condition. This is due to that the liquid water flows towards the air bubble and the total flow must correspond to the expansion of ice in the studied volume. Once the ice formation rate is zero the flow of liquid in all small material elements must also be zero, due to the requirement of mass balance. That is, it is assumed that water flows toward air bubbles solely due to pressure gradients caused by ice formation.

The liquid water is actually assumed to be incompressible, i.e.  $\rho \partial \dot{x}_x / \partial x = 0$  (or  $\dot{\rho} = 0$ ), where  $v_x$  and  $\rho$  is the velocity in the  $x$ -direction and the instant mass density of the whole mixture, respectively. By using the fact that the

flow  $q_x$  of liquid water is proportional to the velocity  $v_x$  together with the expression for the flow  $q_x$  in equation (24), i.e.

$$q_x(x) = -(1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} (x_m - x) \quad (41)$$

and

$$\frac{\partial (\rho_w \dot{x}_w)}{\partial x} - \hat{c}_w = 0 \quad (42)$$

which is the mass balance law expressed in one dimension, where  $\hat{c}_w$  mass exchange rate between water and ice. By setting  $\rho_w \dot{x}_w = q_x$ , one obtain

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} - \hat{c}_w = 0 \quad (43)$$

This means that the chemical reaction rate  $\hat{c}_w$  is related to the volumetric measure  $dw_f/dt$  by the following equation

$$\hat{c}_w = (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \quad (44)$$

The mass density supply rate of water to form ice  $\hat{c}_w$  is related to the rate of ice formation through the factor the  $(1.09 - 1/s)$  which is the 'chemical' expansion. That is, the incompressibility of the water phase related to the flow 'properties' holds.

In a more indirect method including for establishment of constitutive dependent and independent variables it seems natural to make  $\hat{c}_w$  constitutive dependent, for example, in the following manner

$$\hat{c}_w = f(\theta, \rho_w, \rho_i, n, a) \quad (45)$$

In Powers approach it is assumed that this variable is available in other ways, in a more direct manner.

Returning to the subject of equilibrium conditions by studying a very simple version of momentum balance, as

$$\rho_w \ddot{x}_w = -\frac{\partial p_w}{\partial x} \quad (46)$$

or

$$\rho_w (\partial \dot{x}_x / \partial t + \dot{x}_x \partial \dot{x}_x / \partial x) = -\frac{\partial p_w}{\partial x} \quad (47)$$

This type of postulated momentum balance do not account for exchange of momentum between ice and pore walls or from liquid water to ice.

The expression (47) can be rearranged as

$$\rho_w \partial \dot{x}_x / \partial t = - \frac{\partial p_w}{\partial x} - \dot{x}_x \rho_w \partial \dot{x}_x / \partial x \quad (48)$$

where  $\partial \dot{x}_x / \partial t$  is the spatial time derivative of the velocity of liquid water in the pore system.

In the one dimensional case, the pressure field in the representative volume can be written as

$$p_w(x) = \frac{\eta}{K} (1.09 - 1/s) \frac{dw_f}{dt} \left( x_m x - \frac{x^2}{2} - x_m x_b + \frac{x_b^2}{2} \right) \quad (49)$$

where (28) is used.

Further, the relation  $\rho_w \partial \dot{x}_x / \partial x = \partial q_x / \partial x$  can be used, since the in-stringt mass density of water  $\rho_w$  can be assumed constant. Hence the term  $\dot{x}_x \rho_w \partial \dot{x}_x / \partial x$  can according to (24) be established as

$$\dot{x}_x \rho_w \partial \dot{x}_x / \partial x \{x\} = (1.09 - 1/s)^2 (x_m - x) \frac{1}{\rho_w} \left( \frac{dw_f}{dt} \right)^2 \quad (50)$$

This means that a momentum pulse will be active in the domain. This pulse, i.e.  $\rho_w \partial \dot{x}_x / \partial t$  is proportional not only to the rate of ice formation but also on the rate of ice formation to the power two, which is assumed constant in the whole domain at a given time level. Furthermore it is concluded that  $\rho_w \partial \dot{x}_x / \partial t$  is linearly related to the spatial position  $x$  in the domain.

## 5 Concluding Remarks

The method described gives a quantitative measure of required air content and spacing factors between air bubbles during conditions of low temperatures and high water contents in cement paste. The method includes, however, several assumption leading to some questionable results. The most important criticism is, perhaps, that the method do not account for change in properties during formation of ice in pore system. It is most likely that the formed ice will increase the resistance of hydraulic flow of liquid water not yet frozen. Furthermore, will the formed ice, probably, contribute to an

increase of the failure stress. Another important point is that the governing equation, giving an estimate of the spacing between air bubbles, includes the rate of ice formation, this property is highly dependent on the structure of the pore system in the paste, the heat capacity, conductivity of the material and on the external cooling rate. In a closed system of equations, constituting a model describing the problem of interest, the rate of ice formation should also be described. Measurements should in this case be performed to verify the material constants in an expression giving the ice formation rate, rather than measure the rate of formation explicitly. Hence, it is suspected that the ice formation rate during a given temperature decrease is very much a question of the properties of the material which can be included to make the model more general.

One conclusion drawn from equation (17) is that when the rate of ice formation is very small, the spacing of air bubbles can be very large and the material can still maintaining perfect frost-resistance at completely saturated conditions. This seems to be unrealistic since it, for example, conflicts with the closed container method, which has a clear, meaningful, physical interpretation. One may, however, claim that even during cooling at very slow rates the formation of ice will be somewhat rapid when reaching a condition when the ice formation is favorable. It should be noted that the hydraulic pressure method accounts only for this effect and the pressure of ice on the pore walls is completely ignored.

The failure criterion  $\sigma_t = p$  can only be relevant for extremely simple structures of the porous material. There are reasons to believe that the maximum smeared hydraulic pressure in the liquid water, obtained from the model, can be many times higher than the mechanical tensile strength, especially when including for ice taking care of some of the stress build up.

Another important restriction must be that the water in the capillary porosity being expelled to the air bubbles cannot be greater than the volume of the same air bubbles. Furthermore, it is most likely that water entering air bubbles immediately will be frozen contributing to clogging or increased resistance for further transport to the bubble. This is, again, an example, of the importance of studying the process in a differential manner which allows the properties to be change during the freezing.

The hydraulic pressure method used to predict frost resistance must be considered to be a very rough approach. Several important limitations has been pointed out in which some of them actually can be handled by generalizing the original model. The most important issue is, perhaps, to add a

mechanical ice-pore wall pressure to the hydraulic water pressure and to find relevant constitutive relations leading to the estimation of the freezing rate during arbitrary outer temperature variations and material geometries.

At last, the influence of assumptions concerning the shape of the representative volume was investigated. It was concluded that the important information concerning required air content was lost in the one-dimensional method, whereas the expression for the maximum allowable spacing between air bubbles obtained was simpler in structure than compared to the three dimensional sphere used in Powers derivation dealing with estimation of pressures in the pore water due to freezing.

## References

- [1] Powers T. C. (1949). *The Air Requirement of Frost-Resistant concrete*, Proceedings, Highway Research Board 29, PCA Bull. 33.



# Kurs i frostbeständighet VT-HT 1999

## Seminarieuppgift - Mikroskopisk och makroskopisk islinnsbildning

Peter Utgenannt

### Bakgrund

Utvecklingen av olika teorier om frostnedbrytning av porösa material, så som betong, har pågått under lång tid. De första teorierna byggde på den så kallade "milk bottle" effekten, dvs om en por i betong är vattenfylld kommer vattnet att expandera ca 9% vid frysning och krafterna som då verkar på porväggarna leder till uppsprickning och nedbrytning av betongen. Denna teori, som visserligen delvis förklarar vad som händer vid frostnedbrytning, ansågs inte helt förklara nedbrytningsmekanismen. Vid mitten av 1940 talet lanserades andra teorier, bland annat teorin om hur islinser gradvis bildas vinkelrätt mot värmeflödet i porösa material med låg kohesion, t.ex. unga cementpastor och bruk (Collins, 1944).

Teoribildningen fortsatte några år efter Collins publikation med ett par artiklar av Powers (1945, 1949), där teorin om hydrauliska tryck presenterades vilken kunde förklara luftporernas betydelse för att förhindra skador p.g.a. frysning. Under 50 - 70- talen fortsatte Powers sitt arbete, ofta tillsammans med Helmuth, med att utveckla teorier kring skademekanismerna vid frysning. Detta ledde till teorierna om mikroskopisk islinnsbildning och om osmotiska tryck (Powers & Helmuth 1953, Powers 1975).

Senare har teorierna och hypoteserna kring islinnsbildning ytterligare utvecklats av bland andra Setzer (1998) och Lindmark (1996), (1998).

I denna skrift görs en kortfattad sammanfattning av teorierna kring mikroskopisk och makroskopisk islinnsbildning samt vilka konsekvenser materialstrukturen och klimatet har för uppkomsten av islinser. Slutligen redovisas ett mindre lab.försök som ger en indikation på om hypoteserna kring islinnsbildning som presenteras i Lindmark (1998) stämmer med "verkligheten".

### Mikroskopisk islinnsbildning

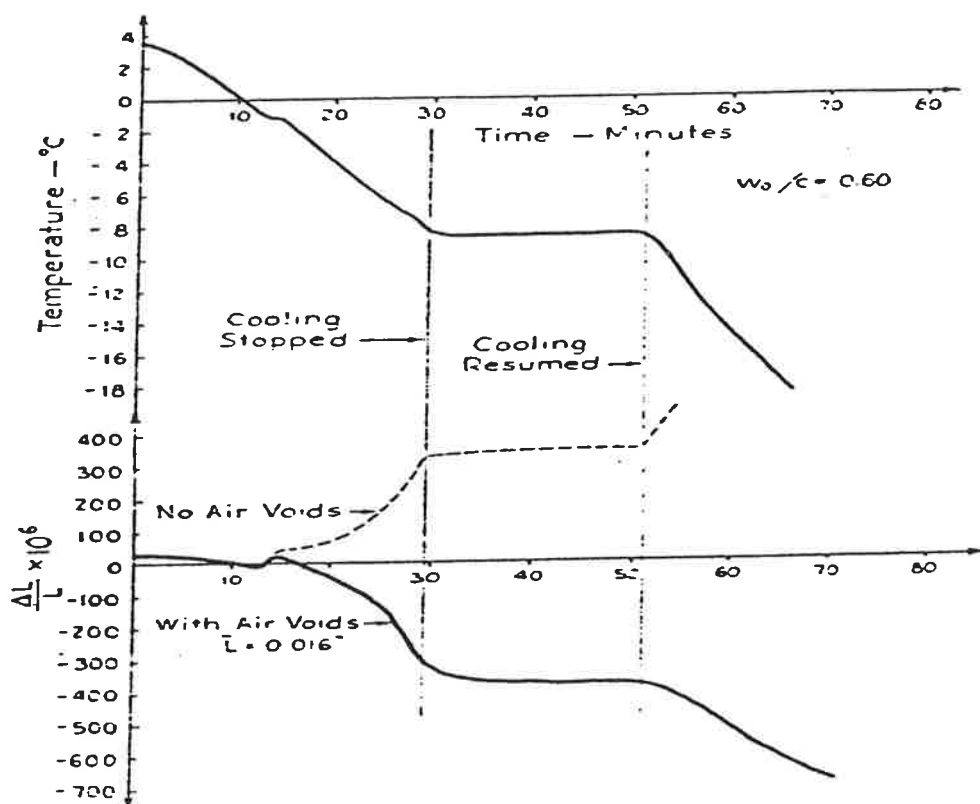
Nedan ges en kortfattad beskrivning av teorierna kring islinnsbildning. Främst sammanfattas teorierna som Powers & Helmuth presenterade i Powers & Helmuth (1953). För en mer omfattande och ingående beskrivning av teorin kring islinnsbildning och de termodynamiska sambanden som leder till islinnsbildning hänvisas till de mycket omfattande beskrivningar som redovisas i Lindmark (1998).

Några år efter det att teorin om hydrauliska tryck lanserats publicerade Powers & Helmuth (1953) resultat från försök utförda i laboratorium som inte enbart kan förklaras med teorin om hydrauliska tryck. De redovisar samtidigt teorier som kan förklara de uppnådda resultaten, nämligen teorierna kring islinstillväxt. De resultat som Powers och Helmuth redovisade återges i figur 1 och 2. Dessa figurer redovisar uppmätt längdförändring vid frysning av ett par olika pastor med och utan luftinblandning. I figur 1 redovisas längdändringen för två pastor med vct 0,60, en med luft och en utan, då temperaturen sänks från 0 till -20°C. Då temperaturen nådde -8,3°C stoppades temperatursänkningen och temperaturen hölls konstant under ca

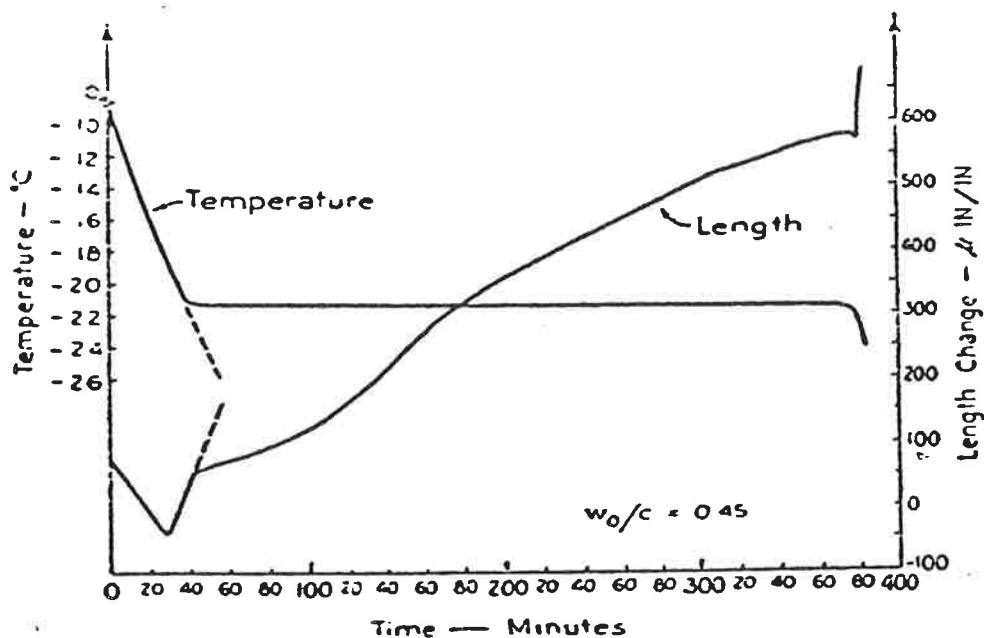


20 minuter för att därefter fortsätta sänkas till ca  $-20^{\circ}\text{C}$ . Figur 1 visar att pastan utan luft börjar expandera då isbildningen i provet startar, vid ca  $-1^{\circ}\text{C}$ . Pastan med luft börjar däremot att krympa då isbildningen tar fart. Ur figuren kan ses att, då temperaturen är konstant, sker ingen längdändring i någon av pastorna. Detta kunde inte förklaras enbart med hydrauliska tryck. Ty enligt den teorin borde pastan som expanderar, pastan utan luft, kontrahera vid konstant temperatur, detta då vattentrycket har tid att sjunka, genom att vattnet flödar undan. Fenomenet att pastan med luft krymper i den omfattning som redovisas i figur 1 kan inte heller förklaras. Beräkningar av krympning utifrån den termiska expansionskoefficienten resulterar i en krympning som bara är ca  $\frac{1}{4}$  av den aktuella i figur 1, alltså måste det vara ytterligare någon mekanism som är verksam.

I figur 2 redovisas resultat från expansionsmätning vid frysning av en tät pasta med vct 0,45 och utan luftporer. Temperaturen sänks och pastan börjar expandera vid ca  $-19^{\circ}\text{C}$ . Då temperaturen nått  $-21^{\circ}\text{C}$  hålls temperaturen konstant i 6 timmar. Under denna period fortsätter provet att expandera, tvärtemot vad som kunde förväntas om det enbart var hydrauliska tryck som verkade.



Figur 1. Längdändring som funktion av temperatur för två pastor med vct 0,60, en med luftinblandning och en utan. Hämtad ur Powers & Helmuth (1953).



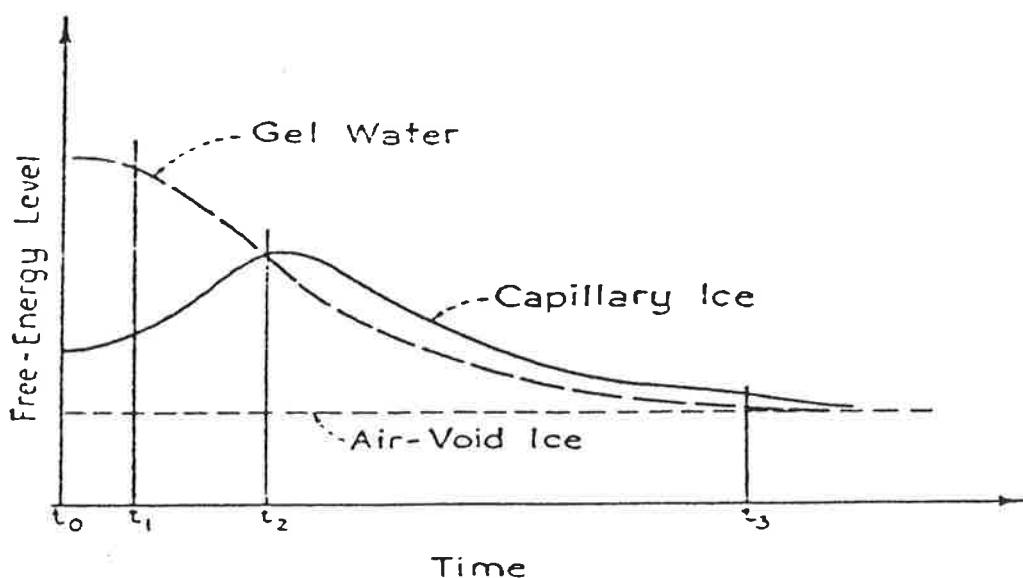
Figur 2. Längdändring som funktion av temperatur för en pasta med vct 0,45 utan luftinblandning. Hämtad ur Powers & Helmuth (1953).

Dessa resultat som inte enbart kunde förklarats med teorin om hydrauliska tryck krävde andra förklaringar. Powers & Helmuth presenterade därför teorin om mikroskopisk islinnsbildning som enligt författarna tillsammans med teorin om hydrauliska tryck skulle kunna förklara samtliga resultat från de aktuella laboratorieförsöken. (Teorin om islinnsbildning är inget som Powers & Helmuth utvecklat helt på egen hand, utan det är snarare en vidareutveckling av teorier som Taber (1930) och även Collins (1944) lagt grunden till.)

Teorin som förklarar resultaten i Powers & Helmuths försök kan förenklat beskrivas på följande sätt:

Då temperaturen hos en vattenmättad pasta är strax över  $0^{\circ}\text{C}$  kan vattnet i kapillärporerna anses vara i termodynamisk jämvikt med vattnet i gelporerna. Om temperaturen sjunker tillräckligt mycket under  $0^{\circ}\text{C}$  börjar vattnet i kapillärporerna att frysa och jämvikten bryts. Jämvikten bryts eftersom vid en given temperatur och med ett givet tryck är den fria energin hos is lägre än den för vatten. För att åter skapa jämvikten börjar vattnet i gelporerna att röra sig mot den bildade isen i kapillärporerna. Transporten av vatten från gelporerna till kapillärporerna skapar en krympning av pastan. När vattnet slutligen når isen i en kapillärpor fryser det och iskristallerna växer. Iskristallernas volymökning skapar ett tryck på den film av ofruset vatten som finns mellan iskristallerna och porens väggar. Trycket ökar kontinuerligt tills jämvikt infinner sig. Om jämvikt inte infunnit sig då trycket är lika stort som pastans draghållfasthet skadas pastan permanent.

I figur 3, hämtad ur Powers & Helmuth (1953), illustreras förändringen i fri energi hos gelvatten, kapilläris och is i luftporerna då temperaturen hålls konstant efter det att temperaturen sänkts hastigt. Figuren är endast en illustration av fasernas fria energi vid ett speciellt tryck och vid vissa storlekar på ispartiklarna. Den tjänar dock som ett stöd vid förklaring av teorin och de resultat teorin grundas på.



Figur 3. Illustration över gelvattnets, kapillärisens och isen i luftporernas fria energi strax efter att temperaturen sänkts hastigt. Hämtad ur Powers & Helmuth (1953).

Förenklat kan figuren förklaras på följande sätt: Då temperaturen hastigt sänks ökar vattnets fria energi mer än isens. Eftersom iskristallerna i kapillärporerna antas vara mindre än iskristallerna i luftporerna ökar kapillärisens fria energi mer än den fria energin hos isen i luftporerna. Då vattnets fria energi överstiger isens kommer vattnet att börja röra sig, diffundera, mot både kapillärisen och isen i luftporerna. Då vattnet når kapillärisen växer denna varpå isens tryck mot kapillärväggarna ökar, detta leder till att den fria energin i kapillärisen ökar. Isen i luftporerna växer också då vatten strömmar till. Om det finns utrymme i luftporen för isen att växa utan att trycket på isen ökar förblir den fria energin konstant. Vid tiden  $t_2$  är den fria energin i gelvattnet lika stor som den i kapillärisen. Från denna tidpunkt transporteras allt vatten till luftporerna. Vatten fortsätter att transporteras till luftporerna tills jämvikt uppnåtts. Under denna tid  $t_2 \rightarrow t_3$  är den fria energin hos kapillärisen hela tiden högre än den hos vattnet, varför kapillärisen förlorar vatten till gelen som i sin tur förlorar vatten till isen i luftporerna. Under tidsintervallet  $t_0 \rightarrow t_2$  ökar volymen på kapillärisen med ca 1,09 gånger den mängd vatten som transporteras från gelen till kapillärisen. Gelen tenderar härmed att krympa men i betydligt mindre omfattning än volymökningen på det vatten gelen förlorat till kapillärisen. Nettoeffekten av isens expansion och gelens krympning blir därför en tendens att expandera. Tillväxten av is i luftporerna resulterar endast i försumliga, om några, tryck på luftporens väggar. Nettoeffekten av att vatten transporteras från gelen till is i luftporerna blir därför en tendens till krympning. Dessa effekter, expansion p.g.a. kapillärisens tryck på porväggarna och krympning p.g.a. transport av gelvatten till luftporerna, sammanfaller i intervallet  $t_0 \rightarrow t_2$  då vattnet diffunderar mot både kapillärisen och isen i luftporerna. Nettoeffekten under detta tidsintervall kan bli en expansion. Under tidsintervallet  $t_2 \rightarrow t_3$  då endast vatten transporteras till isen i luftporerna samtidigt som kapillärisen förlorar vatten till gelen blir nettoeffekten en krympning.

För en given pasta blir mängden vatten som diffunderar från gelen till kapillärporerna maximal om pastan inte innehåller luftporer och kapillärporen befinner sig långt ifrån "provkroppsytan". Vid dessa förhållanden växer kapillärisen så länge som det inte är jämvikt mellan den fria energin hos kapillärisen och gelvattnet. Om spänningarna som skapas då kapillärisen växer skadar gelen så att trycket minskar i kapillärisen kommer isen att växa så

länge som energijämvikt inte uppnåtts och det finns tillgång till frysbart vatten i porsystemet vid den aktuella temperaturen.

De tydligaste bevisen för islinsbildning i Powers & Helmuths försök ges av resultaten i figur 2 där expansionen i pastan fortsätter trots att temperaturen hålls konstant. Under tiden närmast efter att temperaturen sätts konstant,  $-21^{\circ}\text{C}$ , finns det ett begränsat antal kapillärer med is som är i kontakt med vattenmättad gel. Detta motsvarar tidpunkten  $t_0$  i figur 3. Kapillärisen är vid detta tillfälle under tryckpåverkan men inte under sådant tryck att den fria energin hos kapillärisen är i jämvikt med den fria energin hos gelvattnet. Den aktuella pastan innehåller inte någon luft, vilket gör att den fria energin för is i luftporer i figur 3 motsvaras av energin hos is fruset på ytan av provkroppen. Denna is är dock belägen för långt från de inre delarna av provkroppen för att ha någon betydande inverkan på isbildningen i kapillärporerna, i alla fall för den mycket täta pastan använd i detta experiment. För att uppnå energijämvikt börjar kapillärisen att växa och skapar en expansion i provet. Expansionen under de 6 timmarna med konstant temperatur som ses i figur 2 motsvarar den stigande delen av energikurvan för kapillärisen i figur 3. Kapillärisen fortsätter att växa så länge inte energijämvikt uppnåtts. I det aktuella försöket nås inte jämvikt under de 6 timmar som temperaturen hålls konstant.

Ytterligare en indikation på att teorin om islinsbildning stämmer med de uppnådda resultaten är kontraktionen hos pastan med luftporer i figur 1. Då temperaturen sänks fryser vattnet till is i allt fler kapillärporer och tenderar att skapa en expansion i provet, samtidigt som redan frusen kapilläris drar till sig vatten från gelen. Då pastan innehåller många små tätt packade luftporer innehållande endast små mängder is och denna is inte påverkas av något tryck kan diffusionen av gelvatten till isen i luftporerna ske med en relativt hög hastighet. Strax efter att frysningen startat bör relationen mellan den fria energin hos gelvattnet, kapillärisen och isen i luftporerna vara som i intervallet  $t_2 \rightarrow t_3$  i figur 3 för majoriteten av kapillärporer belägna nära en luftpor. Nettoeffekten blir en kontraktion som syns i figur 1.

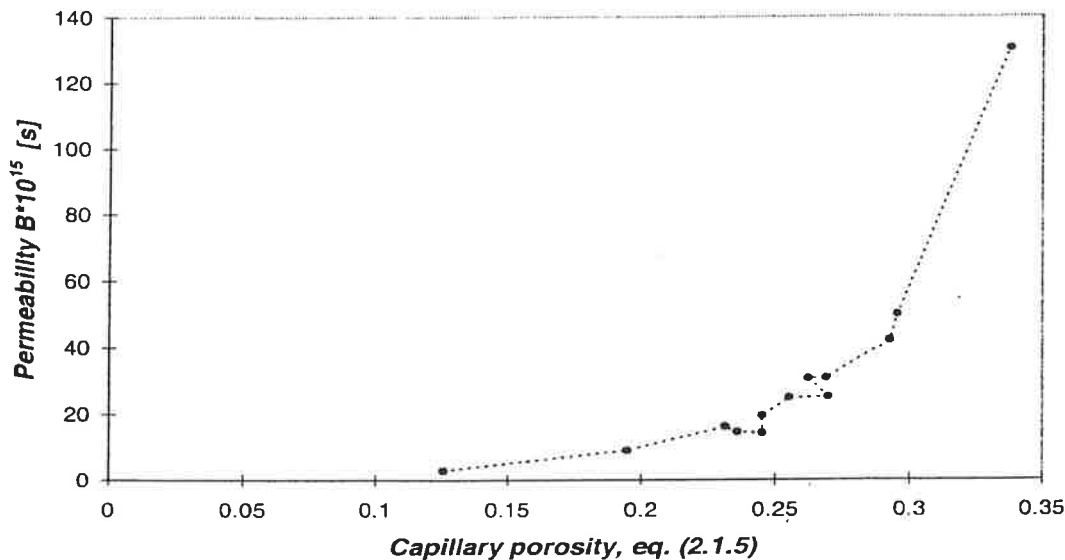
För att förklara mekanismerna vid salt-frostskador modifieras teorin om islinsbildning i Lindmark (1998). Denna modifikation består främst i införandet av möjligheten att betong exponerad för en saltlösning kan ta upp vätska under frysning. I Lindmark (1998) tas också effekten av salt i beaktande.

## **Makroskopisk islinsbildning**

Med makroskopisk islinsbildning menas islinsbildning som äger rum huvudsakligen i jord. Denna islinsbildning bygger på samma principer som mikroskopisk islinsbildning. Vatten transporteras genom den porösa jorden från grundvattnet upp till islinsen som växer. Tillväxten styrs av jordens permeabilitet och den temperaturgradient som finns i marken.

## **Materialstrukturens inverkan på tillväxten av islins**

Ett materials struktur har stor inverkan på tillväxten av islins i densamma. Det är främst materialets porstruktur som i sin tur inverkar på vattenpermeabiliteten och mängden is som kan bildas vid en given temperatur som är avgörande för islinstillväxten. En ökad volym kapillärporer ger en ökad vattenpermeabilitet, se figur 4, vilket gynnar tillväxten av islins. Då kapillärporositeten ökar med ökande vct sker tillväxten av islins snabbare desto högre vct pastan eller betongen har. Ökad kapillärporositet leder, i de fall betongen har kontakt med vätska under frysning, till ökad absorption. Det finns i en betong med stor kapillärporositet också ett större antal kapillärer fyllda med is, än i en betong med lägre kapillärporositet, som konsumerar vatten vilket leder till ytterligare absorption av vatten.



Figur 4. Permeabiliteten som funktion av kapillärporositeten hos cementpasta med vct mellan 0,46-0,71, hydratationsgrad $\approx$ 0,93. Beräknat från mätdata. Hämtad ur Lindmark (1998).

En betong eller pastas kapillärporositet förändras med dess ålder, hydratation, och från påverkan utifrån, t.ex. karbonatisering.

Hydratationsutvecklingen inverkar på islinstillväxten på följande sätt:

- Den successivt minskande volymen kapillärporer gör att den frysbara vattenmängden gradvis minskar.
- Permeabiliteten och mängden kapillärporer minskar med ökande hydratation, vilket försvårar fukttransporten genom pastan och leder till minskande islinstillväxt.
- Allt eftersom hydratationen fortgår och permeabiliteten minskar, ökar draghållfastheten i pastan vilket minskar risken för skador på grund av islinstillväxt

Karbonatisering av en betongyta sker då luftens koldioxid reagerar kemiskt med cementets hydratationsprodukter. Resultatet blir en förändring av pastans porstruktur vilket i sin tur leder till förändrade villkor för tillväxt av islinser. I Parrott (1987) refereras till flera artiklar som redovisar observationer på en minskad porositet vid karbonatisering av betong tillverkad med ren Portlandcement. Dessa observationer innebär att en betong tillverkad med Portlandcement erhåller en lägre permeabilitet i ytskiktet och därmed försvåras transporten av vatten från ytan in i betongen.

Ett flertal observationer visar också att då betongen innehåller slagg fås en ökad porositet vid karbonatisering, (Parrott, 1987). En betong med slagginblandning erhåller därmed en ökad porositet, vilket gör det lättare för vatten att transporteras från ytan och vidare in i betongen. Effekten av karbonatisering för tillväxten av islinser är som synes beroende av vilka bindemedel som används. Det finns dock ett antal faktorer som inverkar på hastigheten med vilken betong karbonatiserar, några av dessa är:

- Betongens vct. Betongens täthet mot koldioxid påverkas i hög grad av dess vct. Lägre vct ger lägre karbonatiseringshastighet.
- Härdning. Arbetsutförandet vid kompaktering och härdning är av stor betydelse för betongytans egenskaper. Vattenhärdning ger en tät betongyta med låg permeabilitet mot koldioxid. Lufthärdning gör att betongytan snabbt torkar ut, vilket leder till att hydratationen i ytan avstannar. Därmed blir kapillärporerna i ytan grova och permeabiliteten ökar.

- Bindemedel. Den kemiska sammansättningen hos bindemedlet avgör mängden karbonatiserbart material samt betongens permeabilitet.
- Klimat. Karboniseringshastigheten beror till stor del på vilket klimat som betongen är exponerad för. En vattenmättad betongyta karbonatiserar endast mycket långsamt och ett allt för torrt klimat ger också en mycket långsam karbonatisering. Högst karboniseringshastighet har observerats vid relativa fuktigheter mellan 50 och 70%. Höga temperaturer ökar också permeabiliteten för koldioxid (Parrott, 1987).

Om materialets porsystem består av porer med endast en eller ett fåtal porstorlekar kan materialet vid frysning få en avsevärt reducerad permeabilitet. Detta på grund av att vattnet i ett flertal porer fryser samtidigt och därmed täpper till porsystemet. Detta är dock normalt inte fallet för de flesta cementbaserade material som tvärtom har en porstorleksfördelning som varierar över stora porstorleksintervall.

Tillgången till jämnt fördelade luftporer i materialet leder till en minskad islinstillväxt. Detta eftersom den fria energin hos is i luftporer normalt är lägre än den fria energin i kapillärporer, intervall  $t_2 \rightarrow t_3$  i figur 3. Desto fler och jämnt fördelade luftporer materialet innehåller desto mindre blir islinstillväxten i kapillärporerna, förutsatt att isen kan växa i luftporerna utan påkänning av ökat tryck.

## Klimatets inverkan på tillväxten av islinser

Klimatets inverkan kan beskrivas av:

- Fryshastighet, dvs med vilken hastighet temperaturen i betongen sjunker
- Lägsta frystemperatur
- Tidsintervall vid lägsta temperatur
- Inre och yttre salthalt
- Fukthalt

### Fryshastighet

Fryshastigheten har troligen inte någon stor effekt på tillväxten av islinser. Detta beroende på att islinstillväxten är tidskrävande. Diffusionen av vatten från gelen till kapillärisen är en relativt långsam process. En hög temperatursänkingshastighet ger däremot en hög isbildningshastighet, vilket enligt teorin om hydrauliska tryck, leder till ett ökat tryck på porväggarna och därmed till större risk för brott. Hastighetens betydelse för betongens beständighet mot frysning är således både positiv och negativ. Betydelsen av temperatursänkingshastigheten beror på den relativa betydelsen av den mekanism som dominerar.

### Lägsta frystemperatur

Den främsta effekten av en temperatursänkning är att skillnaden mellan fri energi i vattnet och i kapillärisen blir större desto lägre temperaturen sjunker. Desto större skillnad i fri energi mellan is och vatten desto mer vatten transporteras till isen och desto större tryck på isen krävs för att energijämvikt skall uppnås. En temperatursänkning medför dessutom att vatten i allt mindre porer kan frysa till is. Detta leder till att ett större antal "iskroppar" kan växa till och utöva tryck inne i materialet.

### Tidsintervall vid lägsta temperatur

Den tid vid vilken betongen utsätts för en frystemperatur är av betydelse för tillväxten av islinser. Diffusionsprocessen som styr islinstillväxten är relativt långsam och det tar lång tid innan energijämvikt råder mellan fri energi i gelvattnet och i kapillärisen. I figur 2 växer islinserna till under hela det tidsintervall, ca 6 timmar, som temperaturen hålls konstant.

Islinsen växer så länge energijämvikt inte har uppnåtts, under förutsättning att kapillärisen har en lägre fri energi än gelvattnet.. Vilket innebär att den kommer att växa under olika lång tid beroende på hur mycket vatten som finns i gelen, om det finns tillgång till en yttre vätskekälla, hur mycket luftporer som finns i pastan, och hur porstorleksfördelningen ser ut.

### **Inre och yttre salthalt**

Om porvattnet innehåller något löst ämne, t.ex. salt av något slag, minskar dess kemiska potential. Detta leder till en lägre frystemperatur för vattnet med det lösta saltet. Islinstillväxten sker också långsammare om vattnet innehåller saltjoner, detta eftersom skillnaden i fri energi mellan por/gelvattnet och kapillärisen blir mindre om vattnet innehåller saltjoner än om det varit "rent".

Om betongens yta är i kontakt med salthaltig vätska under frysning medför detta att det finns tillgång till vätska som kan sugas in i betongen under frysning. Detta gör att islinser kan växa till så länge den fria energin i kapillärisen är lägre än den i vattnet som sugas in i betongen. Den salthaltiga vätskan har dock en lägre fri energi än "rent" vatten, vilket medför att islinstillväxten sker långsammare än om vätskan inte innehållit något salt. Desto mer salt vätskan innehåller desto lägre fri energi har den och desto långsammare växer islinserna.

### **Fukthalt**

Betongens fukthalt är avgörande för tillväxten av islinser. Hög fukthalt medför att is snabbt kan bildas i de stora kapillärporerna samtidigt som det finns mycket ofruset vatten i de finare porerna som kan transporteras till kapillärisen så att isen växer. En låg fukthalt medför att isen i kapillärporerna fryser vid lägre temperatur (under antagande att de största kapillärporerna inte innehåller något vatten). Det finns också en mindre mängd tillgängligt vatten som kan transporteras till islinserna, vilket leder till att islinstillväxten sker långsammare.

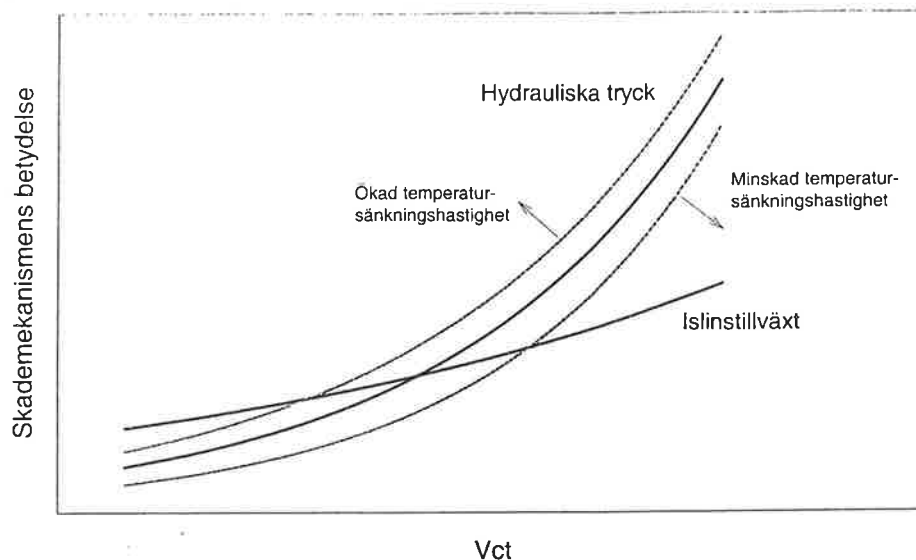
## **Vilken skademekanism är dominerande, hydrauliska tryck eller islinstillväxt?**

Skademekanismerna hydrauliska tryck och islinstillväxt verkar troligtvis samtidigt vid frysning (dock ej vid konstant låg temperatur). Det är dock sannolikt att dessa skademekanismer är olika dominerande i olika klimat och för olika typer av betong. I Petersson (1997), dras till exempel slutsatsen, utifrån resultaten i figur 1 och 2 (denna artikel), att hydrauliska tryck är den dominerande skademekanismen för betong med höga vct och att islinstillväxten är dominerande för betong med låga vct. Det finns dock ett flertal gemensamma förutsättningar som gynnar både hydrauliska tryck och islinstillväxt samtidigt, några av dessa är:

- Hög permeabilitet
- Stor andel kapillärporer av olika storlek
- Hög fukthalt

När det gäller klimatet skiljer sig mekanismerna åt genom att hydrauliska tryck förutsätter en snabb temperatursänkning, medan hastigheten på temperatursänkningen troligen är av mindre betydelse för tillväxten av islinser. Tillväxten av islinser gynnas, däremot, av lång exponering för låg konstant temperatur vilket inte hydrauliska tryck gör.

Av beskrivningen ovan kan slutsatsen dras att båda skademekanismerna borde vara av betydelse för betong med högt vct (hög permeabilitet, stor andel kapillärporer etc.). Samtidigt som en betong med lågt vct ger sämre förutsättningar för båda skademekanismerna. Vilken mekanism är då dominerande? Utifrån resultaten i figur 1 och 2 drar man, troligen riktigt, de slutsatser som redovisas i Petersson (1997). För att detta skall vara riktigt kan man tänka sig ett förhållande mellan hydrauliska tryck och islinstillväxt som visas i figur 5.



Figur 5. Illustration över tänkbar betydelse för mekanismerna hydrauliska tryck och islinstillväxt vid skador på grund av frysning.

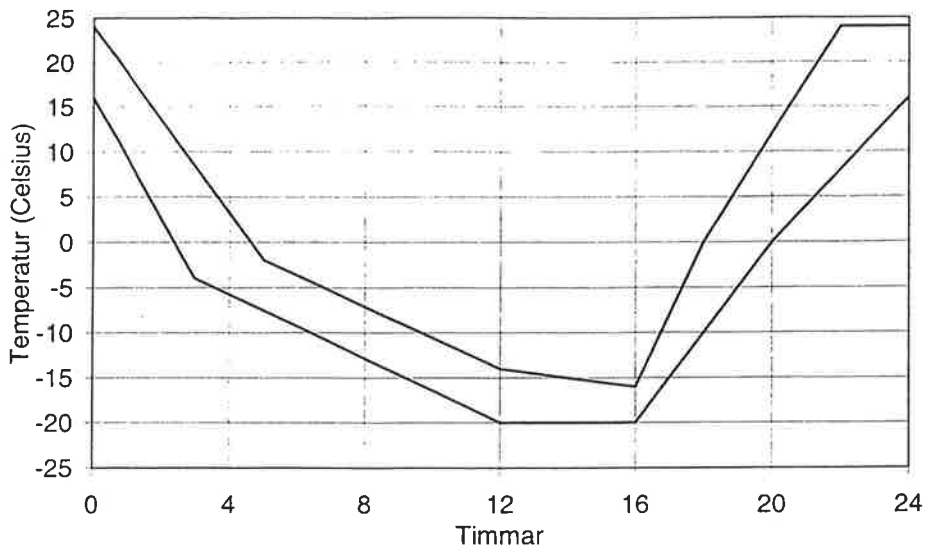
Figur 5 illustrerar ett antagande om vilken betydelse skademekanismerna hydrauliska tryck och islinstillväxt har vid skador på grund av frysning beroende på vct. Här får vct förenklat symbolisera olika betongkvaliteter med olika egenskaper. Båda mekanismernas betydelse ökar med ökande vct men i olika omfattning. I detta antagande har hydrauliska tryck inte så stor inverkan vid skador hos betong med låga vct. Vid höga vct däremot är hydrauliska tryck den dominerande skademekanismen. Islinstillväxt dominerar vid låga vct och ökar också i omfattning med ökande vct men inte i samma grad som hydrauliska tryck.

Antagandet som illustreras i figur 5 är starkt förenklat och främst ämnat att tjäna som underlag för diskussion. Mer forskning behövs inom detta område för att betydelsen av de olika mekanismerna som verkar vid frysning skall kunna uppskattas för olika betonger exponerade för olika klimat.

### Ansats till verifiering av teorierna i Lindmark (1998)

I Lindmark (1998) diskuteras hur en frostprovningmetod bör arrangeras för att stämma så väl överens med "verkligheten" som möjligt. Bland annat ifrågasätts den fryscykel som idag används i SS 13 72 44, se figur 6. Enligt Lindmark kan nuvarande fryscykel vara för mild för vissa typer av betonger. Detta på grund av att den bildade isen i pastan hinner smälta vid varje cykel och därmed har inte islinser möjlighet att växa så mycket som de skulle kunna göra under fältmässiga förhållanden där det ofta är frystemperaturer under lång tid. För att på ett mer "naturoget" sätt efterlikna naturliga fryscykler vid frostprovning av betong föreslås i Lindmark (1998) en fryscykel som går mellan  $-3^{\circ}\text{C}$  och  $-13^{\circ}\text{C}$ , där nedfrysningen och upptiningen skall pågå i 12 timmar vardera.

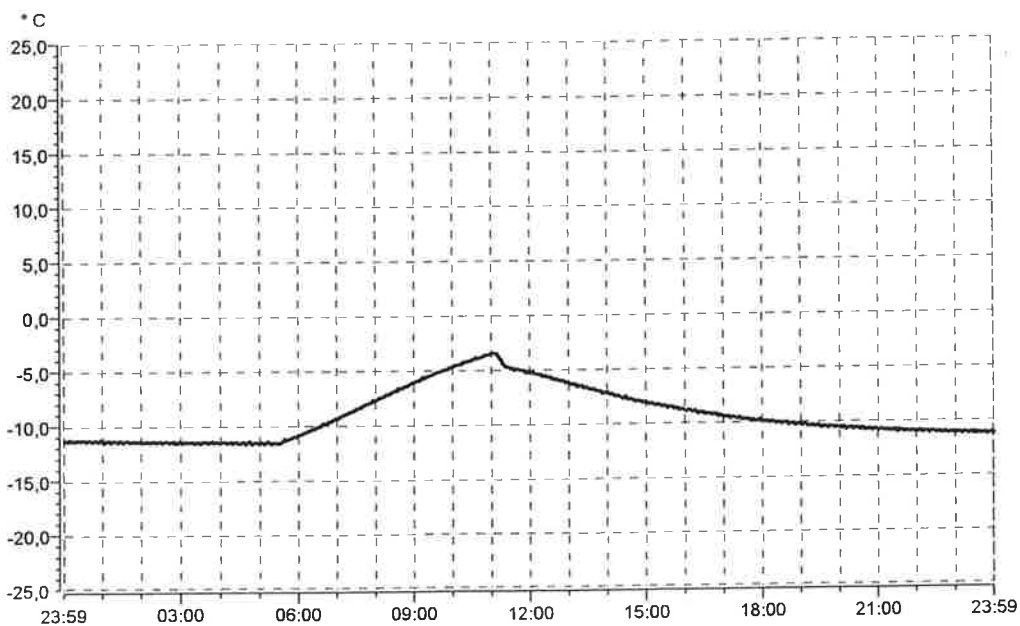




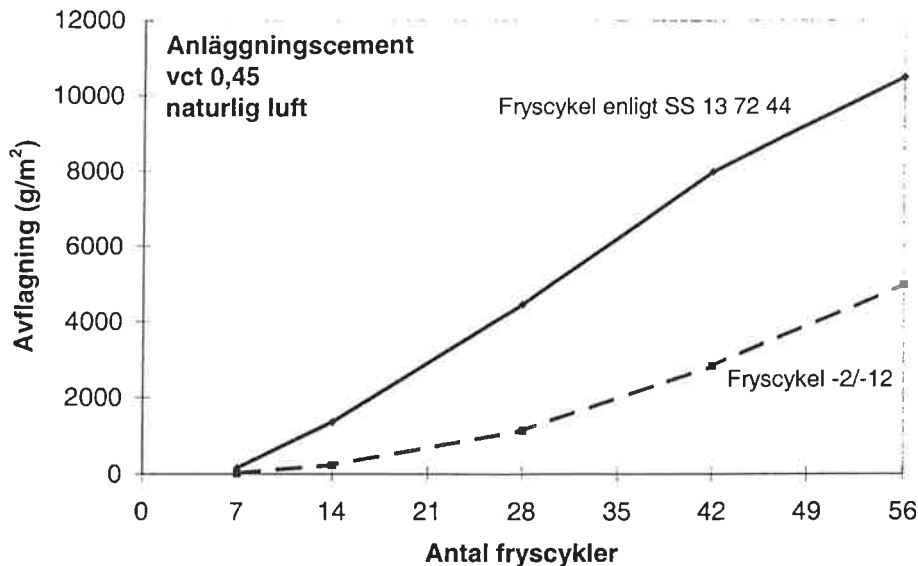
Figur 6. Max- och mingränser för temperaturcykeln använd i SS 13 72 44

I figur 8 redovisas resultat från en frysprovning där en betong med vct 0,45 och naturlig luft provats dels enligt SS 13 72 44 och dels med en annan fryscykel men i övrigt enligt samma förfarande som i SS 13 72 44. Provytan täcktes under hela provningen av en 3 % NaCl lösning. Den använda fryscykel varierar mellan  $-3^{\circ}\text{C}$  och  $-12^{\circ}\text{C}$ , se figur 7. I den aktuella fryscykeln pågick nedfrysningen i ca 18 timmar och upptiningen i ca 6 timmar. Efter 7, 14, 28, 42 och 56 cykler togs provkropparna ut ur frysen och tilläts tina upp så att det avlagade materialet kunde avlägsnas från provytan och registreras.

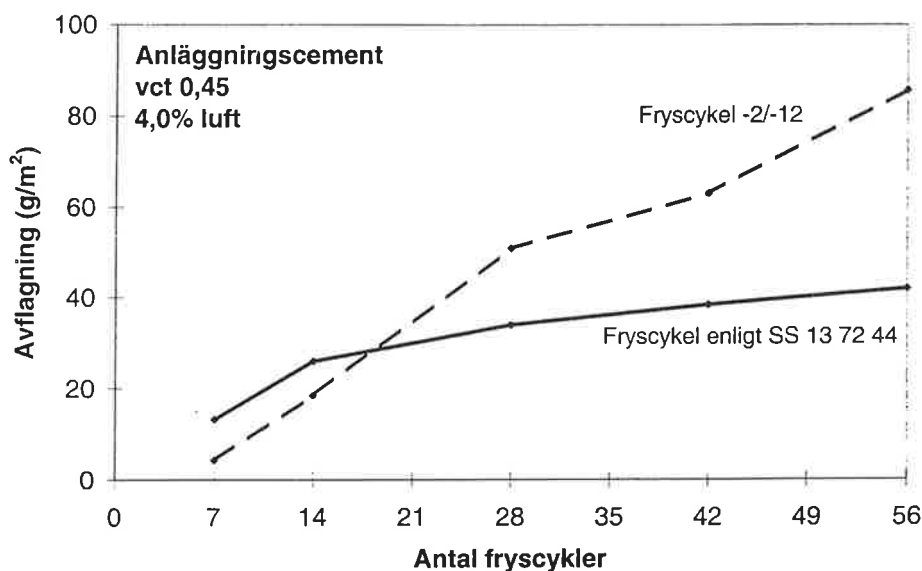
I figur 9 redovisas resultat från en frysprovning där en betong med vct 0,45 och med 4,0 % luft provas enligt förfarandet redovisat ovan.



Figur 7. Alternativ fryscykel. Temperaturen cyklas mellan  $-3^{\circ}\text{C}$  och  $-12^{\circ}\text{C}$ .



Figur 8. Avflagnings som funktion av antalet fryscyklar för en betongkvalitet med vct 0,45 och naturlig luft, exponerad för två olika fryscyklar.



Figur 9. Avflagnings som funktion av antalet fryscyklar för en betongkvalitet med vct 0,45 och 4,0% luft, exponerad för två olika fryscyklar.

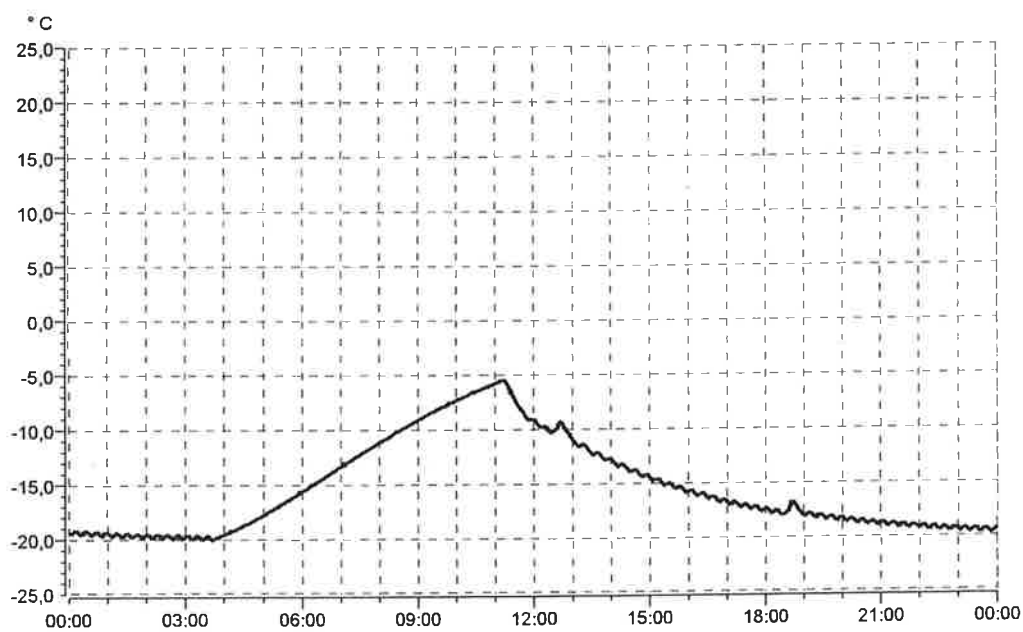
Resultaten redovisade i figur 8 visar att för betongen utan luft erhålls störst mängd avflagnings hos de provkroppar som exponerats för fryscykeln enligt SS 13 72 44. Under antagande att det för denna betongkvaliteten, jämför figur 2, är skador på grund av islinstillväxt som är den dominerande skademekanismen framför skador orsakade av hydrauliska tryck så verifierar resultaten i figur 8 inte teorin om islinstillväxt. En förklaring kan dock vara att den alternativa fryscykeln  $-3^{\circ}\text{C}/-12^{\circ}\text{C}$  är för "mild" och en lägre temperatur måste nås för att islinstillväxten skall öka. I figur 2 startar inte expansionen för en pasta med vct 0,45 innan temperaturen nått  $-19^{\circ}\text{C}$ .

Resultaten redovisade i figur 9 visar däremot på en ökad avflagnings för de provkroppar med luft som exponerats för den alternativa fryscykeln,  $-3^{\circ}\text{C}/-12^{\circ}\text{C}$ . Enligt resultaten skyddar luften i betongen bättre mot skador för provkroppar exponerad för fryscykeln i SS 13 72 44 än i den alternativa fryscykeln. Vi antar att fryscykeln i SS 13 72 44, med dess relativt snabba frys- och upptiningshastighet, medför att det är hydrauliska tryck som är den dominerande skademekanismen, samt att det för den alternativa fryscykeln, med dess relativt långsamma

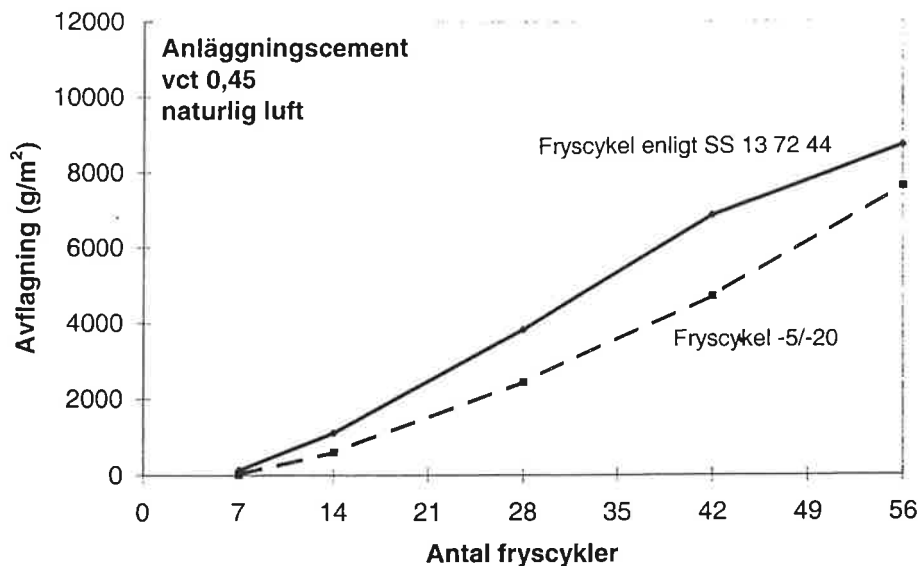
fryshastighet, är isinstillväxten som är dominerande. Detta antagande resulterar i slutsatsen att tillsatt luft har en bättre förmåga att skydda betongen om det är hydrauliska tryck som är den dominerande skademekanismen. Om isinstillväxt, däremot, är den dominerande mekanismen skyddar inte den tillsatta luften i samma omfattning.

Med ovanstående resultat som grund kan teorin om islinnbildning varken verifieras eller förkastas. Ett nytt försök med en ny alternativ fryscykel med lägre lägsta temperatur utfördes med i princip samma betongkvaliteter som i försöket ovan.

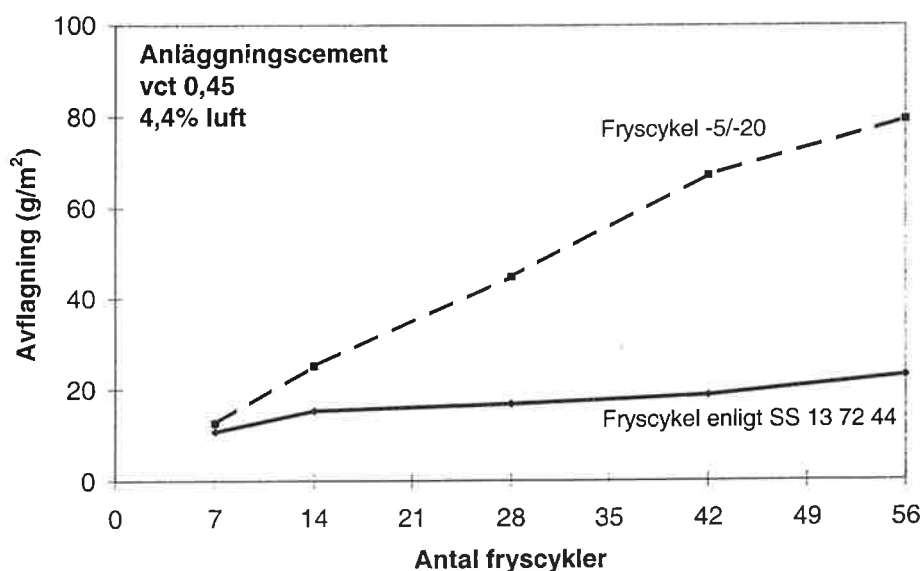
I figur 11 och 12 redovisas resultat från två frysförsök med två olika betongkvaliteter båda med vct 0,45 men en med naturlig luft och en med 4,4% luft. Betongerna exponerades liksom ovan för två olika fryscyklar, en enligt SS 13 72 44 och en som varierade mellan  $-5^{\circ}\text{C}$  och  $-20^{\circ}\text{C}$ , se figur 10. I den alternativa fryscykeln pågick nedfrysningen i ca 18 timmar och upptiningen i ca 6 timmar.



Figur 10. Alternativ fryscykel. Temperaturen cyklas mellan  $-5^{\circ}\text{C}$  och  $-20^{\circ}\text{C}$ .



Figur 11. Avflagning som funktion av antalet fryscyklar för en betongkvalitet med vct 0,45 och naturlig luft, exponerad för två olika fryscyklar



Figur 12. Avflagning som funktion av antalet fryscyklar för en betongkvalitet med vct 0,45 och 4,0% luft, exponerad för två olika fryscyklar.

Resultaten redovisade i figur 11 visar att avflagningen för provkroppar av betong utan tillsatt luft och exponerade för den alternativa fryscykeln i stort sett är lika omfattande som de exponerade för fryscykeln enligt SS 13 72 44. Den större mängd avflagning som provkroppar exponerade för fryscykeln enligt SS 13 72 44 uppvisar härrör sig främst till en större avflagning under de första 28 fryscyklerna, därefter är avflagningshastigheten uppskattningsvis densamma oberoende av vilken fryscykel som provkropparna exponerats för. Det kan noteras att avflagningshastigheten ökar med ökat antal fryscyklar för de provkroppar som exponerats för den alternativa fryscykeln, se också resultaten i figur 8. Detta fenomen stöder teorin om islinnsbildning då det enligt denna teori tar tid för skadorna att utveckla sig, vilket då väl skadorna börjat bör kunna leda till ett avflagningsförlopp som är exponentiellt, som i figur 8 och 11.

Resultaten redovisade i figur 12 överensstämmer med resultaten redovisade i figur 9. Det vill säga provkropparna exponerade för den alternativa fryscykeln uppvisar större skador än de

som exponerats enligt SS 13 72 44. Skillnaden mellan avflagningsresultaten från exponering för de olika fryscyklerna är dock större då den alternativa fryscykeln  $-5^{\circ}\text{C}/-20^{\circ}\text{C}$  används jämfört med  $-3^{\circ}\text{C}/-12^{\circ}\text{C}$ . Detta kan eventuellt förklaras med den större mängd is som har möjlighet att bildas då temperaturen sänks. Dessa resultat talar för teorin om islinstillväxt. Anledningen till att avflagningsresultaten från försöket redovisade i figur 12 är högre än de redovisade i figur 9 för de provkroppar som exponerats för fryscykeln enligt SS 13 72 44 är troligen den relativt högre lufthalten i det senare försöket, 4,4% mot 4,0% i det första försöket.

Med antagandet som tidigare, att den dominerande skademekanismen vid exponering för fryscykeln i SS 13 72 44 är hydrauliskt tryck och att det är tillväxt av islinser som är dominerande vid exponering för den alternativa fryscykeln, kan följande konstateras:

- För den aktuella betongen utan luft och exponerad för de två olika fryscyklerna får man ungefär samma avflagning efter 56 fryscykler oberoende av vilken mekanism som är dominerande.
- Tillsatt luft ger ett effektivare skydd mot frostsador om det är hydrauliska tryck som är den dominerande skademekanismen än om det är tillväxt av islinser.

De resultat som redovisats ovan ger en indikation på att teorin om islinsbildning är relevant och kan förklara en del av de resultat som presenterats. Fler och mer omfattande försök måste dock utföras innan några säkra slutsatser om mekanismerna kring salt-frostsador kan dras.

## Referenser

- Collins, A.R. (1944) The destruction of concrete by frost. *Journal of the Institution of Civil Engineers*, 40, pp. 477-507, 1944
- Lindmark, S. (1996) The Mechanism of Combined Salt and Frost Attack on Porous, Brittle Materials, *Nordic Concrete Research, Proceedings Nordic Concrete Research Meeting, Espoo, 1996*
- Lindmark, S. (1998) Mechanisms of salt frost scaling of Portland cement-bound materials, *Lund institute of technology, Div. Building materials, Report TVBM-1017, Lund 1998*
- Parrott, L.J. (1987) A review of carbonation in reinforced concrete, *British Cement Association, 1987*
- Petersson, P.-E. Reflections on scaling resistance testing of concrete, *Selected research studies from Scandinavia, Lund institute of technology, Div. of Building materials, Report TVBM-3078, Lund, 1997*
- Powers, T.C. (1945) A working hypothesis for further studies of frost resistance, *Journal of the American Concrete Institute*, 16, pp. 245-272, 1945
- Powers, T.C. (1949) The air requirement of frost-resistant concrete, *Proceedings of the Highway Research Board*, 29, pp. 184-211, 1948
- Powers, T.C. & Helmuth, R.A. (1953) Theory of volume changes in hardened Portland cement paste during freezing, *Proceedings of the Highway Research Board*, 32, pp. 285-297, 1953
- Powers, T.C. (1975) *Freezing Effects in Concrete*, ACI Special publication SP-47, American Concrete Institute, Detroit, MI, pp. 1-11, 1975
- Setzer, M. J. (1998) Micro ice lens formation, 5<sup>th</sup> Bolomey conference, Essen, 1998.
- Taber, S. (1930) Mechanics of frost heaving, *Journal of geology*, 38, pp.303-317, 1930

# Frostnedbrytning på grund av tösaltning

Mårten Janz

## 1. ALLMÄNT

Denna rapport skrivs som en seminarieuppgift i doktorandkursen "Frostbeständighet". Det som seminarieuppgiften behandlar är olika föreslagna mekanismer som mer eller mindre förklarar nedbrytning på grund av tösaltning. I (Lindmark 1998) finns ett avsnitt som beskriver just sådana mekanismer. Det vore förmätet att tro att nedbrytningsmekanismerna skulle kunna beskrivas på ett bättre sätt i denna rapport än vad som görs där. En stor del av denna rapport utgör därför ett referat av utvalda avsnitt i (Lindmark 1998). Referenser till de ursprungliga skrifterna finns dock med, även om författaren till denna rapport inte alltid själv utnyttjat dem.

Frostnedbrytning på grund av tösaltning är liktydigt med avskalning av tunna flagor av materialets yta. Denna typ av frostangrepp går att finna på många olika typer av porösa byggnadsmaterial. Exponeras ytan för salt eller något annat ämne som sänker fryspunkten ökar ytavskalningen kraftigt. Det har påvisats att det finns en farligaste koncentration som ger de värsta skadorna. Detta har en längre tid varit känt för betong, men samma fenomen har även visat sig gälla för natursten (Wessman 1997).

## 2. OLIKA FÖRESLAGNA MEKANISMER

### 2.1 Ytavskalning på grund av kombinerat osmotiskt- och hydrauliskt tryck

När det finns salt i porsystemet kommer saltkoncentrationen att öka runt de första iskristaller som bildas i de större porerna. Detta medför en skillnad i saltkoncentration mellan porer med is och porer utan is. Koncentrationsskillnad ger ett "osmotiskt tryck" som drar mer vatten till porerna med istillväxt, vilket i sin tur ökar tillväxten av iskristallren ytterligare. Saltet medför alltså att risken för sönderfrysning ökar. Är saltkoncentrationen för hög minskar dock mängden is som kan bildas så mycket att risken för sönderfrysning åter minskar.

Det uppkomna osmotiska trycket överlagras av ett hydrauliskt tryck. Det hydrauliska trycket är dock som störst då inget salt är närvarande i porsystemet eftersom mängden frysbart vatten minskar med ökande saltkoncentration. Summan av dessa två tryck är vad materialet känner av. Trycket kommer att bli störst vid en viss saltkoncentration vilket kan förklara att det finns en farligaste saltkoncentration, men förklarar inte inverkan av yttre saltkoncentration. Teori presenterades av Powers (1965).

Enligt (Lindmark 1998) har dock isen som bildas samma kemiska potential som omgivande saltlösning. Saltlösningens förmåga att attrahera vatten är därför inte större än ren is. Försök har även visat att det är koncentrationen i omgivande saltlösning som avgör storleken på uppmätt avskalning.

### 2.2 Ytavskalning på grund av stor saltkoncentrationsgradient

En stor saltkoncentrationsgradient medför även att fryspunkten ändras kraftigt med djupet. Detta medför i sin tur att det uppstår stora hydrauliska tryck och termiska tryck. Denna mekanism har framförts av Snyder (1965). Teorin förklarar dock inte varför det finns en viss farligaste saltkoncentration.

### **2.3 Ytavskalning på grund av förhindrad fuktrörelse**

Enligt Litvan (1974) kan vatten inte frysa i kapillärporerna, vilket medför att vatten transporteras ut från porerna till provets yta när provet kyls. Finns det inget salt i porvattnet kommer vattnet frysa när det når ytan. Är det däremot salt löst i porvattnet kommer vattnet frysa i kapillärporernas "utlopp" och därmed förhindra fortsatt vattentransport. Denna blockering av porsystemet medför att systemet ej kommer att vara i jämvikt, vilket i sin tur medför att ett tryck byggs upp som kan spränga loss ytskiktet.

Lindmark (1998) ifrågasätter varför en svag saltlösning ger en större blockering av kapillärporerna än vad rent vatten ger. Innehåller inte vattnet något salt borde blockeringen tvärtom bli större. Dessutom bör avskalning ske även om det överhuvudtaget inte finns någon omgivande lösning, vilket inte är fallet.

### **2.4 Ytavskalning på grund av kombinerade fysikaliska och kemiska mekanismer**

Efter att ha studerat avskalningen på provkroppar utvändigt exponerade för kalciumklorid drog Browne and Caddy (1975) slutsatsen att den iakttaga farligaste koncentrationen beror på att summan av tre olika mekanismer ger en maximal avskalning vid en viss koncentration. Två av mekanismerna är fysikaliska. För båda dessa mekanismer gäller att risken för avskalning minskar med ökande saltkoncentration: (i) Starkare saltkoncentration ger lägre fryspunkt som i sin tur medför att mindre is bildas varvid det hydrauliska trycket sänks. (ii) Den relativa fuktigheten i omgivande kalciumkloridlösning sänks med ökande saltkoncentration, vilket medför att provkroppen kommer att torka ut. Ju större koncentration desto större blir uttorkningen.

Kalciumklorid kan enligt Browne and Caddy (1975) bryta ned betong kemiskt. Skadeverkningarna av denna tredje mekanism ökar med ökande koncentration av kalciumklorid. Summan av dessa tre mekanismer ger alltså en viss farligaste koncentration. Förklaringen som Browne and Caddy (1975) ger kan dock inte förklara varför det finns en farligaste koncentration även när för betongen ofarliga lösningar omger den.

### **2.5 Ytavskalning på grund av termochock**

När ett istäckt material avisas kyls ytan på materialet hastigt, en så kallad termochock uppstår. Denna termochock kan enligt Rösli and Harnik leda till en ytavskalning. Beräkningar visar att spänningar upp till 4 MPa kan uppstå i laborativa förhållanden. Vid fältstudier uppstod dock inte större spänningar än 1.4 MPa. Endast vid extremfall bör denna mekanism kunna medföra ytavskalning.

Mekanismen kan inte förklara varför det sker ytavskalning då saltlake finns på materialytan under hela frysförloppet.

### **2.6 Ytavskalning på grund av underkylning**

När omgivande vätskan består av rent vatten fryser detta först och initierar isbildning även i porerna. Uppnår däremot porvätskan sin fryspunkt före omgivande vätska, vilket är fallet då omgivande vätska består av en saltlösning, finns det en risk för att vattnet i porerna inte fryser vid sin fryspunkt. Denna underkylning leder i sin tur till att de hydrauliska trycken blir höga. Denna teori föreslogs i (Petersson 1984).

Lindmark (1998) ifrågasätter dock varför inte skador uppstår då omgivningen består av luft då förutsättningen för underkylning, och därmed skador enligt ovan beskrivna mekanism, bör vara idealiska.

## **2.7 Ytavskalning på grund av skillnad i termisk volymexpansion mellan saltlösning och vatten**

En saltlösning med hög koncentration har större temperaturbetingad rörelse än rent vatten. Finns det is som blockerar porerna så uppstår det därmed stora tryck när en saltlösning med hög koncentration värms under upptiningsfasen. Höjs saltkoncentrationen ökar alltså även trycket vid upptining. Samtidigt medför en höjd saltkoncentration att mindre is bildas vid nerkylningsfasen, vilket i sin tur leder till lägre tryck. En hög saltkoncentration minskar därmed risken för skador under nerkylningsfasen medan risken ökar vid upptiningen. Enligt Pühringer (1996) blir därmed nettoeffekten blir att en viss farligaste koncentration finns.

Modellen förklarar inte varför det krävs en yttre lösning och varför det finns en viss farligaste koncentration för denna. Vidare förklarar den inte varför en längre fryscykel ger större skador (allt enligt Lindmark (1998)).

## **2.8 Ytavskalning på grund av islinstillväxt**

Hypotesen kan liknas vid tjälskjutning. När is bildas i porer strax under materialytan får denna is en lägre fria energi än omgivande porvatten, vilket medför att det bildas en drivande potential som driver mer vatten till isen. Denna transport av vatten till islinnen medför en fortsatt istillväxt. Tillväxten avstannar då den drivande potentialen jämnats ut, vilket den gör om isens fria energi höjs och/eller porvätskans sänks. Isens fria energi kan bl.a. höjas genom att den utövar ett tryck mot porväggen och vätskans fria energi kan sänkas genom att omgivande porer delvis töms på porvatten.

Finns det ingen vätska på ytan konsumerar isen vatten från omgivande porer utan att dessa i sin tur kan "fyllas på" med nytt vatten utifrån. Detta resulterar i en uttorkning av omgivande porer och en sänkning av vattnets fria energi. Istillväxten avstannar varvid risken för ytavskalning är låg. Finns det rent vatten på ytan fryser detta först och torkar ut provet varvid ytavskalningen uteblir. Omges materialet däremot av en saltlösning finns det en stor reservoar som kontinuerligt förser den växande islinnen med vatten, varvid risken för ytavskalning blir hög. Är saltkoncentrationen på omgivande vätska för hög blir transporten av salt in i materialet så pass stor att fryspunkten sänks och risken för ytavskalning åter minskar, vilket förklarar att det finns en viss farligaste saltkoncentration. Denna hypotes presenteras i detalj i (Lindmark 1998).



### 3. REFERENSER

Browne, F. P. and Caddy, P. D (1975), 'Deicer Scaling Mechanisms in Concrete', Durability of Concrete, ACI SP 47, pp 101-119.

Lindmark, S. (1998), 'Mechanisms of salt Frost scaling of Portland Cement-bound Materials: Studies and Hypothesis', Report TVBM-1017, Lund Institute of Technology, Lund.

Litvan, G. G. (1974), 'Frost Action in Cement in the Presence of De-Icers', VI International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow.

Petersson, P.-E. (1984), 'Inverkan av salthaltigmiljöer på betongs frostbeständighet', Statens Provningsanstalt, Rapport SP-RAPP 1984:34.

Powers, T. C. (1965), 'The mechanisms of frost action in concrete', Stanton Walker Lecture Series on the Material Science, Lecture no 3.

Pühringer, J. (1996), 'Deterioration of Materials by Hydraulic Pressure in Salt Water Systems – An outline Model', Proc. 8<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin.

Rösli, A. and Harnik, A. B. (1980), 'Improving the Durability of Concrete to Freezing and Deicing Salts', Durability of Building Materials and Components, ASTM STP 691, pp 464-473.

Wessman, L. (1997), 'Studies on the frost resistance of natural stone', Report TVBM-3077, Division of Building Materials, Lund Institute of Technology.

# **Thermodynamics in freezing material**

**(Frostkurs)**

**Lund 16 Dec -1999**

**Tomas Ekström**

## 1. Energy

The change in energy in a system can be written as:

$$dE = dq - d(pV) + d(n\mu) - d(eE) + d(\sigma A) + d(mgh) + d(mv^2/2) + d(BM) \quad (1)$$

$dq/dt =$  change in heat =

$$\begin{aligned} \int_V Q dV - \oint_A q_n dA &= \int_V \frac{\partial}{\partial t} \hat{\varepsilon} dV - \oint_A \rho \varepsilon x' dA = \int_V \frac{\partial}{\partial t} \hat{\varepsilon} dV - \oint_A \rho \varepsilon \dot{x} dA - \oint_A \rho \varepsilon \mathbf{u} dA \\ &= \int_V \left[ \frac{\partial}{\partial t} \hat{\varepsilon} - \dot{x} \rho \varepsilon - \mathbf{q} \right] dV \end{aligned} \quad (2)$$

$d(pV)/dt =$  change in volume work =

$$\oint_A \tau x' dA - \oint_A p x' dA \quad (3)$$

$d(n\mu)/dt =$  change in chemical energy =

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial t} &= \frac{\partial H - \partial(TS)}{\partial t} = \frac{\partial G^0 + RT \ln Q}{\partial t} = \\ &= (\text{e.g.}) = \frac{dG^0(C + D - A - B)}{dt} + \frac{d}{dt} \left( RT \ln \frac{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

$d(eE)/dt =$  change in electrical energy =

$d(\sigma A)/dt =$  change in surface energy =

$d(mgh)/dt =$  change in gravitational energy =

$$gh \int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho dV + gh \oint_A \rho x' dA + mg dh \quad (\text{the last term is zero because euler system}) \quad (5)$$

$d(mv^2/2)/dt =$  change in kinetic energy =

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho \frac{x'^2}{2} dV + \oint_a \rho \frac{x'^2}{2} x' dA$$

In this study we use (2), (3) and (5). (3) and (5) are rewritten to a potential function  $\phi = \frac{p}{\rho g} + z$

and use Darcy's law  $q = -k \frac{d\phi}{dx}$

## 2. BASIC BALANCE EQUATIONS

$$\text{Water: } d_w \frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{k}_w \text{div}(\nabla \phi) - Q_w = 0 \quad (1)$$

$$\text{Ice: } d_i \frac{\partial I_{ice}}{\partial t} + Q_{ice} = 0 \quad (2)$$

$$\text{Solid + ice: } d_h \frac{\partial T}{\partial t} + \beta \nabla T + \text{div}(\mathbf{k}_h \nabla T) + \hat{\varepsilon}_{ice} = 0 \quad (3)$$

## 3. DESCRIPTION OF PARAMETERS

See table 1 for used values of the parameters.

### Water:

$d_w$  = water flow damping (storage) parameter ( $\text{m}^3/(\text{m}^3\text{s})$ ).

[Bear 1979] gives  $d_w = S^*_{0\phi} = g\rho^2[\alpha(1-P)+P\beta]$  = specific mass storativity related to potential change. "It gives the mass of water added to storage (or released from it) in a unit volume of porous medium per unit rise (or decline) of potential  $\phi=1/\rho g^* \partial p/\partial t$ ".  $\alpha$  is the solid compressibility and  $\beta$  is the compressibility of the water. See also [Domenico & Schwartz]. In this text  $d_w$  is simply assumed, see table 1.

$\phi$  = piezometric head (m) =  $1/\rho g^* \partial p/\partial t$ .

$\mathbf{k}_w$  = permeability is assumed to decrease with the amount of ice =  $\mathbf{k}_{0w} \frac{(P-I)}{P}$  (m/s)

$\mathbf{k}_{0w}$

$Q_w$  = water supply =  $Q_{ice} \cdot \rho_w / \rho_{ice}$  ( $\text{m}^3/(\text{m}^3\text{s})$ ). (Also called  $\hat{c}$  in other works.)

### Ice:

$d_i$  = ice mass damping parameter =  $\rho_{ice}$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$I$  = Volume fraction of ice ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

$Q_{ice}$  = ice supply = Rate \*  $\Delta T$  ( $\text{kg}/(\text{m}^3\text{s})$ )

### Heat:

$\rho \varepsilon = \rho C \cdot T$

$\varepsilon$  = energy per mass = E/m (J/kg)

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} = \frac{\partial(\rho C T + \rho H_{fus})}{\partial t} = \rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \rho \frac{\partial H}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$\rho \frac{\partial H}{\partial T} = \rho_w \frac{\partial I}{\partial t} \Delta t \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta T} = \rho_w \cdot \text{rate} \cdot \Delta t \cdot \Delta H_{fus}$$

$d_h$  = heat damping parameter =  $\rho \cdot C_h = C_s \cdot \rho_s \cdot S + C_{ice} \cdot \rho_{ice} \cdot I + \rho_w \cdot \text{rate} \cdot \Delta t \cdot \Delta H_{fus}$  ( $\text{J}/(\text{m}^3 \text{ } ^\circ\text{C})$ ):

$C_s$  = heat capacity for solid material (J/(kg  $^\circ\text{C}$ ))

$C_{ice}$  = heat capacity for ice (J/(kg  $^\circ\text{C}$ ))

$\rho_{ice}$  = density of ice ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) (kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_s$  = density of solid material (kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_w$  = density of water (kg/m<sup>3</sup>)

$\Delta H_{fus}^\circ$  = Standard (1 bar) enthalpy of fusion =  $H_{\text{water}} - H_{\text{ice}}$  (J/kg)

$$\text{Rate} = \begin{cases} -T \cdot 10^{-9} \cdot I \text{ for } T > 0 & (\text{kg}/(\text{m}^3 \text{s}^\circ\text{C})) \\ -T \cdot 10^{-9} \cdot (P-I) \text{ for } T < 0 \end{cases}$$

$P - I$  = available volume for water to freeze in = the porosity – volume fraction ice.  
 $P$  = volume fraction of pores (porosity) ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

$$\beta = \dot{x}[(\rho_s S C_s)^m + (\rho_{ice} I C_{ice})^m]^{1/m} = \text{Convection flow of heat}$$

$$k_h = (S k_s^m + I k_{ice}^m)^{1/m} = \text{Diffusion flow of heat}$$

$k_{ice}$  = thermal conductivity of ice ( $\text{W}/(\text{m}^\circ\text{C})$ )

$k_s$  = thermal conductivity of solid material ( $\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$ )

$m$  = between  $-1$  and  $+1$ .

$\hat{c}$  = heat exchange with the surroundings:

Assume no exchange with the surroundings  $\hat{c} = 0$ . Heat release from freezing of water is an internal energy transfer between ice and water and is regarded by the equivalent heat capacity  $d_h$ .

$S$  = Volume fraction of solid =  $1 - I$  ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

$T$  = temperature ( $^\circ\text{C}$ )

$\dot{x}$  = velocity of water =  $q_w/A$  ( $\text{m}/\text{s}$ )

#### 4. CALCULATION

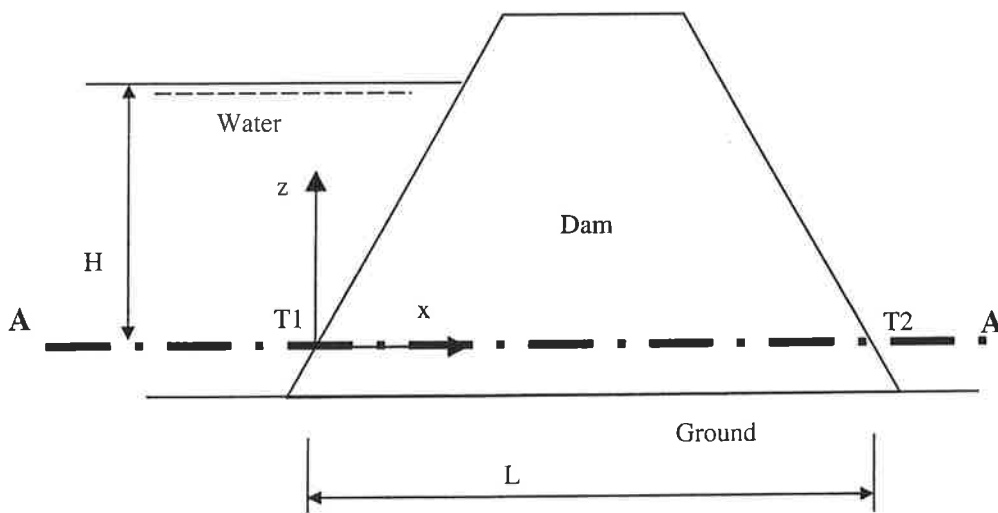


Figure 1 Cross section of a fill dam. Section A-A is calculated in a FEM program.

Table 1 Variables for FEM program.

	Case a	Case b
$d$	1	1
$K_w$ (m/s)	$10^{-6}$ 1)	$10^{-6}$ 1)
$\rho$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	$917$ 3)	$917$ 3)
$C_s$ ( $\text{J}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$ )	$1400$ 2)	$1400$ 2)
$C_{ice}$ ( $\text{J}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$ )	$2200$ 3)	$2200$ 3)
$\Delta H^\circ_{fus}$	$333\ 000$ 3)	$333\ 000$ 3)

Rate1 (kg/(m <sup>3</sup> s(°C) <sup>2</sup> ))	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-6</sup>
K <sub>s</sub> (W/(m°C))	1.9 <sup>1)</sup>	1.9 <sup>1)</sup>
K <sub>ice</sub> (W/(m°C))	2.1 <sup>3)</sup>	2.1 <sup>3)</sup>
P	-	-
m	-0.3 <sup>1)</sup>	-0.3 <sup>1)</sup>
H (m)	10	10
L (m)	10	10
T1 (°C)	+6	+6
T2 (°C)	-10	-10
Stepnos	100	100
dt	36	36
Elnos	50	50

- 1) Assumed value.
- 2) [BTG Handb. Mtrl]
- 3) [Physics handbook]

## 5. RESULTS

In figure 2, the calculation result from case a in table 1 is showed. The formation of ice increases in the downstream end of the dam. When the ice blocks the way for water to flow, the permeability sinks. When water is hindered to reach the downstream parts of the dam, the ice formation stops there. However, ice is still formed upstream, where there are still water enough and the temperature is below zero.

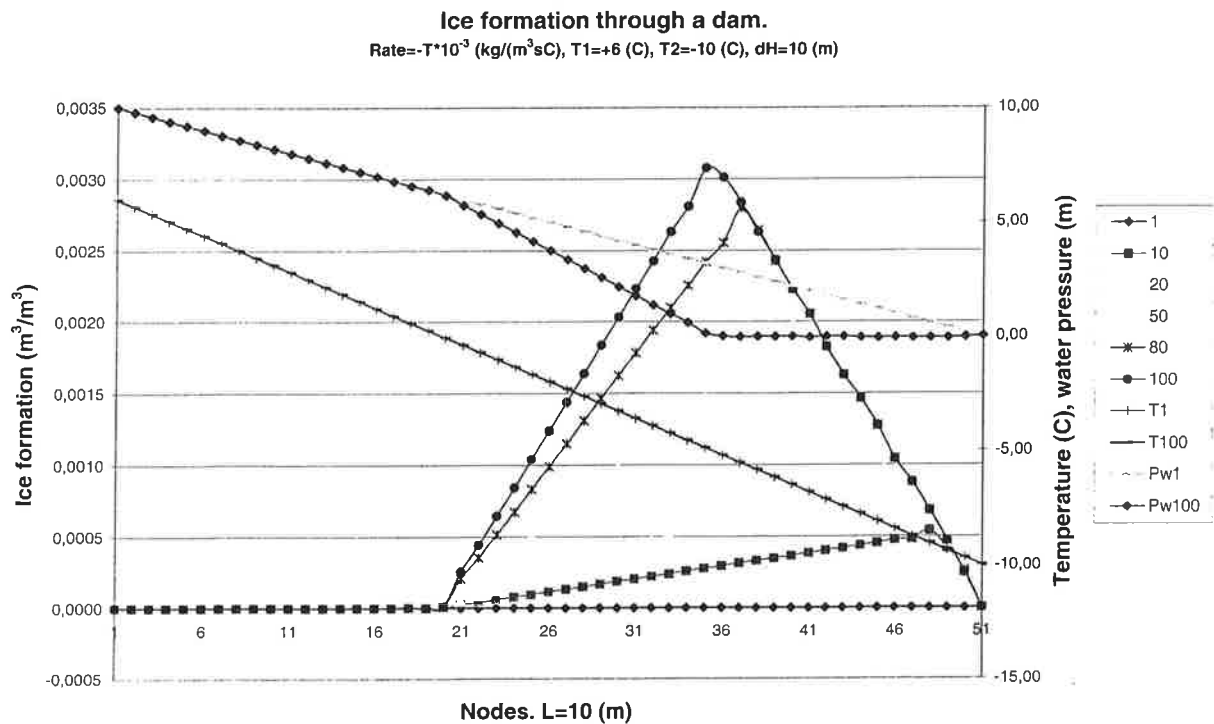


Figure 2 Ice formation, temperature and water pressure in a fictive dam. Input data due to table 1 and 2, case a.

## 6. DISCUSSION

The balance equations represent probably a real situation quite well. However, the individual parameters in the equations must be studied more. Especially the rate connection is here only a guess.

This one-dimensional study can easily be expanded to two dimensions, and in that way regard different material layers and boundary conditions in a more realistic way.

The temperature can of course be varied during time.

## 7. REFERENCES

Bear, Jacob, *Hydraulics in groundwater*, McGraw-Hill, 1979.

Domenico, Patric A., Schwartz, Franklin W., *Physical and chemical hydrogeology*, John Wiley & Sons.

Johannesson, Björn, *Modelling of transport processes involved in service life prediction of concrete, important principles*, Licentiate thesis 1998, Lund.

# FROSTBESTÄNDIGHET HOS SKIKTADE MATERIAL

Peter Johansson

Avdelning Byggnadsmaterial, Lunds Tekniska Högskola

## 1. INLEDNING

Frostbeständighetsegenskaper hos skiktade material har på senare tid blivit ett allt mer intressant område. Reparationer av exempelvis brokonstruktioner och vägbanor där man förstärker den skadade konstruktionen med ett nytt materialskikt har blivit en vanlig åtgärds metod. Det nya materialskiktet kan utföras så att de båda materialen får kontakt och därmed kan mekanisk samverkan uppstå. Ur frostbeständighetssynpunkt är detta inte alltid en lyckad lösning eftersom de båda materialen kan ha skilda egenskaper vad gäller hållfasthet och porositet. På motsvarande sätt kan frostbeständigheten förändras hos en murverkskonstruktion av tegel som beläggs med ett skikt av färg eller puts.

## 2. FROSTMKANISMER

### 2.1 Allmänt

Olika frostmekanismer kommer att beskrivas kortfattat i detta kapitel. Huvudsakligen finns det två typer av frostangrepp, inre frostangrepp samt yttre frostangrepp. Det inre frostangreppet orsakas av volymökning hos det vatten som finns i materialets porssystem under pågående frysning. Yttre frostangrepp orsakas vanligen av att det finns tillgång till saltlösning på materialets yta, denna problematik är vanlig på betongvägar samt brokonstruktioner vilka normalt sett kommer i kontakt med vägsalt [Fagerlund 1997].

Yttre och inre frostangrepp kan behandlas som separata problem eftersom yttre frostangrepp endast uppträder då det finns tillgång till saltlösning. I rapporten kommer endast inre frostangrepp att behandlas.

Frostnedbrytningsmodeller som är hämtade från referenslitteratur antas gälla generellt för porösa byggnadsmaterial och inte enbart cementbaserade.

### 2.2 'Closed container' modellen

'Closed container' är en enkel materialmodell för bedömning av ett materials frostegenskaper. Materialen antas enligt denna modell vara uppbyggda av enhetsceller, vilka består av sfäriska



hållrum med täta väggar. Porvattnet i materialet lagras i enhetscellerna. Det bildas ett tryck i enhetscellen när vattnet fryser, se Ekvation 1 [Fagerlund 1997].

$$p = -10^6 \theta_f \quad (1)$$

där

$p$  är trycket i enhetscellen [Pa];

$\theta_f$  är frystemperaturen [°C].

Trycket som bildas i enhetscellen när frysning inträder kommer att påverka cellväggarna vilka utsätts för spänning. Storleken på denna spänning är beroende av vattenmättnadsgraden hos enhetscellen.

Vid frysning av vatten sker en volymökning med 9%. Volymökningen kommer inte att orsaka dragspänning i enhetscellens väggar om det finns tillräckligt med expansionsutrymme [Setzer 1998].

### 2.3 Hydrauliska tryckteorin

Den tidigare beskrivna 'Closed container' modellen kräver inte så högt luftinnehåll när hela materialet behandlas som enhetscell. Det erforderliga luftinnehållet enligt denna modellen är lägre än verkligt erforderligt luftinnehåll. En orsak till denna skillnad kan vara att överskottsvattnet vid frysning måste transporteras från områden med iskristalltillväxten till områden med tillgängliga luftporer. Vattenflödet som uppstår vid frysning kommer att orsaka tryckskillnader inom materialet. Tryckskillnaden medverkar i sin tur till dragspänningar i materialstrukturen.

Betraktar man ett godtyckligt materialstycke så kommer det hydrauliska trycket att vara störst i materialets mitt. Detta kan förklaras med att det undanträngda vattnet har längst transportväg till tomma luftporer. Materialbrott uppkommer när krafterna i materialet orsakade av hydrauliskt tryck överstiger materialets aktuella draghållfasthet. Hydrauliska trycket kommer att öka med ökad storlek på enhetscellerna hos materialet. Detta innebär att material med ett visst maximalt avstånd från centrum till materialytan kommer att vara frostbeständigt. Materialenheter med större avstånd kommer att skadas vid isbildning i porsystemet. Det kritiska avståndet är svårt att beräkna eftersom flödesmotståndet är beroende av porsystemets utformning. Om en stor del av porsystemet är sammanhängande minskar flödesmotståndet i materialet med följd att

materialet tillåter ett större värde på kritiskt avstånd. Värdet på kritiska avståndsfaktorn tas fram experimentellt enligt [Fagerlund 1997].

Hydrauliska tryckteorin är ett specialfall av 'Closed container' modellen. En väsentlig skillnad är att porväggarna anses permeabla enligt hydrauliska tryckteorin.

Därför är denna modell lämplig vid studier av frostbeständighet för relativt porösa material där andelen frysbart vatten är hög medan 'Closed container' modellen överrensstämmer bättre för material med låg porositet. Enligt modellen kommer materialet endast att expandera då det sker en temperatursänkning under fryspunkten. När temperatursänkningen avtar slutar också materialet att expandera eftersom isbildningen avstannar. Modellen baseras på begreppet kritisk vattenmättnadsgrad.

För att ett material skall uppvisa frostbeständighet enligt 'Hydrauliska tryckteorin' skall halva avståndet mellan icke vattenmättade luftporer vara mindre än den kritiska avståndsfaktorn.

#### **2.4 Mikroskopisk islinstillväxt**

Vid frysning innehåller ett material både fruset och ofruset vatten. Det vatten som är lagrat i små porer kommer att vara ofruset längre än det som finns i större porer. Is kommer först att bildas i luftporer som innehåller vatten samt i de stora kapillärporerna. Vatten i närliggande område kommer att dras till de område där isbildning sker eftersom när vattnet övergår till is minskar dess fria energi [Fagerlund 1997].

Islinserna som nu bildats kommer att tillväxa så länge vatten finns närvarande. Allt eftersom islinserna expanderar kommer dessa att utöva ett tryck på omkringliggande porväggar med följd att isens fria energi ökar. Is som tillväxer i ett delvis vattenfyllt porsystem kommer inte att orsaka krafter på omkringliggande porväggar med följd att isens fria energi ökar. Vatten som förbrukas vid isbildningen tas från små porer. Detta medför en uttorkning av materialet med följd att fria energin för vatten kommer att minska. Slutligen kommer isbildningsprocessen att avstanna eftersom skillnaden i fri energi mellan vatten och is minskar.

Finns det fri tillgång till vatten på materialets yta kommer inte islinstillväxten att avstanna utan fortgår så länge det finns vatten [Fagerlund 1997]. Den fria energin är lägst hos is som tillväxer i luftporer. Det betyder att så länge det finns luftporer på ett visst avstånd inom materialet där isen kan växa obehindrat kommer det inte att ske någon tillväxt i kapillärporer. Om avståndet mellan luftporerna är tillräckligt stort kommer inte istillväxten i kapillärporerna att hämmas.

I likhet med hydrauliska tryckteorin kan man även här bedöma frostbeständigheten med en avståndsfaktor. Denna avståndsfaktor kan endast tas fram experimentellt [Fagerlund 1997].

Islinsmodellen lämpar sig för att studera frostbeständighet hos relativt täta material vilka innehåller en stor del ofrysbart vatten.

### **3 FROSTBESTÄNDIGHET HOS SAMMANSATTA MATERIAL**

Ytterväggskonstruktioner är ofta uppbyggda av minst två olika materialskikt. Dessa materialskikts individuella frostbeständighetsegenskaper kan inte användas för bedömning av en sammansatt konstruktion. Eftersom ursprungsmaterialen har hydraulisk kontakt via gränsskiktet som sammanfogar materialen kommer vatten att kunna transporteras obehindrat mellan dessa. Studeras en putsad tegelvägg kommer putset respektive teglet som befinner sig i gränsskiktet rimligen att uppvisa andra egenskaper än materialen i övrigt. En del av cementpastan från putsen kan tränga in i teglet och förändra dess porstruktur. Putset kan på motsvarande sätt få en förändrad porstruktur genom att teglet tar upp en del av blandningsvattnet vid putsningen. Detta motsvarar en sänkning av vattencementtalet hos putset vilket ger en ökad hållfasthet samt minskad porositet.

Om man skall studera frostbeständigheten hos en modern murverkskonstruktion med bakomliggande isolering kan man anta att nästan hela temperaturfallet mellan väggens in och utsida kommer att vara över isoleringsskiktet. Detta medför att murverket har samma temperatur på båda sidor förutsatt att utomhustemperaturen är konstant. Sjunker däremot utomhustemperaturen kommer temperatursänkningen först att ske i murverkets yttre delar.

När frysning inträder i väggkonstruktionen kommer det vatten som är lagrat i små porer att vara ofruset längre än det som är lagrat i stora porer. Is kommer först att bildas i luftporerna och sedan i de stora kapillärporerna. Under isbildningsskedet kommer isen att dra till sig vatten från närliggande områden.

Väggens yttre skikt kommer att bli utsatt för störst frostbelastning och bör därför utgöras av ett mer finporöst material än det inre skiktet. Väljer man däremot det grovporösa materialet som yttre skikt kommer isbildningen att starta här och sedan förses processen med vatten från de inre skiktens kapillärporer med frostsprängning som följd.

#### **4 REFERENSER**

Fagerlund, G. (1997), 'INTERNAL FROST ATTACK – STATE OF THE ART', Proceeding of the International RILEM Workshop, September 22-23, University of Essen.

Setzer, M.J. (1998), 'MICRO ICE LENS FORMATION', Proceeding of 5<sup>th</sup> Bolomey Conference, Essen.





LUNDS TEKNISKA HÖGSKOLA  
Lunds universitet

# LIVSLÄNGDSBEDÖMNING AV BETONG- KONSTRUKTIONER

Med avseende på inre frostbeständighet

Slutrapport i doktorandkursen Frostbeständighet

Katja Fridh

991216

# Livslängdsbedömning med avseende på inre frostnedbrytning

## 1 Inledning

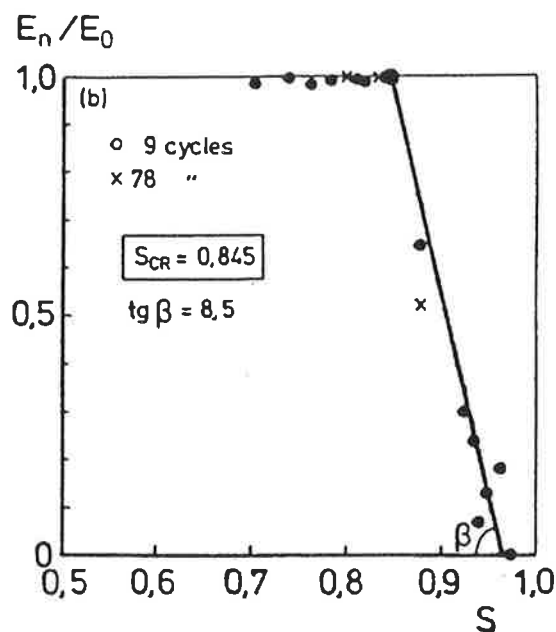
Som en examensuppgift i doktorandkursen "Frostbeständighet" skall här avhandlas livslängdsbedömning av konstruktioner med avseende på frostbeständighet. Arbetet har begränsats till att behandla inre frostbeständighet hos betongkonstruktioner. Då frostbeständigheten hos betong beror i allra högsta grad på materialets förmåga att ta hand om vattnets expansioner samt vattnets omlagring vid frysning så krävs det noggranna materialkarakteristika såsom vattenupptagningsförmåga, luftporstruktur och kritisk vattenmättnadsgrad samt klimatdata såsom temperaturer, regnmängd och uttorkningsperioder. Möjligheten att göra en riktig livslängdsbedömning skiljer sig också åt om det gäller en befintlig konstruktion eller en helt nykonstruerad. Den befintliga konstruktionens prestanda är en viktig hjälp vid bedömningen av den fortsatta livslängden som tyvärr saknas vid nykonstruktion. Rapporten är ett försök att sammanfatta delar av Fagerlunds teorier vad gäller behandling av livslängdsdimensionering med avseende på frost som en statisk dimensionering fast med en tidsdimension.

## 2 Livslängd

Vid en statisk dimensionering har man en last och en bärförmåga. I vårt fall så består lasten av omgivande klimat och bärförmågan av materialets kritiska vattenmättnadsgrad. För att kunna göra en livslängdsbedömning så krävs ett brottkriterium och precis som vid statisk dimensionering sätts den till den händelse då lasten är större än bärförmågan. I detta fallet så kräver formuleringen en noggrann beskrivning av både materialets aktuella vattenmättnadsgrad samt omgivningens klimat. Båda dessa parametrar är svåra att beskriva realistiskt. Därför väljs att dimensionera en betongkonstruktion så att den aktuella vattenmättnadsgraden med mycket låg sannolikhet överskrider den kritiska och därigenom kan omgivningens klimat försummas. Det spelar alltså ingen roll hur kallt det blir eftersom den kritiska vattenmättnadsgraden aldrig överskrids. Spridningarna i mätningarna diskuteras inte i denna rapport med bör tas med i en noggrann dimensionering.

## 3 Kritisk vattenmättnadsgrad

Bärförmågan, i detta fallet materialets kritiska vattenmättnadsgrad tas fram experimentellt. Bestämningen går till så att provkroppar ges olika vattenmättnadsgrader genom att först vattenmätta dem och sedan torka dem till önskad vattenmättnadsgrad. Deras elasticitetsmodul bestäms och därefter utsätts de förseglade proverna för ett par fryscyklar. Elasticitetsmodulen bestäms igen och förhållandet mellan elasticitetsmodulen före respektive efter frysprovningsritas mot vattenmättnadsgraden. Då den kritiska vattenmättnadsgraden har uppnåtts erhålls en markant sänkning i E-modulen.



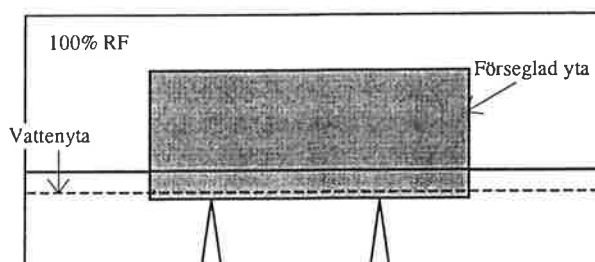
Figur 1. Resultat från en bestämning av den kritiska vattenmättnadsgraden [1].

Nu är  $S_{CR}$  bestämd och därigenom ena delen av brottkriteriet. Då återstår bestämningen av lasten.

#### 4 Vattenupptagning

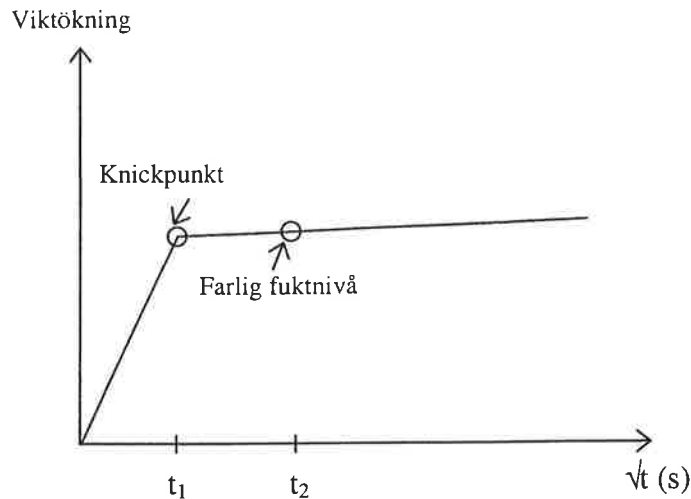
En livslängdsbedömning med avseende på den inre frostbeständigheten blir aktuell då konstruktionen eller konstruktionsdelen står i ständig kontakt med vatten, som tex. en bropelare eller en dåligt dränerad grund. Det omgivande yttre klimatets eventuella gynnsamma påverkan genom uttorkning är försumbar. Det som sker är en gradvis ökning av konstruktionens vattenmättnadsgrad. Därför så kan vi approximera den svårbestämda aktuella vattenmättnadsgraden ( $S_{ACT}$ ) med den gradvis ökande kapillära vattenmättnadsgraden ( $S_{CAP}$ ).

Genom en enkel försöksuppställning (fig 1) erhåller man resultat av typen som visas i fig 2. Provets sidoytor förseglas och undersidan placeras i vatten. Avdunstningen förhindras med ett tätslutade lock. Där linjen ändrar lutning ( $t_1$ ) motsvaras av fallet då kapillärporerna och gelporerna är fyllda. För en god betongkvalitet innebär detta oftast ingen fara för frostpåverkan utan det krävs att även en del av luftporerna har fyllts med vatten ( $t_2$ ). Detta sker genom att luften löses i porvattnet för att sedan diffundera till större porer för att tillslut nå ytan[1]. Teorin för detta behandlas utförligt i [2].



Figur 2. Uppställning för vattenabsorptionsförsök.





Figur 3. Schematiskt vattenupptagningsresultat.

Istället för att försöka simulera omgivningens klimat vilket praktiskt taget är omöjligt kan man istället använda sig av en potentiell livslängd. Som kritisk vattenmättnadsgrad används istället den gradvis ökande kapillära vattenmättnadsgraden ( $S_{cap}$ ). Ett ganska lätthanterligt sätt visas här som ett utdrag ur [3].  $S_{cap}$  kan beskrivas enligt följande:

$$S_{CAP}(t) = [1/\varepsilon] \cdot \{\varepsilon_0 + f[a_0; w/c; cem.sort] \cdot g[f(r); t]\} \quad (1)$$

Upptagningen i gelporerna och kapillärporerna dvs. vattenabsorptionen upp till knickpunkten beskrivs av  $\varepsilon_0$  som är porositeten förutom luftporerna ( $\varepsilon_0/\varepsilon \approx S_n \cdot \varepsilon$ ). Absorptionen i luftporerna beskrivs av funktionerna  $f$  och  $g$ , där  $f$  beskriver hastigheten hos absorptionen och  $g$  beskriver tidsaspekten hos denna process. Funktionerna  $f$  och  $g$  är svåra att beskriva matematiskt så vi får uppskatta dem med hjälp av korta absorptionsförsök och extrapolering. Enklast är att använda en lin-log funktion.

$$S_{CAP}(t) = A + B \cdot \log t \quad (2)$$

$A$  och  $B$  erhålls ur försöken.  $A$  motsvarar  $\varepsilon_0/\varepsilon \approx S_n \cdot \varepsilon$  och  $B$  representerar hastigheten med vilken luften löser sig och ersätts med vatten. Därför kan vi skriva

$$S_{CAP}(t) = [1/\varepsilon] \cdot [\varepsilon_0 + B \cdot \varepsilon \cdot \log t] \quad (3)$$

Där  $B$  innehåller samma materialparametrar som funktionen  $f$  i ekv.1. Ur försök har man sett att  $B$  ökar med ökande lufthalt vilket anses rimligt då diffusiviteten hos gaser ökar med ökande lufthalt.  $B$  ökar också med ökande mängd slagg. Orsaken är inte helt klarlagd men man vet att den specifika ytan ökar med slagginblandning. Eftersom vi ersatte  $S_{ACT}$  med  $S_{CAP}$  kan vi nu räkna ut en potentiell livslängd ( $t_p$ ).

$$t_p = 10^{(S_{CR} - A)/B} \quad (4)$$

Det finns dock indikationer på att en lin-log extrapolering överskattar livslängden och att vattenupptagningen går fortare än så. Därför föreslås en annan relation för vattenupptagningen i luftporerna, förutsatt att deras vattenmättnadsgrad är mindre än 0.5:

$$s_a(t) = C \cdot \alpha_0^D \cdot (\delta \cdot t)^E \quad (5)$$

Där C och D är generella konstanter och E beror av den specifika arean hos luftporstruktur-systemet.  $\delta$  är diffusiviteten hos löst luft. Den kapillära vattenmättnadsgraden blir då

$$S_{CAP}(t) = [1/\varepsilon] \cdot [\varepsilon_0 + S_a(t) \cdot a_0] \quad (6)$$

Ekv 13 & 14 ger

$$S_{CAP}(t) = [1/\varepsilon] \cdot [\varepsilon_0 + C \cdot \alpha_0^D \cdot a_0 \cdot (\delta \cdot t)^E] \quad (7)$$

Som också kan skrivas som

$$S_{CAP}(t) = A + F \cdot t^E \quad (8)$$

Där konstanten F är olika för olika betongkvaliteter. A är samma som i ekv. 10. Den potentiella livslängden blir då

$$t_p = [(S_{CR} - A)/F]^{1/E} \quad (9)$$

Det finns en teoretisk möjlighet att räkna ut den potentiella livslängden under förutsättning att man vet hur de olika betongparametrarna såsom vct, cementsort, härdning och fukthistoria påverkar funktionerna f och g i ekv 9 samt betongens kritiska avståndsfaktor. Inga försök behöver då göras utan enbart information om luftporstrukturen krävs. Men jag anser att även metoden beskriven ovan kan ge bra information angående den potentiella livslängden. 11/

## 5 Referenser

- 
- [1] Fagerlund, G. "Livslängdsberäkningar för betongkonstruktioner", (In Swedish) Report TVBM-3070, Div. of Building Materials, Lund Institute of Technology, Lund, 1996.
  - [2] Fagerlund, G. "The long time water absorption in the air pore structure of concrete", Report TVBM-3051, Div. of Building Materials, Lund Institute of Technology, Lund, 1993.
  - [3] Fagerlund, G. "On the service life of concrete exposed to frost action", Freeze-Thaw Durability of Concrete Marchand, J. (Ed), Pigeon, M. (Ed), Setzer, M. (Ed), E & FN SPON, 1997.