



LUND UNIVERSITY

Betong för lagring av flytande naturgas : frysfenomen och frostbeständighet vid frysning till -50 C

Johannesson, Björn; Fagerlund, Göran

2003

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Johannesson, B., & Fagerlund, G. (2003). *Betong för lagring av flytande naturgas : frysfenomen och frostbeständighet vid frysning till -50 C*. (Report TVBM (Intern 7000-rapport); Vol. 7174). Division of Building Materials, LTH, Lund University.

Total number of authors:

2

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

Avd Byggnadsmaterial

Betong för lagring av flytande naturgas

Frysfenomen och frostbeständighet vid frysning till -50 °C

Concrete for storage of liquid petroleum gas

Freeze/thaw phenomena and durability at freezing to -50 °C

Björn Johannesson (huvudrapport)

Göran Fagerlund (sammanfattande rapport)

Förord

I föreliggande rapport redovisas resultatet av en undersökning av frysbart vatten och frostbeständighet hos betong vid frysning till mycket låg temperatur, ca -50°C à -60°C . Bakgrunden till projektet är att man vill använda betong till behållare för lagring av flytande naturgas (LPG). Betongs frostbeständighet vid extremt låg temperatur är i stort sett helt outforskad. Skanska Teknik initierade därför hösten 2001 denna undersökning som genomfördes vid avdelning byggnadsmaterial vid LTH. Vid avdelningen finns följande instrument som är lämpade för studier av material vid låg temperatur:

- (1) lågtemperaturkalorimeter för studier av isbildning och issmältning ned till -190°C
- (2) frysskåp för styrd nedfrysning och smältning ned till ca -70°C
- (3) utrustning för mätning av inre förstörelse av material.

Projektet genomfördes av Tekn dr. Björn Johannesson som också utarbetat den *Huvudrapport* som återfinns nedan. Denna har författats på engelska.

Föreliggande rapport innehåller även en *Sammanfattande Rapport* på svenska innehållande bakgrundsbeskrivning till projektet, samt en kortfattad beskrivning av genomförda försök och slutsatser av projektet. Denna text har utarbetats av undertecknad.

Undersökningen omfattar steg I av en tänkt undersökning omfattande två steg. Steg II kommer att genomföras om medel beviljas. I steg II avser vi att prova betong som före nedfrysning utsatts för mycket hög fuktbelastning, samt att närmare studera isbildning och issmältning vid temperaturer inom området -50°C och -190°C .

Till projektet har knutits en referensgrupp bestående av följande personer:

Kyösti Tuutti, Skanska Teknik
Sture Forshällen, Skanska
Per-Erik Petersson, Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut (SP)
Jan Alemo, Vattenfall Utveckling AB (VUAB)

Projektet har initierats och administrerats av Skanska Teknik AB genom prof. Kyösti Tuutti. LTH:s del av projektet har finansierats genom anslag från SBUF. Vi vill framföra ett varmt tack till Skanska och SBUF för att de gett oss möjlighet att genomföra denna studie.

Lund i oktober 2003

Göran Fagerlund

INNEHÅLL

	Sid
FÖRORD	i
SAMMANFATTANDE RAPPORT	iii
HUVUDRAPPORT	1

SAMMANFATTANDE RAPPORT

Göran Fagerlund

Sammanfattande rapport - Innehåll

Sid

1	Problemställning	v
2	Syfte	viii
3	Genomförande	ix
	3.1 Betongtyper	ix
	3.2 Luftporstruktur	ix
	3.3 Provkroppar	x
	3.4 Vattenlagring före frysning	x
	3.5 Frysförsök	xii
	3.6 Bestämning av isbildning/issmältning	xii
	3.7 Bestämning av inre nedbrytning	xiii
4	Resultat	xiii
5	Analys av resultat	xiv
	5.1 Isbildning-issmältning	xiv
	5.2 Frysskador	xiv
6	Slutsatser	xxi
7	Fortsatta undersökningar	xxii

1. Problemställning

Gasol och annan naturgas (Liquified Petroleum Gas, LPG) kan lagras vid normalt tryck om temperaturen sänks till ca -50°C . Den exakta temperatur som erfordras beror på gasens sammansättning, såväl högre som lägre temperatur än -50°C kan krävas. Gasen lagras ofta i betongtankar insprängda i berg. Betongen kan bli utsatt för mycket låg temperatur. Är den dessutom periodvis exponerad för vatten, t.ex. grundvatten, kan man inte utesluta att frostsprängning sker trots att detta inte skulle ske vid normal användning av samma betong vid normal utomhustemperatur, dvs. minimum ca -25°C .

Betong innehåller rätt stor mängd *potentiellt frysbart vatten*. Följande samband mellan fryspunkten i en por och den relativa fuktighet vid vilken vattenånga kondenserar i samma por vid temperaturen $+20^{\circ}\text{C}$ kan härledas. Formeln bygger på vissa förutsättningar beträffande tryckförhållanden i is och vatten. (En generell teoretisk analys av jämvikten mellan ofruset vatten, vattenånga och is har genomförts av Defay, Prigogine, Bellemans och Everett¹. Deras analys leder till mera komplexa uttryck.)

$$\ln RH = [\Delta H / (R \cdot 293)] \cdot \ln(T/273) \quad (I)$$

där RH är relativa fuktigheten [-], R är allmänna gaskonstanten [$8314\text{J}/(\text{kmol}\cdot\text{grad})$], T är fryspunkten [grad K], ΔH är smältvärmets vilket är temperaturberoende [$\Delta H \approx 18(334 + 2 \cdot \theta) \cdot 10^3 \text{ J/kmol}$] där θ är temperaturen i $^{\circ}\text{C}$.

Så tex, vid -25°C kan i princip allt porvatten som överstiger jämvikt med ca 82 % relativ fukt frysa. -50°C motsvarar ca 70% rf. -60°C motsvarar ca 67% rf. Mängd *icke frysbart vatten* kan således bedömas ur jämviktsfuktkurvan för betongen. Mängd *frysbart vatten* är lika med den aktuella vattenhalten minus den icke frysbara enligt ovan. Detta ger följande potentiellt frysbart vattenmängd hos betong som är helt vattenmättad (luftporerna antas inte vara vattenfyllda och ballasten antas vara icke-porös). (Hydratationsgraden antas vara 60% för $v_{ct}=0,40$ och 80% för $v_{ct}=0,50$ och $0,60$. Jämviktsfuktkurvor vid desorption angivna av Nilsson har använts²).

Tabell I: Beräknad frysbart vattenmängd hos vattenmättad betong som saknar luft (samma cementhalter som användes vid försöken)

Vattencementtal	Cementhalt kg/m^3	Ugefärlig potentiellt frysbart vattenmängd kg/m^3	
		-25°C	-50°C
0,60	350	64	88
0,50	480	57	73
0,40	525	41	58

¹) Defay, R., Prigogine, I., Bellemans, A., Everett, D.H.: Surface Tension and Adsorption. Wiley, New York, 1966.

²) Nilsson, L-O.: Fuktproblem vid betonggolvs. Avd byggnadsmateriallära, LTH. Rapport TVBM-3002, Lund 1977.

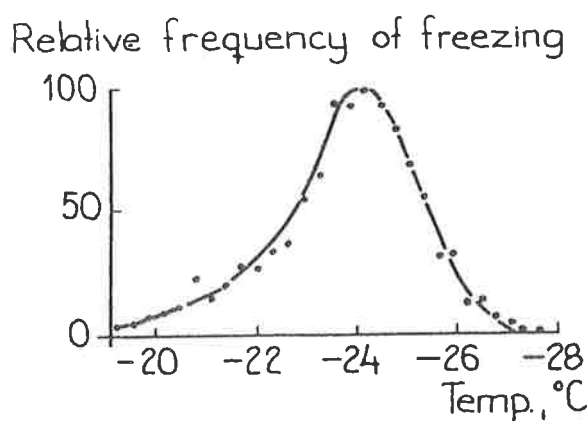
Detta innebär att -50°C ger ca 35% högre potentiellt frysbar vattenmängd än -25°C . Detta behöver inte medföra att betongen fryser sönder eftersom den alltid har viss mängd icke-vattenfyllda porer som kan skydda mer eller mindre väl. Troligen erfordras dock högre lufthalt vid extremt låg temperatur än vid normaltemperatur. *Betong som är beständig under normala klimatbetingelser kan därför bli obeständig under extrema temperaturförhållanden.*

En teoretisk analys visar att en frysbar vattenmängd av storleksordningen 5 à 10 liter/ m^3 betong räcker för att allvarligt skada betongen om denna är 100% vattenmättad³.

Det finns emellertid ett annat fenomen som torde ge ännu större inverkan av extremt låg temperatur, nämligen *homogen isbildning av underkyllt vatten*. Detta fenomen inträffar vid ca -40°C . När temperaturen sänks i en betong fryser inte allt vatten vid den rätta frystemperaturen, vilken ges av ekv. (I), utan en stor andel av vattnet förblir *underkyllt*. Ju mindre por vattnet befinner sig i, desto större sannolikhet är det att vattnet är underkyllt, förutsatt att poren isoleras från andra porer som innehåller iskroppar genom att omges av ett finporöst nätverk av ofrysbart vatten. Detta fall gäller sk vattentät betong, dvs betong med vct <ca 0,60. En sådan betong innehåller alltid en viss andel vattenfyllda kapillärporer som är onåbara av den is som bildats i större porer eftersom de är omgivna av fina gelporer i vilka vatten inte kan frysa. Sannolikheten är därför stor att vattnet förblir ofruset.

Underkyllning av vatten har studerats ingående eftersom fenomenet har stor betydelse inom meteorologien. Man har vid studier av små vattenvolymer i form av droppar påvisat att den mest sannolika frystemperaturen minskar med minskad droppstorlek. I Figur I visas frekvensfunktionen för frystemperaturen för droppar med 1 mm diameter. Som synes kan mycket stor underkyllning ske. Frystemperaturen är i medeltal -24°C . Vid ännu mindre droppar sjunker frystemperaturen ytterligare. Vid 0,01 mm droppstorlek sker frysning i medeltal inte förrän vid ca -40°C .

För att frysning av en liten vattendroppe överhuvud taget skall ske måste isbildning aktiveras genom mekanisk påverkan eller genom att droppen berörs med en iskristall.

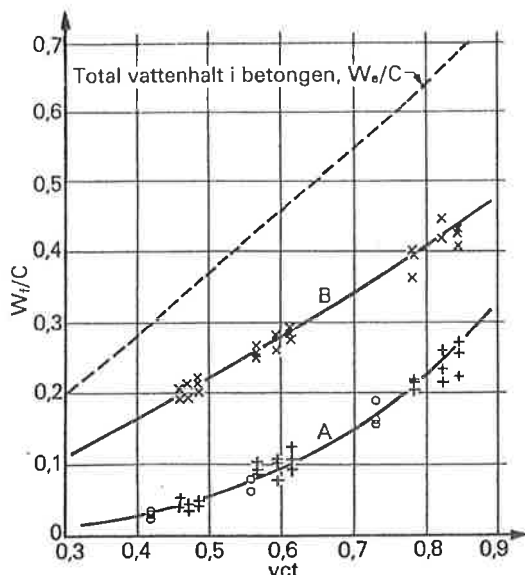


Figur I: Frekvenskurva för frystemperatur hos 1 mm stora droppar⁴

³) Fagerlund, G.: Internal Frost Attack-State of the Art. Suggestions for Future Research. Proceedings of the International RILEM Workshop "Frost Resistance of Concrete". Essen Sept 22-23, 1997. Editors, Setzer, M. and Auberg, R. RILEM, Cachan, 1997.

⁴) Bigg, E.K.: The super-cooling of water. Proc. Physical Society, B66, London 1953.

Kapillärporerna i betong är inte större än maximalt ca 10^{-4} mm. Detta gör att underkylningsfenomenet är betydelsefullt, vilket i sin tur medför att verklig mängd frysbart vatten i betong är mycket mindre än den potentiella. Exempel på detta visas i Figur II, som visar mätningar av frysbart vatten vid ca -20°C hos otorkad betong (Kurva A). Enligt denna figur gäller att den frysbara vattenmängden är ca 20 kg/m^3 för betong med $v_{ct}=0,50$, vilket skall jämföras med den potentiellt frysbara vattenmängden som är ca 40 kg/m^3 enligt kombination av betongens jämviktsfuktkurva med ekvation (I). För $v_{ct}=0,40$ är motsvarande värden ca 10 kg/m^3 resp. ca 35 kg/m^3 .



Figur II: Mätning av frysbart vatten hos aldrig torkad betong vid ca -20°C ⁵. Kurva A gäller för betong som aldrig torkat. Kurva B gäller för betong som torkats vid $+105^{\circ}\text{C}$ och sedan återuppfuktats.

Detta gör att påfrestningen under frysning vid normala frystemperaturer torde bli mindre än vad den skulle bli om allt potentiellt frysbart vatten verkligen frös.

Vid ca -40°C kan inte vatten längre vara underkylt, utan isbildning sker momentant av allt potentiellt frysbart vatten. Kalorimeterförsök har också visat att stor isbildning sker när temperaturen går under -40°C . Detta framgår av Figur III (däremot tinar detta vatten vid mycket högre temperatur vilket styrker förekomsten av lokala underkylningsfenomen under nedfrysningsskedet). Förekomsten av omfattande isbildning vid ca -40°C och stor hysteresis mellan isbildning och issmältning framgår även av de mätningar som redovisas i Huvudrapporten nedan.

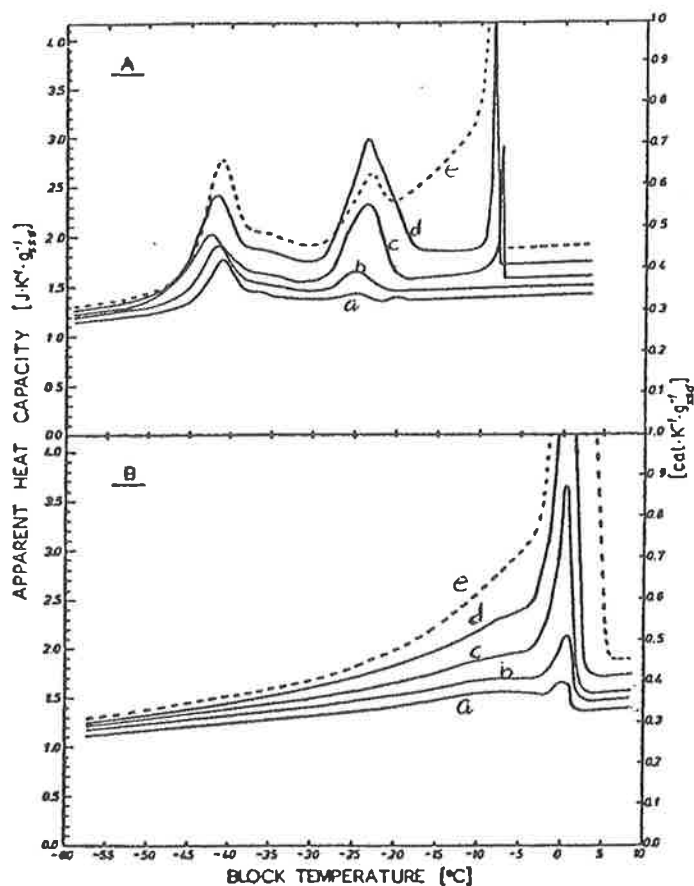
Den stora och snabba isbildning av underkylt vatten som sker vid temperaturer understigande ca -40°C kan troligen medföra frostnedbrytning som inte noteras vid konventionell frysprovning. Vid en sådan används en frystemperatur av ca -17°C enligt den ASTM-frysprovning som används i USA⁶ och många andra länder, och ca -20°C enligt svensk frysprovning⁷. Risken för skador ökar också på grund av att betongen vid temperatur

⁵) Vuorinen, J.: On determination of effective degree of saturation of concrete. Concrete and Soils Laboratory, Imatran Voima OY, 1973, Uleåborg.

⁶) ASTM C666: Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing.

⁷) SS 13 72 44: Concrete Testing -Hardened Concrete. Frost Resistance

lägre än -40°C är betydligt tätare än vad den är vid högre temperatur, eftersom is som bildats vid högre temperatur kan förväntas täppa till porsystemet så att vatten har svårt att pressas undan vid isbildningen.



Figur III: Mätning av (A) isbildning och (B) issmältning hos cementpasta⁸.
 (a) $vct=0,35$. (b) $vct=0,40$. (c) $vct=0,45$. (d) $vct=0,50$. (e) $vct=0,60$.

2. Syfte

Syftet med projektet är:

- att undersöka isbildning i betong vid mycket låg temperatur.
- att genom frysprovning klargöra risken för frostsador hos betong som fryses ner till den mycket låga temperatur som används vid lagring av flytande naturgas.
- att utreda inverkan av betongkvaliteten (vct , lufthalt) på frysskaderisken och att därigenom ge underlag till val av betongkvalitet till gaslager.

⁸) Bager, D., Sellevold, E.: Low temperature calorimetry as a pore structure probe. 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Paris 1980.

3. Genomförande

3.1 Betongtyper

Frysprovning av betongprover genomfördes med betongtyper enligt Tabell II.

Typerna har valts med tanke på de som kan tänkas bli använda i gaslager. Betong såväl utan extra luft som med lufttillsättning provades. Maximal ballaststorlek var 8 mm. Ballasten var av icke sedimentärt ursprung med försumbar porositet. Cementet var lågalkaliskt och sulfatresistent (Anläggningscement).

Tabell II: Provade betongtyper

vct	Lufthalt färsk betong (%)	Cementhalt (kg/m ³) **	Totalporositet * (%)
0,60	2,6	340	18,1±0,6
	4,7	350	20,3±0,2
	7,8	335	23,2±0,3
0,50	2,0	480	17,5±0,4
	3,6	480	18,6±0,8
	5,4	480	21,6±0,2
0,40	2,5	515	16,4±0,4
	4,2	525	16,8±0,0
	6,1	525	18,1±1,5

* Bestämd genom vägning av vakuummättat prov och torrt prov

** Baserad på antagen ballastdensitet 2650 kg/m³

3.2 Luftporstruktur

Luftporstrukturen bestämdes genom bildanalys av en polerad betongyta. Ytan infärgades med svart färg varefter zinkpasta breddes ut på ytan så att de gropar som bildas av avskurna luftporer fylldes. Överflödiga zinkpasta skrapades av. Luftporerna framträder som vita fläckar mot den mörka ytan. Luftporanalysen genomfördes med ett automatiskt datorbaserat bildanalyssystem.

Analysen ger värden på totala lufthalten, a %, och luftporssystemets specifika yta, α mm⁻¹. Den senare definieras som total mantelyta hos alla luftporer dividerad med total luftporvolym. Matematiska principer för analysen ges i Huvudrapporten kapitel 3.4.

Ur dessa båda värden kan den s.k. Power's avståndsfaktor L mm beräknas.

$$L = (3/\alpha) \{1,4(V_p/a+1)^{1/3} - 1\}$$

Där V_p % är cementpastahalten (exklusive luftporer).

Mätta värden på a tillsammans beräknade värden på L ges i Tabell III.

Avståndsfaktorn minskar som förväntat med ökad lufthalt.

Tabell III: Luftporstruktur

vct	Färska betongens lufthalt (%)	Luftporanalys	
		Lufthalt (%)	Avståndsfaktor (mm)
0,60	2,6	3,2	0,40
	4,7	4,6	0,20
	7,8	8,4	0,13
0,50	2,0	2,1	0,54
	3,6	3,1	0,24
	5,4	4,9	0,15
0,40	2,5	2,7	0,54
	4,2	4,3	0,34
	6,1	4,9	0,16

3.3 Provkroppar

Av varje betongsats tillverkades två betongblock med tjocklek 20 cm och area 50x50 cm. Dessutom tillverkades kuber med 10 cm sida. Den färska betongens densitet och lufthalt bestämdes.

Efter ett dygn togs följande prover ut ur blocken:

- cylindrar med diameter 1,4 cm och längd 6 cm avsedda för mätningar av frysbart vatten.
- Stavar med tvärsnitt 2x2 cm och längd 16 cm avsedda för undersökning av längdändring under frysning (dilatometri).
- Plattor med area 10x10 cm och tjocklek 15 cm avsedda för bestämning av luftporstruktur.

3.4 Vattenlagring före frysning

Vattenhalten i betongen är avgörande för frostbeständigheten⁹. Betong i ett gaslager under mark kan komma att utsättas för yttre vatten under lång tid. Dessutom kan vattnet stå under yttre övertryck. Följaktligen kan mycket höga fuktnivåer uppnås. I andra situationer kommer vattenbelastningen att vara lägre.

Avsikten med denna undersökning är att undersöka hur betong beter sig vid frysning efter att ha lagrats i vatten vid atmosfärstryck under lång tid. Vid vattenlagring absorberas vatten i betongens porssystem på ett "naturligt" sätt, dvs. utan att det forceras in med hjälp av yttre övertryck eller genom föregående vakuumbehandling. Den vattenhalt som uppnås beror på vattenlagringstiden, ju längre tid desto högre vattenhalt. Efter någon månads kontinuerlig vattenabsorption är vattenabsorptions hastigheten mycket låg. Några månaders vattenabsorption kan förväntas ge en vattenhalt i betongen som motsvarar den som maximalt kan förväntas uppnås under sådana förhållanden där betongen inte utsätts för yttre vattentryck. Vid långvarig exponering för yttre vattentryck före frysning, eller om betongen står i hydraulisk kontakt med ofruset vatten under nedfrysnings- resp. upptinningsfaser kan högre vattenhalter uppnås än vad som motsvarar vattenlagring under normaltryck. Avsikten är att studera effekten av dessa höga fuktnivåer i fortsatta undersökningar.

⁹) Inverkan av vattenhalten på materials frostbeständighet behandlas t.ex. i: Fagerlund, G.: Internal frost attack - State of the art. "Int. Workshop on Resistance of Concrete to Freezing and Thawing. Essen, September 22-23, 1997". Proceedings (editors Setzer, M.J and Auberg, R. Cachan 1997).

I denna undersökning exponerades betongproverna för vattenlagring vid atmosfärstryck under 4 månader. Start av vattenlagring skedde dagen efter gjutning. Avslutning av vattenlagring skedde direkt före frysning eller bestämning av frysbart vatten. Vattnet i lagringsbassängen var mättat med kalciumhydroxid för att undvika urlakning.

Uppnådda vattenhalter efter 4 månaders kontinuerlig vattenlagring uppmättes i prover för kalorimeterexperiment genom vägning av torkat prov efter avslutade försök. Vattenhalterna anges i Tabell IV. Värdena i gram har omräknats till vattenhalt i kg/m^3 betong. Dessa värden baseras på antagandet att provkropparna är representativa för betongen och att samtliga provers volym är $9,23 \text{ cm}^3$ (diameter 1,4 cm, längd 6 cm). I tabellen visas också de vattenhalter som enligt Tabell I (kolumnen för totalporositet) skulle gälla om alla porer i betongen var helt vattenfyllda.

Tabell IV: Vattenhalt efter vattenlagring under 4 månader. Värdena baseras på mätning av vattenhalten i prover för bestämning av frysbart vatten. Ungefär samma vattenmängd i kg/m^3 gäller även för frysprovade stavar.

vct	Lufthalt (%)*	Vattenhalt i prover för frysbart vatten		Vattenhalt vid fullständig vattenmättnad enligt mätt totalporositet kg/m^3
		gram	kg/m^3	
0,60	3,2	1,567	170	181±6
	4,6	1,672	181	203±2
	8,4	1,480	160	232±3
0,50	2,1	1,527	165	175±4
	3,1	1,634	177	186±8
	4,9	1,575	171	216±2
0,40	2,7	1,311	142	164±4
	4,3	1,483	161	168
	4,9	1,542	167	181±15

* Hårdnad betong

Det exakta värdet på *vattenmättnadsgraden* i proverna har inte beräknats. Under förutsättning av att värdena i sista kolumnen i Tabell IV motsvarar fullständig vattenmättnad (vattenmättnadsgrad =1) gäller de vattenmättnadsgrader som anges i Tabell V för prover som vattenlagrats under fyra månader.

I tabellen har även de vattenmättnadsgrader lagts in som skulle gälla om alla porer *utom luftporerna* är helt vattenfyllda.

Beräknad andel vattenfylld luftporvolym efter 4 månaders vattenlagring har också lagts in i tabellen.

Tabell V: Ungefärlig vattenmättnadsgrad hos prover vattenlagrade under fyra månader.
Teoretisk vattenmättnadsgrad om inga luftporer vattenfyllda under vattenlagringen.
Andel vattenfylld luftporvolym

vct	Lufthalt (%) *	Vattenmättnadsgrad	Genomsnittlig teoretisk vattenmättnadsgrad om inga luftporer är vattenfyllda**	Genomsnittlig andel vattenfylld luftporvolym **
0,60	3,2	0,94±0,03	0,82	66 %
	4,6	0,89±0,01	0,77	51%
	8,4	0,69±0,01	0,64	14%
0,50	2,1	0,94±0,02	0,88	50%
	3,1	0,95±0,04	0,83	70%
	4,9	0,79±0,01	0,77	7%
0,40	2,7	0,87±0,03	0,84	21%
	4,3	0,96	0,74	84%
	4,9	0,92±0,08	0,73	70%

* Hårdnad betongs lufthalt. ** Baserat på hårdnade betongens lufthalt.

Beräknade vattenmättnadsgrader är rimliga eftersom man kan förvänta att enbart en viss andel av luftporerna vattenfylls vid 4 månaders vattenlagring. Därför bör verklig vattenmättnadsgrad vara högre än den teoretiska baserade på att inga luftporer är vattenfyllda. Det är dessutom rimligt att vattenmättnadsgraden minskar vid ökad lufthalt när vct är konstant, eftersom även den effektiva, verkligt luftfyllda luftvolymen ökar med ökad lufthalt. Detta förhållande gäller alla prover utom vct 0,40, 2,7 % luft.

3.5 Frysförsök

Frostpåverkan på de fuktlagrade betongproverna (stavar 2x2x16 cm) undersöktes genom två successiva nedfrysningar direkt följda av upptiningar. Stavarna var fuktisolerade genom insvepning i plastfolie. Under frysning-upptiningscyklerna var stavarna monterade i en dilatometerram tillverkad av INVAR, som är ett rostfritt stål med mycket låg längdutvidgningskoefficient. Proverna understöddes i undre änden av en spetsig dubb och i övre änden av en lägesgivare (LVDT-givare). Utrustningen visas i Huvudrapporten, Figur 4.

Frysförsöken genomfördes i frysskåp genom sänkning av temperaturen ned till ca -50°C à -60 °C. Nedfrysningshastigheten var ca 4°C/tim. Därefter tinades prover upp med ungefär samma hastighet.

Skador detekterades genom mätning av längdändring och förlust av dynamisk E-modul.

3.6 Bestämning av isbildning/issmältning

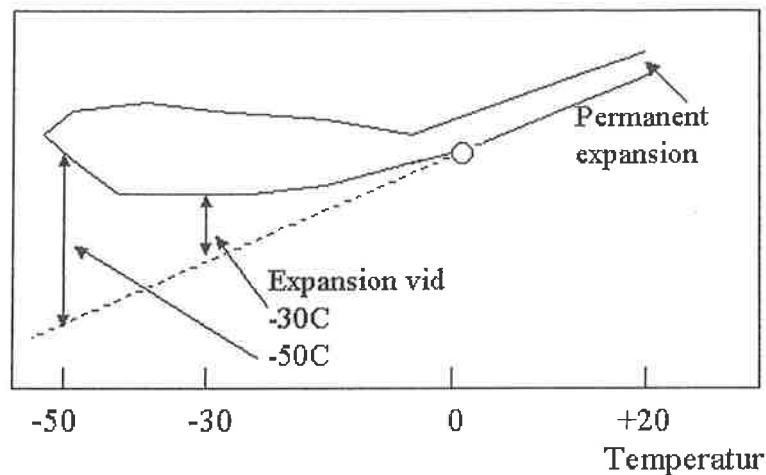
Isbildning och ismältning som funktion av temperaturen bestämdes med en Scanningkalorimeter av fabrikat Setaram. Provet placeras i en mätcell som i sin tur placeras i ett sk kalorimeterblock beläget centralt i kalorimetern. Kalorimeterblockets temperatur ändras (sänks eller höjs) enligt ett förutbestämt program. Varje skillnad mellan mätcellens och blockets temperatur mäts med mycket hög precision. Vid isbildning utvecklas värme vilket höjer mätcellens temperatur, vice versa vid ismältning. Ur temperaturdifferensen mellan block och mätcell kan mängden bildad is i provet, respektive mängden smält is, mätas med hög precision. Mätningar gjordes inom temperaturintervallet 0 °C till ca -50°C à -60 °C. Enstaka frysningar gjordes till -190 °C.

3.7 Bestämning av inre nedbrytning

Ett mått på inre nedbrytning fås ur följande mätningar.

- Expansion under nedfrysning. Expansion definieras enligt Figur IV.
- Permanent expansion efter upptining. Se Figur IV.
- Förändring av dynamisk E-modul (dynamisk E definieras av $E = \text{konstant} \cdot f_e^2$ där f_e är provkroppens egenfrekvens vid transversell vibration.) Mätutrustningen visas i Huvudrapportens Figur 2.

Provkroppslängd



Figur IV: Definition av expansion.

4. Resultat

Resultaten från samtliga försök redovisas i Huvudrapporten. Nedan ges en översiktlig sammanställning i tabellform.

Resultat av bestämning av frysbart vatten vid nedfrysning, längdändring vid nedfrysning och efter upptining, samt ändring av dynamisk E-modul förorsakad av frysningsvisas i Tabell VI.

Tabell VI: Mätresultat för prover som vattenlagrats 4 månader före försöken.

vct	Lufthalt (%) [*]	Frysbart vatten under nedfrysning (% av total vattenhalt)		Längdändring vid första cykeln (‰)			Ändring av dynamisk E-modul (%)
		Vid -30°C	Vid -50°C	Vid -30°C	Vid -50°C	Efter upptining	
0,60	2,6	34	48	+0,26	+0,9	+0,26	-22
	4,7	42	55	±0	+0,2	±0	-2
	7,8	39	50	±0	+0,04	+0,02	+1
0,50	2,0	24	39	+0,44	+1,09	+0,35	-27
	3,6	30	44	+0,06	+0,31	±0	-4
	5,4	31	45	±0	+0,10	±0	-3
0,40	2,5	18	31	±0	+0,39	±0	-8
	4,2	22,5	36	±0	+0,07	±0	±0
	6,1	27,5	42	±0	+0,05	±0	+5

* Färsk betong

5. Analys av resultat

5.1 Isbildning-issmältning

Följande iakttagelser görs:

- (1) Vid nedfrysning av prover uppträder en avsevärd isbildning vid ca -40 °C; se figurer i Huvudrapporten. Detta styrker hypotesen om homogen isbildning av vatten utsatt för lokal underkyllning i isolerade kapillärporer, presenterad ovan i "Problemställning".
- (2) Ökningen av bildad mängd is mellan temperaturnivåerna -20°C och -50°C, resp. mellan -30°C och -50°C är påfallande stor, vilket framgår av Tabell VII. Detta innebär att man kan förvänta ökade påfrestningar om temperaturen sänks till lägre nivåer än de som normalt används vid frysprovning av betong; ca -20°C.

Tabell VII: Ökning av bildad is inom intervallen -20°C och -50°C, respektive -30°C och -50°C.

Vct	Lufthalt (%) *	Procentuell ökning av mängd bildad is	
		Mellan -20°C och -50°C	Mellan -30°C och -50°C
0,60	2,6	92%	41%
	4,7	53%	72%
	7,8	67%	28%
0,50	2,0	160%	63%
	3,6	96%	47%
	5,4	93%	45%
0,40	2,5	182%	72%
	4,2	157%	60%
	6,1	121%	53%

* Färsk betong

- (3) I stort sett all isbildning har avslutats vid -50°C. Några få kalorimetermätningar gjordes ned till -190°C. Ingen ytterligare isbildning kunde noteras inom området -50°C till -190°C.
- (4) Frysbara vattenmängder baserade på beräknade vattenhalter i Tabell IV visas i Tabell VIII. Frysbara vattenmängden är tämligen hög även i betong med lågt vct. Detta är dock inte oväntat med tanke på den teoretiska beräkningen av frysbar vattenmängd enligt Tabell I.

I tabellen har även lagts in teoretiskt beräknade frysbara vattenmängder vid -50°C. Dessa värden har beräknats på följande sätt:

$$W_{f, -50} = W_e - W_{e,70\%rf} \quad (\text{II})$$

Där $W_{f, -50}$ är mängd frysbart vatten vid -50°C, W_e är total vattenhalt (fås från Tabell IV), $W_{e,70\%}$ är vattenhalten vid jämvikt med 70% rf (dvs. den teoretiskt antagna icke frysbara vattenmängden.). Denna fås ur betongens jämviktsfuktkurva vid desorption, och ekv (I).

Uttrycket ovan är ekvivalent med följande uttryck:

$$W_{f,-50C} = W_{f,0} + x \cdot A \quad (\text{III})$$

Där $W_{f,0}$ är teoretiskt beräknad frysbar vattenmängd i vattenmättad luftfri betong (enligt Tabell I), x är andelen vattenfylld porvolym (enligt Tabell V), A är luftvolymen i liter (färsk betongs lufthalt har använts vid beräkningen).

Överensstämmelsen mellan teoretiskt beräknad och verkligt uppmätt frysbar vattenmängd är förhållandevis god med tanke på osäkerheten bakom de antaganden som ligger bakom den teoretiska beräkningen. Största avvikelsen gäller för lägsta vattencementtalet (0,40).

Tabell VIII: Frysbar vattenmängd vid nedfrysning.

vct	Lufthalt (%) *	Mätt frysbar vattenmängd vid nedfrysning (kg/m ³)			Teoretisk frysbar vattenmängd beräknad från jämviktsfuktkurvan vid desorption (kg/m ³)
		-20°C	-30°C	-50°C	-50°C
0,60	2,6	44	58	82	104
	4,7	65	76	100	106
	7,8	48	52	80	107
0,50	2,0	25	40	64	87
	3,6	40	53	78	90
	5,4	38	53	77	85
0,40	2,5	15	26	44	63
	4,2	23	36	58	87
	6,1	32	46	70	89

* Färsk betong

- (5) De högsta frysbara vattenmängderna gäller i flertalet fall vid högsta lufthalten (Tabell VIII) vilket visar att luftporer absorberar vatten vid långvarig vattenlagring¹⁰. Att så är fallet framgår även av Tabell V. Vattenhalterna är så höga att de teoretiskt sett kan ge allvarliga frostsador, förutsatt att betongen är vattenmättad (eller har vattenhalt överstigande den kritiska vattenmättnadsgraden.)
- (6) Den *icke frysbara vattenmängden* är ur rent teoretisk synpunkt mer intressant än den frysbara vattenmängden eftersom den i princip är en "materialegenskap" bestämd enbart av materialstrukturen. Den icke frysbara vattenmängden kan därför vid given frystemperatur förväntas vara oberoende av den totala vattenhalten så länge denna är högre än den icke frysbara vattenmängden. Dessutom bör den vara oberoende av mängden luftporer. Den icke frysbara vattenmängden bestäms nämligen i princip av den finaste porstrukturen och denna är oberoende av aktuell vattenhalt och lufthalt.

$$W_f = W_e - W_{nf} \quad (\text{IV})$$

Där W_f är frysbar vattenmängd (m³/m³), W_e är total vattenhalt (m³/m³), W_{nf} är icke frysbar vattenhalt (m³/m³). W_e beror på yttre fuktförhållanden medan W_{nf} är konstant. Således är W_f variabel.

¹⁰) Vattenabsorption i luftporer behandlas teoretiskt i: Fagerlund, G.: Predicting the Service Life of Concrete Exposed to Frost Action Through a Modelling of the Water Absorption Process in the Air-Pore System. NATO Conference "The Modelling of Microstructure and its Potential for Studying Transport Properties and Durability". Editors Jennings, H., Kropp, J., Scrivener, K. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1996.

Icke frysbar vattenmängd för de testade betongtyperna visas i Tabell IX. Som förväntat enligt resonemanget ovan är den i stort sett helt oberoende av lufthalten. Däremot minskar den som förväntat med sänkt frystemperatur.

Inverkan av vct på icke frysbar vattenmängd är tämligen liten vilket kan bero på att hydratationsgraden minskar med minskat vct. Följaktligen är mängden mycket små sk gelporer inte särskilt mycket högre i betong med vct 0,40 än i betong med vct 0,60.

Teoretiskt beräknad icke frysbar vattenmängd vid -50°C har lagts in i tabellen. Den är baserad på en antagen hydratationsgrad av 80% för vct=0,50 och 0,60 och 60% för vct=0,40.

Tabell IX: Icke frysbar vattenmängd.

vct	Lufthalt (%) *	Mätt ofrysbar vattenmängd vid nedfrysning (kg/m^3)			Teoretiskt beräknad ofrysbar vattenmängd (kg/m^3) -50°C
		-20°C	-30°C	-50°C	
0,60	2,6	126	112	88	69
	4,7	116	105	81	
	8,7	112	108	80	
0,50	2,0	140	125	101	94
	3,6	137	124	99	
	5,4	133	118	94	
0,40	2,5	127	116	98	92
	4,2	138	125	103	
	6,1	135	121	97	

* Hårdnad betong

- (7) Det är mycket stor hysteresis mellan isbildningskurvor och issmältningkurvor. Smältning sker vid betydligt högre temperatur än frysning. Orsaken är sannolikt den lokala underkyllning i isolerade prover som beskrevs ovan; smältkurvor utgående från en temperatur av -50°C är väldefinierade "jämviktskurvor", medan fryskurvor är av "stokastisk natur" med ett utseende som beror på frysförhållandena och som kan påverkas av strukturella förändringar i materialet, t.ex. mikrosprickbildning, torkning etc.¹¹.

5.2 Frysskador

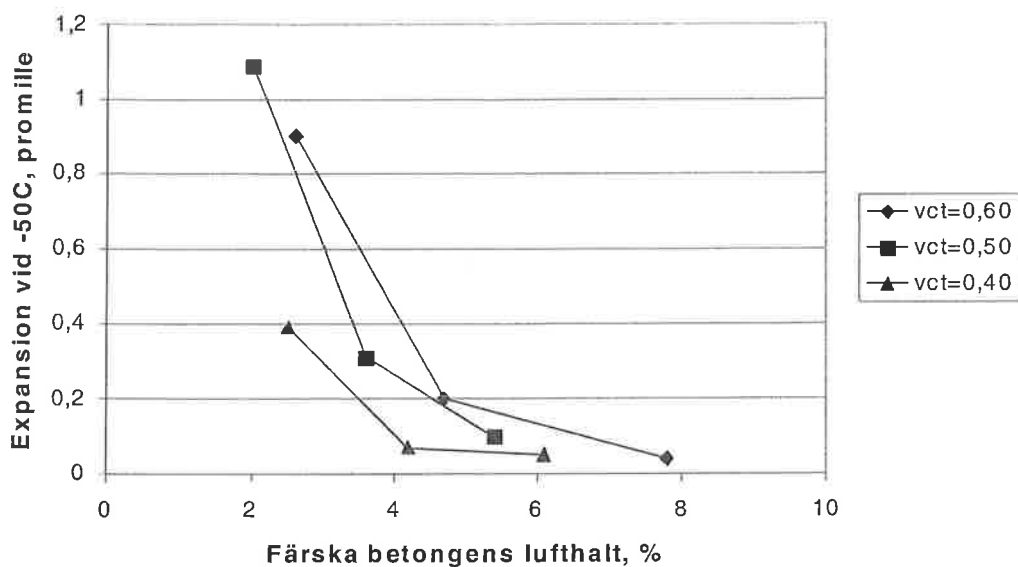
5.2.1 Inverkan av lufthalt

Expansionen vid -50°C under nedfrysningsskedet som funktion av färska och hårdnade betongens lufthalt visas i Figur V och VI. Som synes ökar expansionen vid given lufthalt med ökat vct, dvs. om vct ökas krävs högre lufthalt.

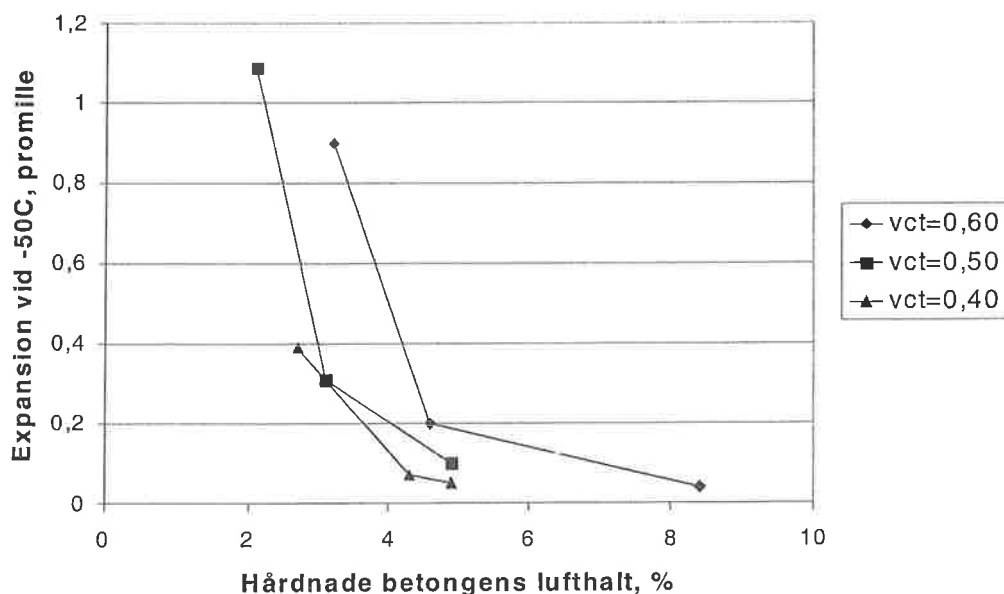
Om man som villkor för oskadad betong anser att expansion under nedfrysning inte får överstiga 0,1% gäller de lägsta lufthalter som anges i Tabell X. För betong med vct=0,40 kan ungefär 4% lufthalt räcka för att betongen skall klara nedfrysning till -50°C . För betong med högre vct krävs högre lufthalt; upp till 7% för vct=0,60 när expansion under frysning används som kriterium. Erforderlig lufthalt är emellertid till stor del en funktion av luftporsystemets

¹¹) Hysteresisfenomenet behandlas i: Fagerlund, G.: Non-Freezable Water Contents of Porous Building Materials. Div. of Building Technology, Lund Institute of Technology, Report 42, Lund 1974.

utseende. Andra cementsorter och andra typer av luftporbildare och flyttillsatsmedel än de som använts i denna undersökning kan ge sämre utbildade luftporsystem och därmed kräva högre lufthalt.



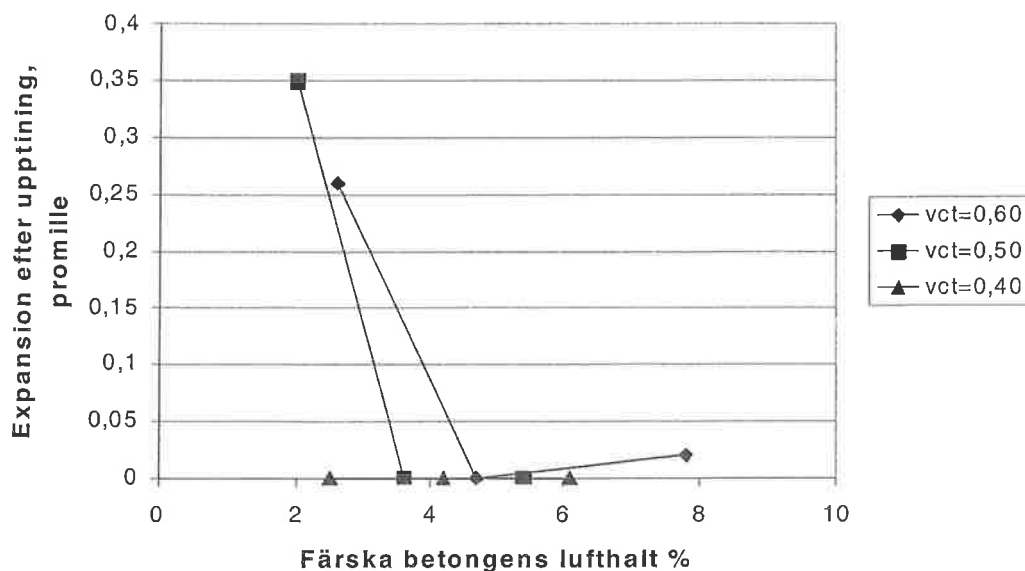
Figur V: Expansion vid -50°C under nedfrysningsskedet som funktion av färska betongens lufthalt.



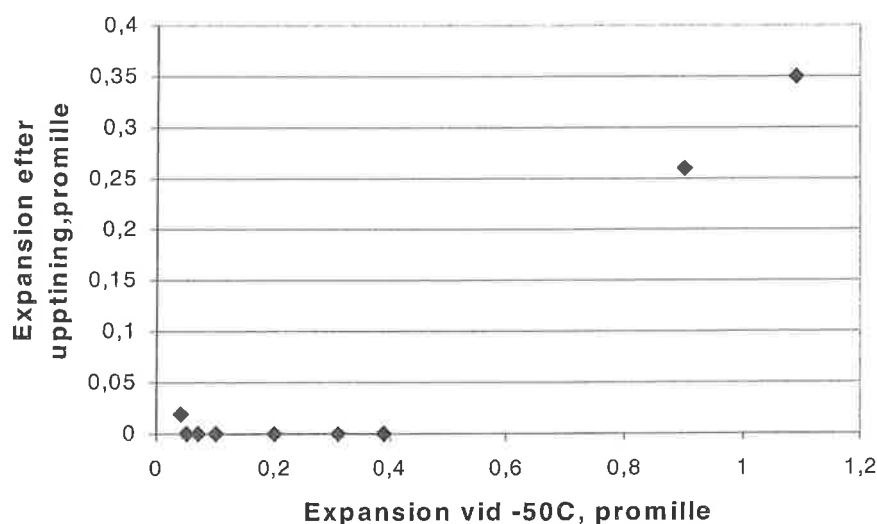
Figur VI: Expansion vid -50°C under nedfrysningsskedet som funktion av hårdnade betongens lufthalt.

Kvarstående expansion efter upptining som funktion av färska betongens lufthalt visas i Figur VII. En jämförelse med Figur V visar att kvarstående deformation efter upptining är mindre än expansion under nedfrysningsskedet. Det innebär att om samma skadekriterium används, 0,1‰, kommer erforderlig lufthalt att vara mindre om skadan baseras på permanent deformation. Sambandet mellan permanent expansion och expansion vid -50°C visas i Figur VIII. Som synes kan expansion under nedfrysning uppgå till ca 0,4‰ utan att man får någon

permanent expansion. Detta är svårt att förklara eftersom en expansion på 0,4‰ borde ge vissa skador. Möjligen är betongens brottöjning högre i fruset stadium på grund av isens "armerande" effekt. Det är t.ex. välkänt att betongs hållfasthet ökar när den är frusen förutsatt att vattenhalten inte är så hög att betongen skadas vid frysningsen¹².



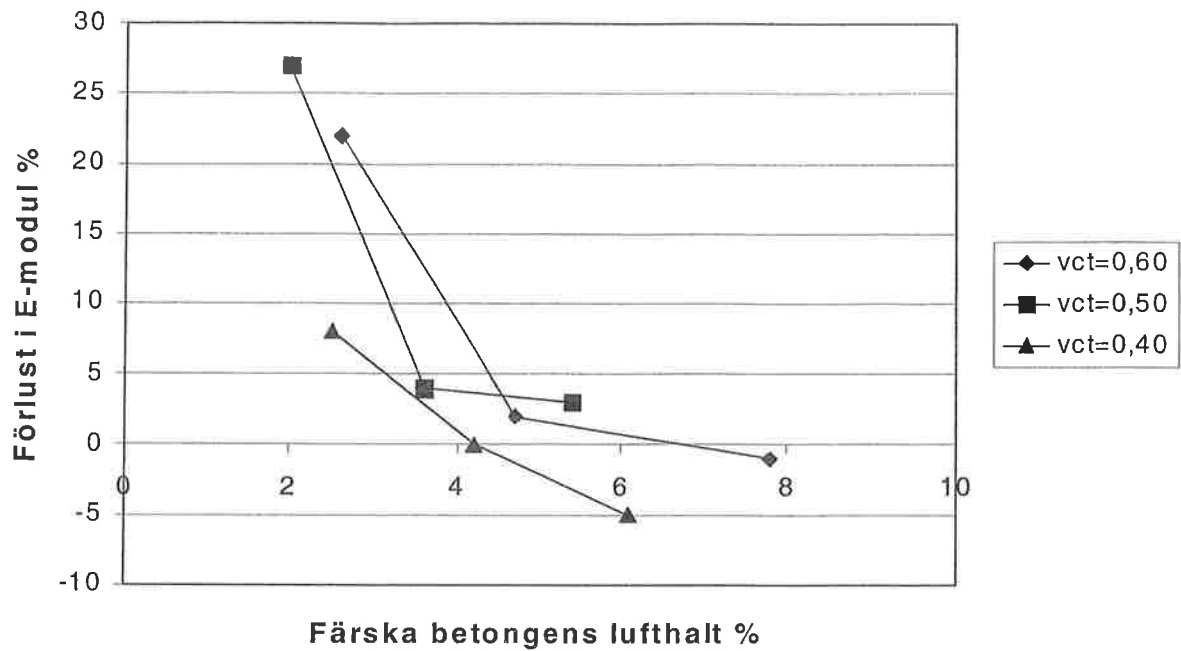
Figur VII: Permanent expansion efter upptining som funktion av färsk betongens lufthalt.



Figur VIII: Samband mellan expansion vid -50°C och permanent expansion efter upptining.

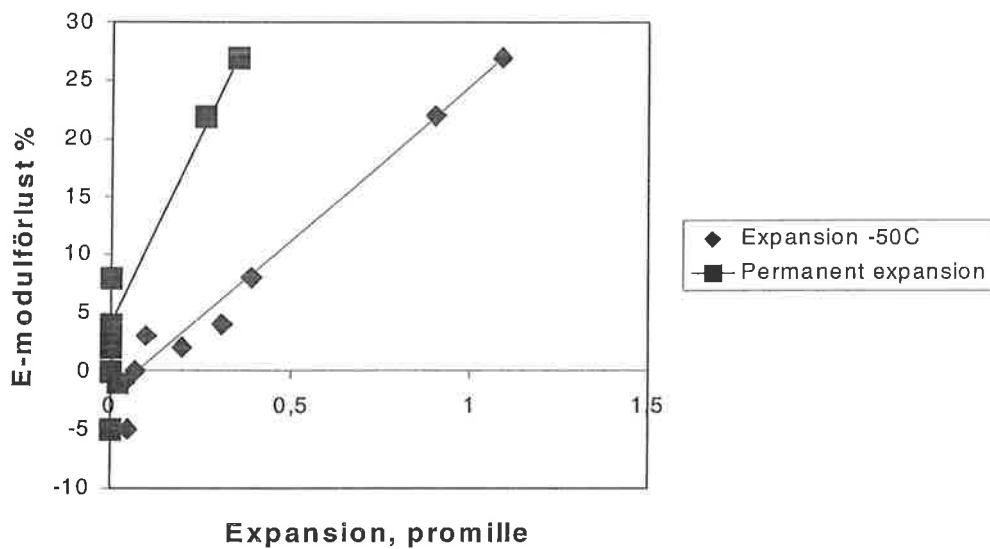
Inverkan av färsk betongens lufthalt på förlusten i E-modul visas i Figur IX. Även denna figur visar att lägre lufthalt kan accepteras i betong med lägre vct. En E-modulförlust av 5% torde kunna accepteras; se Figur X. Erforderlig lufthalt för att klara detta krav varierar mellan ca 3% för vct=0,40 och ca 4,5% för vct=0,60. Se även Tabell X.

¹²) En analys av inverkan av låga temperaturer på betongens egenskaper ges i: Bergström, S.G.: Influence of frost on the physical and mechanical properties of concrete. Cement och Betong Institutet, Rapport nr 3:76, Stockholm 1976.



Figur IX: Samband mellan färska betongens lufthalt och förlust i dynamisk E-modul.

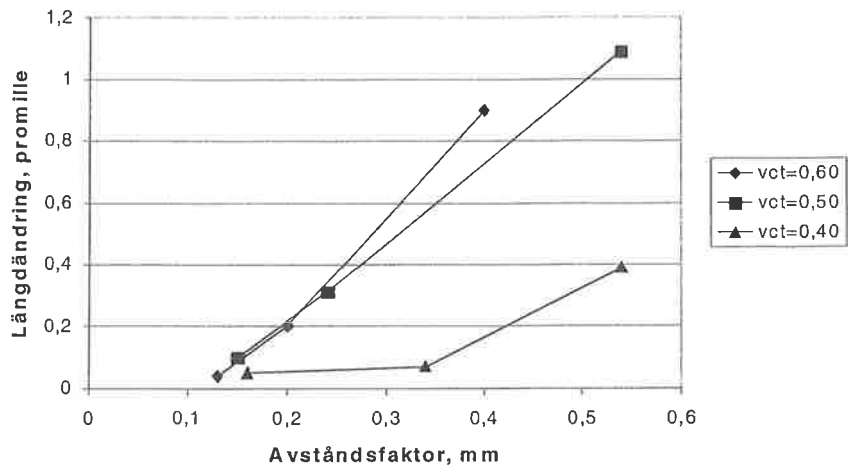
De båda metoderna att bestämma om skada inträffat, förlust i E-modul resp. expansion under och efter frysning, jämförs i Figur X. Som synes kan betongen ha avsevärd expansion under frysning utan att E-modulen påverkas, vilket styrker resultaten i Figur VIII. Däremot förefaller det som om en expansion efter upptining på 0,1‰ ungefär motsvarar E-modulförlusten 10%. Värdet 5% som används i Tabell X kan således vara något konservativt.



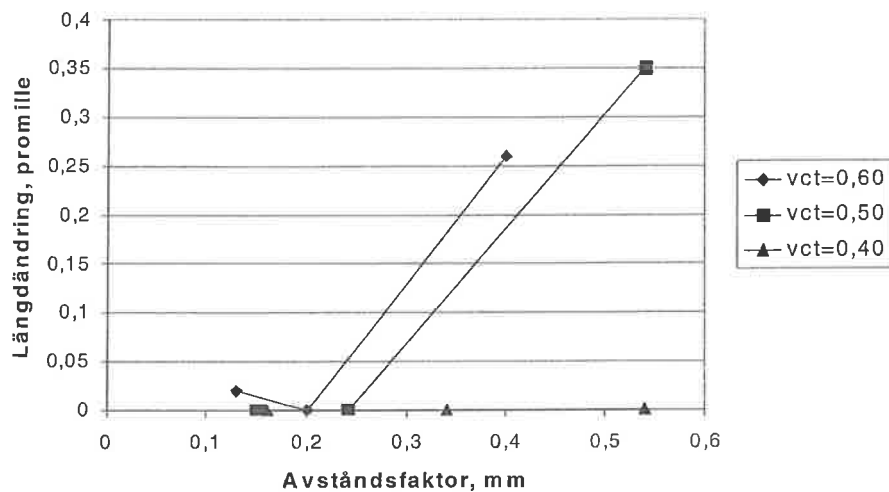
Figur X: samband mellan expansion och E-modulförlust.

5.2.2 Inverkan av avståndsfaktorn

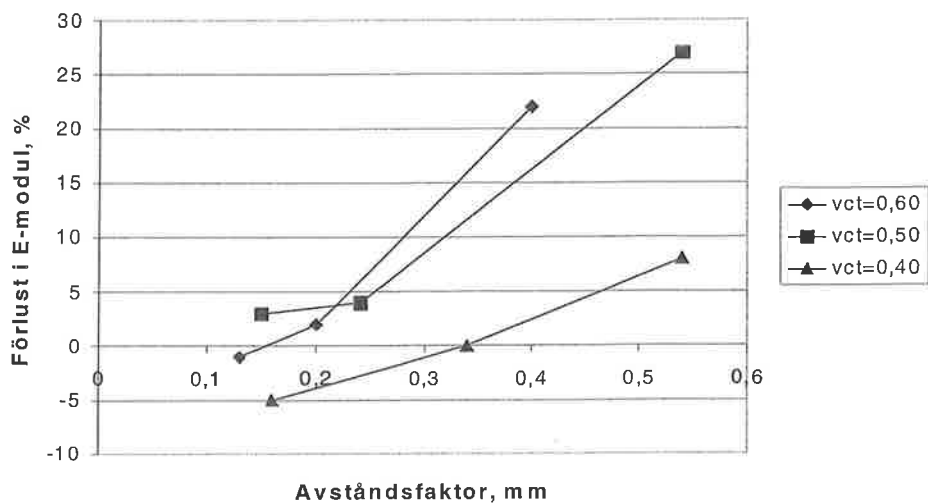
Ofta ökar en betongs frostbeständighet med minskande avståndsfaktor. Detta gäller även vid denna undersökning; se Figur XI-XIII, som visar samband mellan avståndsfaktor och olika skadeparametrar.



Figur XI: Expansion vid -50°C under nedfrysningsskedet som funktion av avståndsfaktorn.



Figur XII: Kvarstående expansion efter upptining som funktion av avståndsfaktorn.



Figur XIII: Förlust i dynamisk E-modul efter upptining som funktion av avståndsfaktorn.

Om man som villkor för frostsador väljer maximalt tillåten expansion 0,1‰ och maximalt tillåten E-modulförlust 5% fås de maximalt tillåtna avståndsfaktorer som anges i Tabell X.

Av tabellen framgår att kritisk avståndsfaktor är starkt beroende av vct; för vct=0,40 kan höga värden tolereras; >0,35 mm. För vct=0,60 får avståndsfaktorn inte överstiga ca 0,15 mm.

Det måste noteras att de avståndsfaktorer som beräknats och anges i figurerna baseras på *hela luftporsystemet*. De inkluderar alltså även de luftporer som är vattenfyllda. Enligt Tabell V är i flertalet betongtyper mer än 50% av luftporsystemet vattenfyllt. Man kan alltså starkt ifrågasätta om avståndsfaktorn definierad på detta sätt har någon som helst koppling till frostbeständighet. Det vore rimligare att i stället använd den *verkliga avståndsfaktorn*, dvs. det medelavstånd som finns mellan de luftporer som verkligen är luftfyllda och därmed kan tjäna som tryckutjämnare vid frysning¹³.

Tabell X: Lägsta tillåtna lufthalt och högsta tillåtna avståndsfaktor enligt olika kriterier.

Kriterium för största tillåtna skada		Lägsta lufthalt färsk betong	Lägsta lufthalt hårdnad betong	Högsta tillåtna avståndsfaktor
Max expansion vid -50°C: 0,1‰	vct=0,60	7 %	7 %	0,15 mm
	vct=0,50	5,5 %	4,5%	0,15 mm
	vct=0,40	4 %	4 %	0,35 mm
Max expansion efter upptining: 0,1‰	vct=0,60	4 %	Ungefär samma som för färsk betong	0,27 mm
	vct=0,50	3,5 %		0,39 mm
	vct=0,40	ca 2 %		>0,55 mm
Max förlust i E-modul 5%	vct=0,60	4,5 %	Ungefär samma som för färsk betong	0,22 mm
	vct=0,50	3,5 %		0,24 mm
	vct=0,40	3 %		0,47 mm

6. Slutsatser

Inom temperaturområdet -20°C till -50°C bildas stor mängd is såväl i normalbetong (vct=0.50 à 0.60) som i högvärdig betong (vct=0.40). Däremot tycks ingen ny is bildas om temperaturen sänks ytterligare till -190°C. Denna slutsats baseras emellertid på några få mätningar och bör därför undersökas ytterligare.

Trots den stora isbildningen i området -20°C till -50°C skadas inte betong trots att den lagrats lång tid i vatten (4 månader), förutsatt att lufthalten i den hårdnade betongen överstiger ca 4%. Visserligen vattenfylls upp till 50% av luftporerna under vattenlagringen, men resterande "effektiva" luftvolym (ca 2%) är tillräckligt stor för att betongen skall skyddas. Värdet 4% gäller för aktuell kombination av cement och tillsatsmedel. Andra materialkombinationer kan ge annat resultat¹⁴. Vid högre vct än 0,40 bör lufthalten av säkerhetsskäl ökas utöver 4% för att man med säkerhet skall undvika frostsador.

¹³) Begreppet avståndsfaktor och dennas betydelse för frostbeständighet och behov av luft i betongen behandlas utförligt i artikeln: Fagerlund, G.: The required air content of concrete. "Mass-Energy Transfer and Deterioration of Building Components". Conference at CSTB, Paris, 9-11 Jan. 1995. Building Reserach Institute. Ministry of Construction, Japan, 19. BRI Proceedings No 2, 1995.

¹⁴) Att inverkan av cementtyp och tillsatsmedelstyp kan ha avgörande betydelse för frostbeständigheten hos betong visas t.ex. i: Fagerlund, G.: Effect of air-entraining and other admixtures on the salt-scaling resistance of concrete. "Durability of Concrete. Aspects of Admixtures and Industrial By-Products". Proceedings of the International Seminar, Chalmers, April, 1986 (Edited by Lars-Olof Nilsson). Swedish Council for Building Research, Document D1:1988, Stockholm 1988.

Total mängd frysbart vatten vid -50°C är enligt Tabell VIII ca 60 à 120 liter per m^3 betong beroende på betongkvaliteten. Teoretiskt erfordras därför ca 0,6 à 1,1 % luftporer för att ta hand om den 9-procentiga expansionen av detta vatten när det övergår till is. Denna beräkning förutsätter att all vattenexpansion kan tas hand om lokalt där frysning sker. Detta är ett tveksamt antagande eftersom ofrysbart vatten i anslutning till den por där isbildning sker normalt måste pressas undan en viss sträcka innan det når ett luftfyllt utrymme. Därvid uppstår spänningar i betongen som kan vara tillräckligt stora för att förstöra betongen¹⁵. Följaktligen kan man förvänta att något mer än 0,6 à 1,1% ”effektiv” lufthalt erfordras.

Om luftporerna skulle fyllas med ännu mer vatten än det som tas upp under 4 månaders kontinuerlig vattenlagring är risken överhängande att betongen förstörs, såvida den inte har så hög initiell lufthalt att resterande effektiva lufthalt, trots lång vattenlagring, räcker för att ge skydd.

Vattenabsorptionen i betongen ökar med ökande exponeringstid för vatten. Dessutom ökar den med ökande tryck hos omgivande vatten. Detta innebär att en betong som *ständigt* eller intermittent under längre perioder utsätts för t.ex. grundvatten under övertryck kan förväntas ta upp stor mängd vatten i luftporsystemet. Man kan inte utesluta att absorptionen efter ett antal år har blivit så stor att frostsador kan uppstå. En frusen betong i hydraulisk kontakt med ofruset vatten kan dessutom ta upp ytterligare vatten genom en mekanism som är ekvivalent med tjälbildning i mark; iskroppar inne i betongen drar till sig ofruset vatten utifrån varvid iskropparna sväller och spränger betongen¹⁶.

Den genomförda undersökningen visar alltså att betong med lufthalt hos hårdnad betong av lägst ca 4% inte torde skadas av frystemperaturer ner till ca -50°C eller lägre, förutsatt att betongens vattenhalt inte överstiger den som nås efter ca 4 månaders kontinuerlig vattenlagring och vct understiger ca 0,50. En ytterligare förutsättning är att luftporsystemet har hög kvalitet och inte utbildar ett mer eller mindre kontinuerligt kanalsystem. Vid ännu långvarigare vattenabsorption erfordras högre lufthalt. Kontinuerliga luftporsystem torde aldrig kunna ge hög frostbeständighet under fuktiga förhållanden eftersom det kan förväntas bli vattenfyllt.

För att kontrollera om en betong kan förväntas vara frostbeständig vid låg temperatur kan man genomföra expansionsmätningar av den typ som genomförts i denna undersökning. Före provning bör provkropparna lagras minst 4 månader i vatten. En lägsta frystemperatur av -30°C torde vara tillräcklig eftersom undersökningen visat att inget prov som varit beständigt vid -30°C har fått skador när temperaturen sänkts ytterligare till -50°C eller lägre.

Betong som kan komma att utsättas för ständig exponering för vatten, eller som av andra skäl, t.ex. högt vattentryck hos omgivande vatten, kan nå högre fuktnivå än vad som fås genom 4 månaders vattenlagring. Risken för skador ökar därför kraftigt. Detsamma gäller betong som innehåller porös ballast eller som innehåller defekter, t.ex. sprickor.

¹⁵) Mekanismen bakom denna typ av frostnedbrytning, ”den hydrauliska tryckteorin”, har utvecklats i detalj i Powers, T.C.: The Air Requirement of Frost Resistant Concrete. Proceedings, Highway Research Board, No29 1949.

¹⁶) Denna mekanism beskrivs i rapporten refererad i fotnot 3.

7. Fortsatta studier

Det vore önskvärt att genomföra ett antal kompletterande undersökningar för att få klarhet i hur andra sätt för fuktabsorption än den som använts här, 4 månaders vattenabsorption, påverkar beständigheten hos betong vid låg temperatur. Samtidigt vore det önskvärt att genomföra ytterligare undersökningar till temperaturer av storleksordningen -100 à -150°C.

Tänkbara vattenabsorptionsmetoder är; (1) inpressning av vatten under övertryck, (2) vattenlagring efter vakuumbehandling till varierande resttryck, (3) fuktdiffusion orsakad av "tjälskjutningsmekanismen" (iskroppar i betongen drar till sig ofruset vatten från omgivningen). Av dessa metoder är vakuumabsorptionen enklast att genomföra. Genom att variera resttrycket kan man simulera olika fuktförhållanden.

HUVUDRAPPORT

Main Report

Björn Johannesson

Huvudrapport - Innehåll	Sid
Main Report – contents	Page
1. Introduction	5
2. Concrete recipes and preparation of samples	6
3. Calorimeter investigations and evaluation of frozen/melted water	7
4. Test method for elastic modulus	9
5. Measurement of air pore system of hardened concrete	10
6. Measurement of length change during freezing and thawing	14
7. Results	17
7.1 Concrete 602n (w/c 0.60. 2.6% air)	17
7.2 Concrete 604n (w/c 0.60. 4,7% air)	24
7.3 Concrete 606n (w/c 0.60. 7.8% air)	31
7.4 Concrete 502n (w/c 0.50. 2.0% air)	38
7.5 Concrete 504n (w/c 0.50. 3.6% air)	45
7.6 Concrete 506n (w/c 0.50. 5,4% air)	52
7.7 Concrete 402n (w/c 0.40. 2.5% air)	59
7.8 Concrete 404n (w/c 0.40. 4.2% air)	66
7.9 Concrete 406n (w/c 0.40. 6.1% air)	73
References	80
Appendix: Density, Porosity, Air content, E-modulus	81

1. Introduction

Three different concrete qualities has been tested with regard to frost attack. Each concrete quality has been produced with three nominal contents of air, 2, 4 and 6%. The tests consisted of (i) calorimetric measurements during freezing and thawing, (ii) length changes during freezing and thawing (separate measurements), (iii) loss in elastic modulus caused by freezing and thawing, (iv) porosity measurements, air content and slump measurements on fresh concrete, and image analysis on the geometry of air bubbles and air content on well hydrated samples.

The main purpose of the investigation was to measure important properties related to frost damage in concrete at low or extremely low temperatures. A main result obtained is that no ice formation occur in concrete below about 50 degree Celsius. Further is the importance of air content observed, i.e. a high air content (above about 4% of total volume) is required to minimize the damage caused by ice formation in the pore system. No specific relation regarding the mean spacing between air bubbles in concrete and damage could be observed with the adopted test methods.

2. Concrete recipes and preparation of samples

The nine recipes of the different concretes used in this investigation is shown in Tables below. The samples was produced in 120 liters batches in the laboratory. Two different granite aggregates where used (0-3 mm and 4-8 mm). A part of the aggregate used was dried in an oven the day before the manufacturing of the concrete samples in order to adjust the recipes for water present in aggregate. The two aggregate types used were mixed with cement (sulfate resistant Portland cement SRPC) before adding water. In cases where the nominal air content was set to 4 or 6% an air-entraining agent was used. The water content in the agent was compensated for in order to get the correct target water to cement ratio. The fresh concrete was placed in two moulds with the size 0.2 x 0.5 x 0.5m and in cubic moulds with sides with the dimension 0.1m. The moulds where vibrated a few seconds before cover them with plastic to prevent evaporation. 5 liters of the fresh concrete where used to measure the density and the air content in mix.

After one day of hydration the concrete was sawn into small cylinders with diameter 1.4cm and a length of 6 cm suited for measurements in the scanning calorimeter and into blocks with size 2 x 2 x 16cm suited for length change measurements during freezing and thawing. Plates with the dimensions 10 x 10 x 5cm was sawn out from the blocks, which are suited for evaluation of air content and spacing between air bubbles in the material.

3. Calorimeter investigations and evaluation of frozen/melted water

Micro-concrete cylinders with diameter 1.4 cm and a length of 6 cm were used in the calorimetric measurements. A Calvet-type scanning calorimeter operating between +20 and -130°C (produced by Setaram, France) was used. The normal cycle adopted in this investigation was, +20 to -80°C and -80 to +20°C with a freezing and thawing rate of 0.09°C per minute. The cooling system consist of liquid nitrogen which flows through the outer shells of the calorimeter vessel. The outer part of the calorimeter consist of wall construction which is evacuated to vacuum to prevent heat exchange with the environment. The reference and sample containers are located at top of the calorimeter (e.g. see Figure). These containers are adjusted to a state of vacuum and then filled with dry nitrogen gas at atmospheric pressure before the desired programmed temperature cycle are runned. The instrument are carefully calibrated for this specific condition in the chambers.

The size of samples are chosen so as to fit the sample container as good as possible. The gap between sample and sample wall is approximately 0.5 mm. This small gap was shown to delay the heating and cooling very little by evaluating data from different measurements. However, it is very difficult to prevent water being evaporated or expelled (due to pressures caused by the formed ice) from the sample. This phenomena can contribute to a small amount of water being adsorbed on the inner sides of the chamber walls, which will affect the heat response in a unwanted way. It has been suggested that samples should be wrapped up with, for example, aluminium foil, but evaporation and expelled water will also in this case be adsorbed on the foil an contribute to the same kind of error. A totally dry concrete sample (with length of 6 cm and diameter 1.4 cm) are placed in the reference vessel. The same reference is used for all measurements in this investigation. The small difference between the dry weight of reference sample and the current test samples are compensated for in an explicit manner, which is due to the structure of the evaluation method adopted. The duration of a test cycle is approximately two days.

While in use the calorimeter records the calibrated heat supplied or released from the specimen, i.e. the instrument measures the difference of response of reference and the sample vessel. At the same time the heat response is measured at each time level the corresponding actual temperature in sample chamber is recorded.

The sample are weighted before and after a measurement in the calorimeter in order to check the amount of water being expelled from sample. Typically the loss in water of sample is 0.08 weight percent of total amount of water.

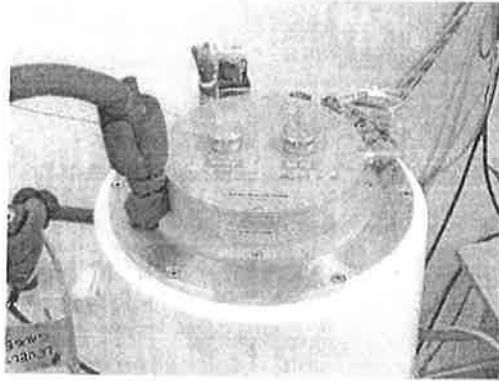


Figure 1: *Top of the calorimetric bottle. The nitrogen is supplied with the tube seen on the left-hand side of the figure.*

The results are evaluated in the sense that the integral values of the heat response from the calorimeter is calculated. This function is used in a stringent way to account for changes in the capacitance in the sample relative to the reference due to different relations between concentration of ice and pore-water in specimen during the run of experiment. A base line is obtained by making approximations of the integrated heat of water and ice separately. Weighted values between these lines are calculated and its magnitude are dependent on how much ice which has been formed at different temperature. The method further utilizes the fact that the total heat must be zero after a complete cycle. Small heat losses or effects caused by the reference sample are compensated for in a direct manner. The integrated heat response for all samples tested are shown in appendix. In these figures the method of evaluation of the amount of ice formed is also shown by dashed lines illustrating the base lines on which the method is based on.

4. Test method for elastic modulus

Concrete samples with the dimensions 2 x 2 x 16cm was tested for loss in sonic elastic-modulus due to a freeze - thaw cycle. The instrument (Grindosonic, see Figure) measures the speed of sound in sample using a pickup and a receiver. The speed of sound of in the sample is very much determined by the presence of micro-cracks. The non-normalized value of the elastic-modulus in an elastic material is approximately proportional to the square of the speed of the sound in the same material, it is therefore ideally suited for determination of the degree of damage of specimens in a non-destructive manner.

The sample to be tested was placed on a soft plastic plate (see Figure) and the pickup was placed at the center of the sample by hand. A small hammer (see Figure) was used to initiate a sonic vibration at the end of the sample suited for the instrument.

The samples was tested with the instrument before and after being subjected to a freeze-thaw cycle from 20 to -55°C and back to 20°C with a cooling and heating rate of 0.09°C per minute. A significant difference in the speed of sound was observed in the samples being damaged due to ice formation in the pore system and samples not being damaged. It is approximated that the instrument can be used to define several different degrees of damage, a division into about 20 different degrees of damage seems to be the order of accuracy of the instrument in use.

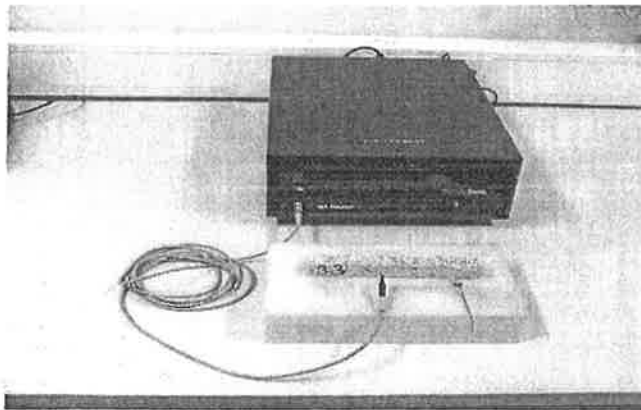


Figure 2: *Sonic measurements of the concrete samples. The concrete sample is placed on a soft plate. The instrument measures the vibration frequency when tilted with a small hammer.*

Results of the ultrasonic measurements are shown in appendix.

5. Measurement of air pore system of hardened concrete

Concrete samples with the dimensions 10 x 10 x 5cm was tested for air content and spacing between air bubbles using an imagine technique.

The sample surfaces (the 10 x 10cm side) was grinded in a way that resulted in that flat surface was obtained. Small cavities or lines on the surface introduced by the grinding procedure was avoided as much as possible since it affects the evaluation of the adopted method. The wet grinded samples was then supplied with a heated sink-paste over the surface and smoothly smeared on the surface using a plate. The paste fills the natural present air-bubbles and cavities present on the surface and becomes visible due to its sharp white color.



Figure 3: *Microscopic measurements with the LABEYE equipment. Several pictures is analysed for each specimen to obtain the size of circles (bubbles) which are registrated in different class intervall by the computer.*

The measured diameters on the plane of polish are divided in different class intervals, i.e., $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$, where n denotes the number of class interval used and noting that each radii is the maximum value in the interval. If $P_{i,j}$ is the probability of a test plane intersecting a sphere of diameter j to yield sections of diameter i , then

$$P_{i,j} = \frac{1}{r_{j,\max}} \left[\sqrt{(r_{j,\max})^2 - (r_{i-1})^2} - \sqrt{(r_{j,\max})^2 - (r_i)^2} \right] \quad (1)$$

where $r_{j,\max}$ corresponds to the maximum radius of the sphere of each class interval, i.e., for example, when considering the fifth class interval $r_{5,\max} = r_5$.

The probability $P_{i,j}$ can equally be expressed as

$$P_{i,j} = \frac{h}{r_{j,\max}} = \frac{h_{i-1} - h_i}{r_{j,\max}} \quad (2)$$

where h is a height interval in which a plane is cut which means that it is assumed that all particles in each class interval has the same size. In other words, $P_{i,j}$ expresses the probability of hitting an air void sphere with the 'known' radii belonging to class j so that the measured cut sphere yields a radii belonging to the interval belonging to class j .

The total number of void area per unit total area measured by the plane of polish belonging to class i is denoted $(N_A)_i$, regardless of its origin. The corresponding calculated total number of air void volume per unit total volume, with its origin from the area class with radii such that it is belonging to i , is denoted $(N_V)_j$. By denoting the measured cut sphere diameter D_j , the relation between $(N_A)_i$ and $(N_V)_j$ can be expressed as

$$(N_A)_i = P_{i,j} D_j (N_V)_j \quad (3)$$

The greatest value of D_j , i.e. D_{\max} can be seen as the confidence interval and all other values of D_j is parts of the total confidence interval. Therefore, D_j should be interpreted as the probability of hitting different sphere classes in the plane of polish method.

In order to simplify the method an example will be presented. Consider a small problem in which only five class interval is studied. The greatest measured cut radii is denoted r . The classes is divided to five equally sized interval, i.e.

$$\frac{1}{5}r, \quad \frac{2}{5}r, \quad \frac{3}{5}r, \quad \frac{4}{5}r \quad \text{and} \quad r \quad (4)$$

or in simpler notation

$$r_1, \quad r_2, \quad r_3, \quad r_4, \quad \text{and} \quad r_5 \quad (5)$$

The measured total number of sections of a given size per unit area, regardless of origin, is

$$(N_A)_1, \quad (N_A)_2, \quad (N_A)_3, \quad (N_A)_4 \quad \text{and} \quad (N_A)_5 \quad (6)$$

where the section in each class vary from

$$0 \text{ to } r_1, \quad r_1 \text{ to } r_2, \quad r_2 \text{ to } r_3, \quad r_3 \text{ to } r_4, \quad \text{and} \quad r_4 \text{ to } r_5 \quad (7)$$

The number of air void volume per total volume having different radii are the properties to be calculated and are denoted by

$$(N_V)_1, \quad (N_V)_2, \quad (N_V)_3, \quad (N_V)_4 \quad \text{and} \quad (N_V)_5 \quad (8)$$

Following the expression (2) the probabilities for hitting the different spheres in a certain cut giving a visible plan radii, one obtain

$$\begin{aligned}
 P_{1,1} &= 1 \\
 P_{1,2} &= 0.1340, \quad P_{2,2} = 0.8660 \\
 P_{1,3} &= 0.0572, \quad P_{2,3} = 0.1975, \quad P_{3,3} = 0.7454 \\
 P_{1,4} &= 0.0317, \quad P_{2,4} = 0.1022, \quad P_{3,4} = 0.2046, \quad P_{4,4} = 0.6614 \\
 P_{1,5} &= 0.0200, \quad P_{2,5} = 0.0633, \quad P_{3,5} = 0.1165, \quad P_{4,5} = 0.2000, \quad P_{5,5} = 0.6000
 \end{aligned}$$

It should be noted that the sum of the rows in the above list are equal to unity, which expresses the fact the sum of probabilities cutting a certain sphere in different ways is always equal to 1. For example, the smallest interval, i.e. the class $j = 1$, can only be a sphere cut in one way only in the plane of polish. On the other hand class $j = 3$ can be cut in three different ways, i.e. it can be registered by cuts giving three different radii-intervals, which sum of probabilities is equal to unity.

Hence, the relation between the measured values of $(N_A)_i$, $i = 1, \dots, 5$ and the unknowns $(N_V)_i$, $i = 1, \dots, 5$, is

$$\begin{bmatrix} (N_A)_5 \\ (N_A)_4 \\ (N_A)_3 \\ (N_A)_2 \\ (N_A)_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_{5,5}D_5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ P_{4,5}D_5 & P_{4,4}D_4 & 0 & 0 & 0 \\ P_{3,5}D_5 & P_{3,4}D_4 & P_{3,3}D_3 & 0 & 0 \\ P_{2,5}D_5 & P_{2,4}D_4 & P_{2,3}D_3 & P_{2,2}D_2 & 0 \\ P_{1,5}D_5 & P_{1,4}D_4 & P_{1,3}D_3 & P_{1,2}D_2 & P_{1,1}D_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (N_V)_5 \\ (N_V)_4 \\ (N_V)_3 \\ (N_V)_2 \\ (N_V)_1 \end{bmatrix}$$

The inverse to this expression, for $r = 1$, is

$$\begin{bmatrix} (N_V)_5 \\ (N_V)_4 \\ (N_V)_3 \\ (N_V)_2 \\ (N_V)_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.8333 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0.3150 & 0.9450 & 0 & 0 & 0 \\ -0.1018 & -0.3458 & 1.1180 & 0 & 0 \\ -0.0431 & -0.1047 & -0.3824 & 1.4434 & 0 \\ -0.0144 & -0.0325 & -0.0893 & -0.3868 & 2.5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (N_A)_5 \\ (N_A)_4 \\ (N_A)_3 \\ (N_A)_2 \\ (N_A)_1 \end{bmatrix}$$

For example, $(N_V)_3 = 1.1180(N_A)_3 - 0.3458(N_A)_4 - 0.1018(N_A)_5$.

The inverse can also be expressed as

$$\begin{bmatrix} (N_V)_5 \\ (N_V)_4 \\ (N_V)_3 \\ (N_V)_2 \\ (N_V)_1 \end{bmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{bmatrix} 0.3333 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0.1260 & 0.3780 & 0 & 0 & 0 \\ -0.0407 & -0.1383 & 0.4472 & 0 & 0 \\ -0.0172 & -0.0419 & -0.1530 & 0.5774 & 0 \\ -0.0057 & -0.0130 & -0.0357 & -0.1547 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (N_A)_5 \\ (N_A)_4 \\ (N_A)_3 \\ (N_A)_2 \\ (N_A)_1 \end{bmatrix}$$

where Δ is the constant interval diameters of classes, i.e. in this example $\Delta = 2/5$, see (2). For example, $(N_V)_3 = 5/2 [0.4472(N_A)_3 - 0.1383(N_A)_4 - 0.0407(N_A)_5]$. The values of the inverse matrix above for different number of intervals can be found in tabulated form in Underwood, for a maximum of 15 classes. With today use of computers these results need, however, only to be used for checking the correctness of computer calculations.

It should be observed that the general expression valid is

$$\begin{bmatrix} (N_A)_5 \\ (N_A)_4 \\ (N_A)_3 \\ (N_A)_2 \\ (N_A)_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_{n,n}D_n & 0 & \dots & 0 \\ P_{n-1,n}D_n & P_{n-1,n-1}D_{n-1} & \dots & 0 \\ P_{n-2,n}D_n & P_{n-2,n-1}D_{n-1} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & 0 \\ P_{1,n}D_n & P_{1,n-1}D_{n-1} & \dots & P_{1,1}D_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (N_V)_5 \\ (N_V)_4 \\ (N_V)_3 \\ (N_V)_2 \\ (N_V)_1 \end{bmatrix}$$

It should be observed that the model does only include the existence of perfectly spherical air bubbles and that any deviation from this will affect the results. Another important topic is that it is directly concluded that the model can give negative numerical values of the air content for different pore sizes, e.g. see above. Suggestions on how to treat this problem has been studied by, for example, Vesikari.

the important benefit of the model is mainly the possibility to predict the air bubble size distribution. Such results is shown in the appendix of this work.

6. Measurement of length change during freezing and thawing

4 month water stored concrete specimens with the dimension 2x2x16 cm were tested for length change during freezing and thawing using the device shown in Figure below. Before testing the samples was supplied with a small metal cone glued on top and bottom of specimen. This cone is constructed to perfectly join the gauge on the sample holder which can contain maximum six specimens. This construction is used to avoid slipping and formation of small ice crystals on the suspensions. Before mounting the samples on the holder they are wrapped in plastic to prevent evaporation from samples and supplied with a thermo-element which records the temperature on the specimen surface independently on all six samples. The current length of specimens are recorded by LVDT-instruments which are connected to a computer. The specimen holder consists of an invar construction which minimizes changes in the dimension of the holder at different temperatures.

The sample holder are placed in a large refrigerator which automatically runs a desired temperature cycle. In this case it was of interest to make this cycle similar to the one used in the calorimetric measurements. The LVDT-instruments, however, has the limitation of being operating correct only down to about -55°C . Therefore, the cycle in use was 20 to -55°C and back to 20°C with a cooling and heating rate of 0.09°C per minute.

The specimen were weighted before and after test in order to check the loss of water from sample during the test. Typically the loss was 0.6% of total weight of water.

Results of the measurements is in accordance with the ultrasonic measurements. That is a large remaining deformation was measured in the dilatometer in the freeze box when samples also had a high loss in E-modulus detected by the ultrasonic measurements. Furthermore, the deformation during freezing and thawing is in accordance with the evaluated ice contents from the calorimetric measurements, i.e. when the ice content decreases according to the calorimeter the length decreases in a similar fashion.

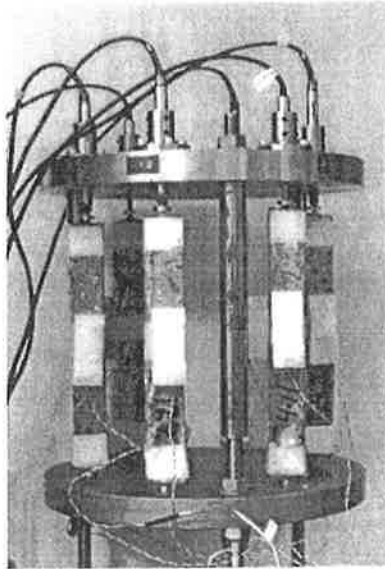


Figure 4: *Sample holder for the freeze-thaw test in which the length change is registered. Two samples of each concrete quality are tested in order to get an estimate of the performance of the experiment.*

7. Results

7.1 Concrete 602n (w/c 0.60, 2.6% air)

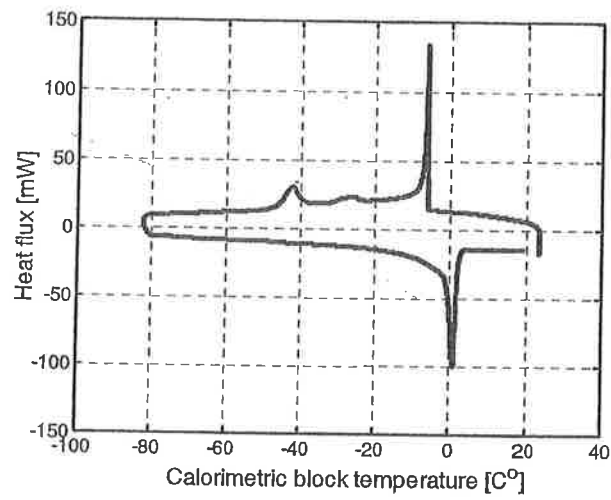
The (SRPC) concrete with composition according to Table 1. were tested with the calorimetric device and length change device during freezing and thawing. The evaluation of the calorimetric measurement is described in Section 3.2. Note that the temperature dependence on the fusion of ice is included in this model. Water to cement ratio 0.60, no air-entraining agent is used, air content 0.026 measured on fresh concrete. Samples being stored in water about four months before testing.

The calorimetric and length change measurements were performed from 20°C to about -80°C and back to 20°C with a rate at about 0.1°C per minute. The effect of cooling and heating rate on the test results are not studied in this investigation. The slow rate used in this work can, however be assumed to be a quasi-static condition, which means that slower or slightly higher rates would give the same results.

The initiation of ice growth can sometimes differ some few degrees between the length change and calorimetric measurements. Test, performed in other investigations, however, shows that initiations occur at the same temperature when measurements of length change and heat flow are measured with one instrument on one single sample.

Table 1: Mix proportion of concrete with water to cement ratio 0.60, air content 2,6%.

Mc 602	Actual weight (kg)
Cement (SRPC)	38.5
Aggregate 0-3 mm	98.51
Aggregate 4-8 mm	98.67
Water	23.26
Air-entraining agent	



Measured heat flux for concrete 602n. Moisture content 1.567 g.

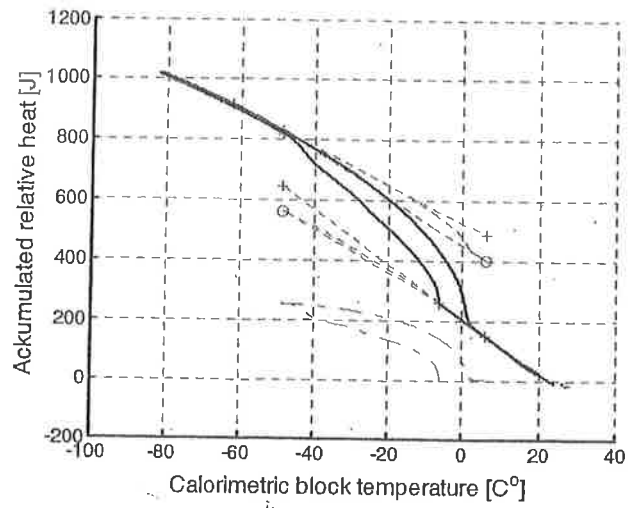


Figure 5: Integrated heat flow from specimen 602n. Dashed lines show base line correction caused by temperature dependence of heat of fusion and heat capacitance of ice and water.

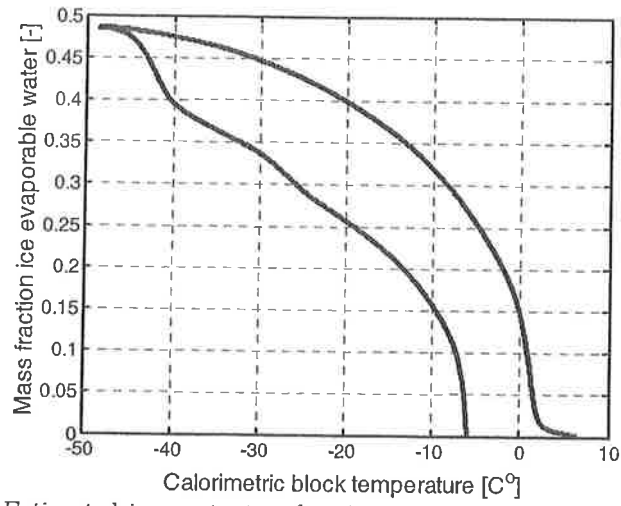


Figure 6: *Estimated ice content at freezing and thawing for sample Mc 602n. The effect of temperature dependence of the heat of fusion is embedded in the estimation.*

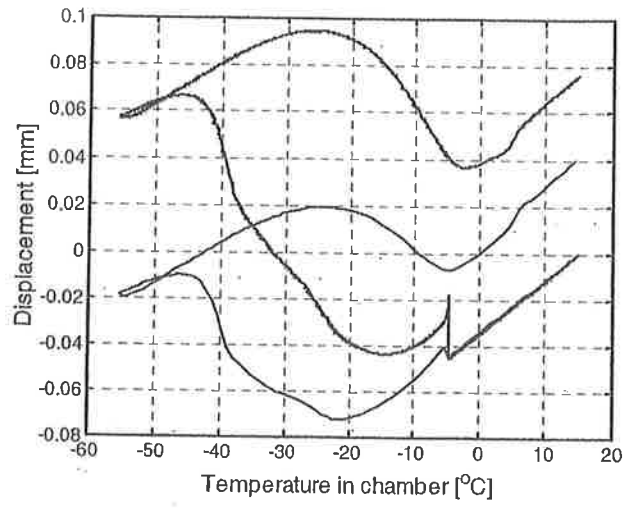


Figure 7: Length change of concrete 602n during freeze-thaw (two tests).
E-modulus ratio after and before freeze-thaw, 0.78.

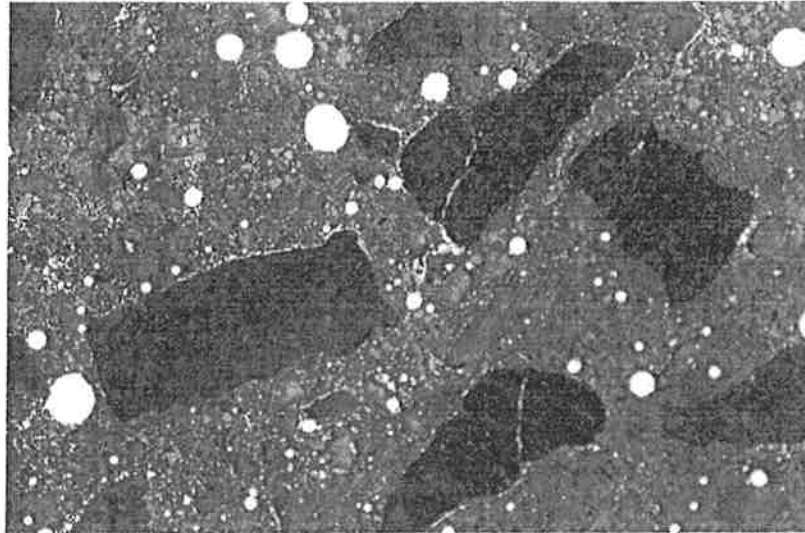


Figure 8: *Picture from LABEYE, original size 100x100mm. Mc 602n, measured aircontent on fresh concret 0.026, and 0.032 on mature concrete (LABEYE). The plane of polish is obtained by carefully cut and polish a plane surface and putting hot silicon paste on to surface to make air bubbles visible in microscope.*

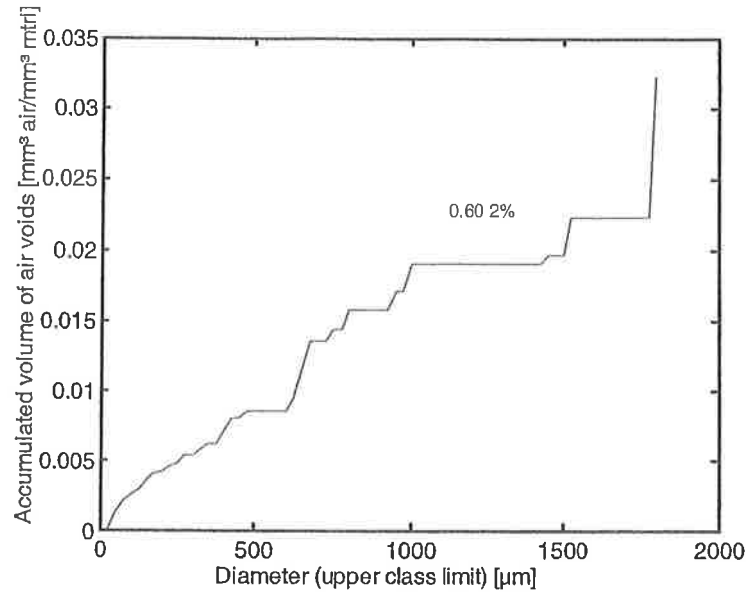


Figure 9: *Mc602n* Accumulated volume of air voids as a function of pore size. Analyze performed using quantitative stereology method, see Section 3.4. The total accumulated air bubble content represent the air content as measured by the method.

7.2 Concrete 604n (w/c 0.60, 4.7% air)

The (SRPC) concrete with composition according to Table 2, were tested with the calorimetric device and length change device during freezing and thawing. The evaluation of the calorimetric measurement is described in Section 3.2. Note that the temperature dependence on the fusion of ice is included in this model. Water to cement ratio 0.60, air-entraining agent is used, air content 0.047 measured on fresh concrete. Samples being stored in water about four months before testing.

The calorimetric and length change measurements were performed from 20°C to about -80°C and back to 20°C with a rate at about 0.1°C per minute. The effect of cooling and heating rate on the test results are not studied in this investigation. The slow rate used in this work can, however be assumed to be a quasi-static condition, which means that slower or slightly higher rates would give the same results.

The initiation of ice growth can sometimes differ some few degrees between the length change and calorimetric measurements. Test, performed in other investigations, however, shows that initiations occur at the same temperature when measurements of length change and heat flow are measured with one instrument on one single sample.

Table 2: Mix proportion of concrete with water to cement ratio 0.60, air content 4,7%.

Mc 604	Actual weight (kg)
Cement (SRPC)	38.5
Aggregate 0-3 mm	92.66
Aggregate 4-8 mm	93.28
Water	23.05
Air-entraining agent	0.044

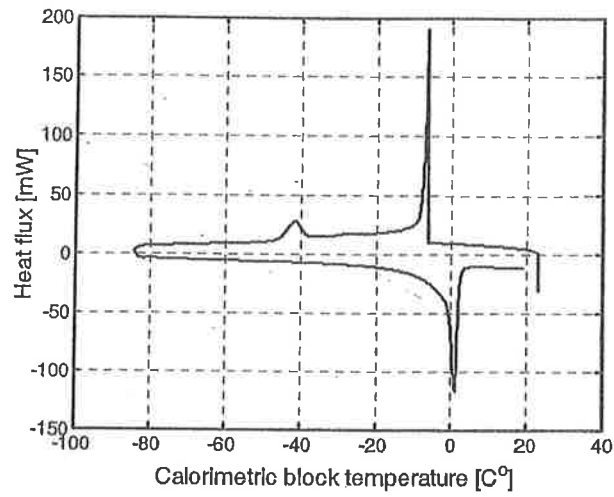


Figure 10: Measured heat flux for concrete 604n. Moisture content 1.672 g.

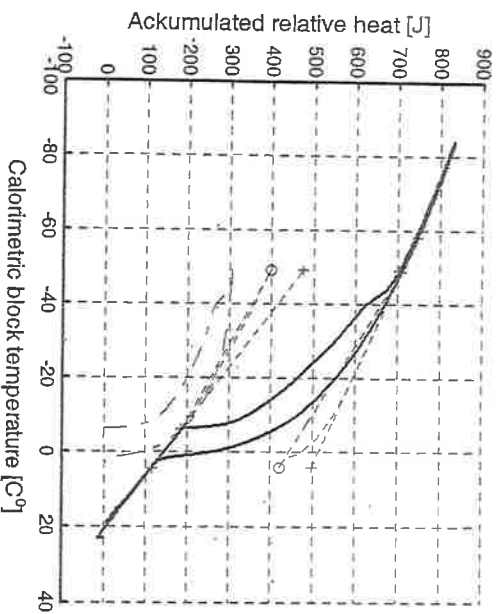


Figure 11: Integrated heat flow from specimen 604n. Dashed lines show base line correction caused by temperature dependence of heat of fusion and heat capacitance of ice and water.

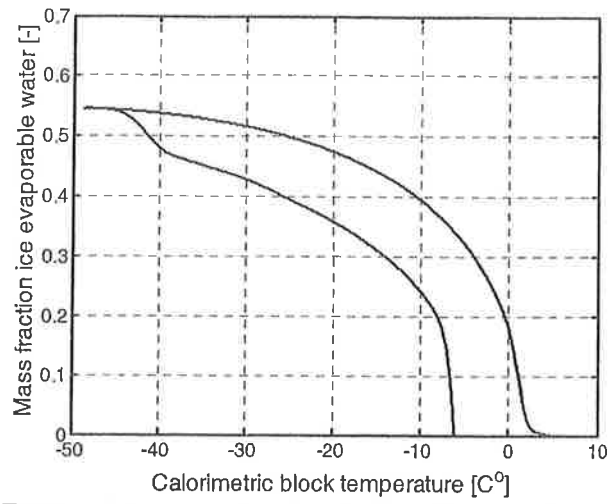


Figure 12: *Estimated ice content at freezing and thawing for sample Mc 604n. The effect of temperature dependence of the heat of fusion is embedded in the estimation.*

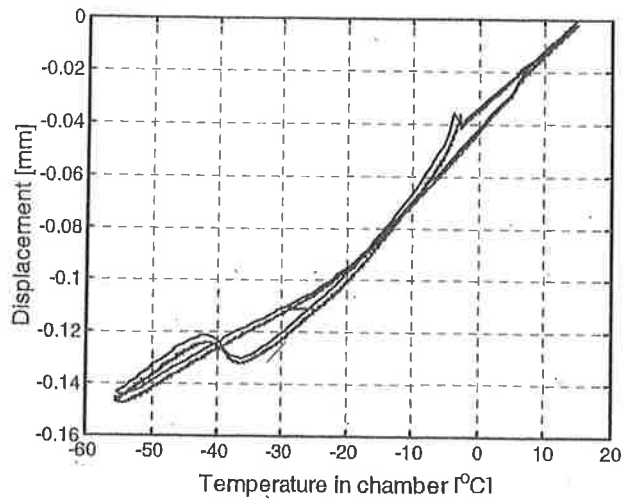


Figure 13: Length change of concrete 604n during freeze-thaw (two tests).
E-modulus ratio after and before freeze-thaw, 0.98.

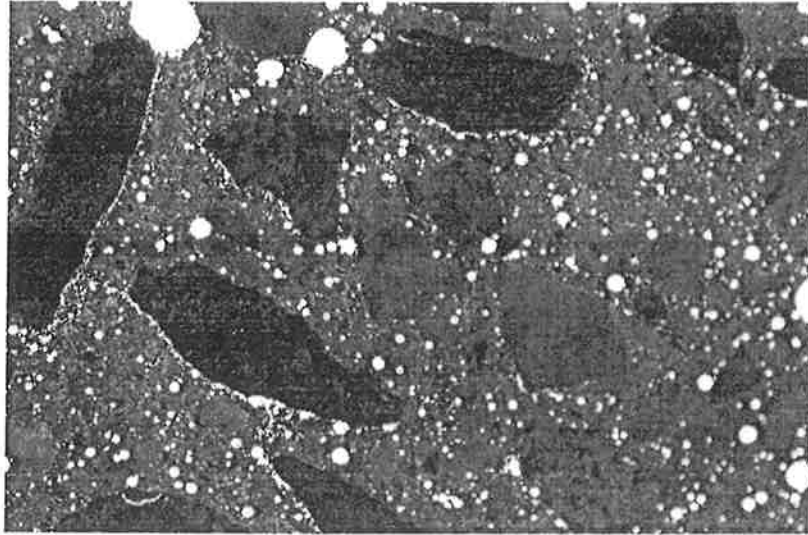


Figure 14: *Picture from LABEYE, original size 24x16mm. Mc 604, measured aircontent on fresh concret 0.047, and 0.046 on mature concrete (LABEYE). The plane of polish is obtained by carefully cut and polish a plane surface and putting hot silicon paste on to surface to make air bubbles visible in microscope.*

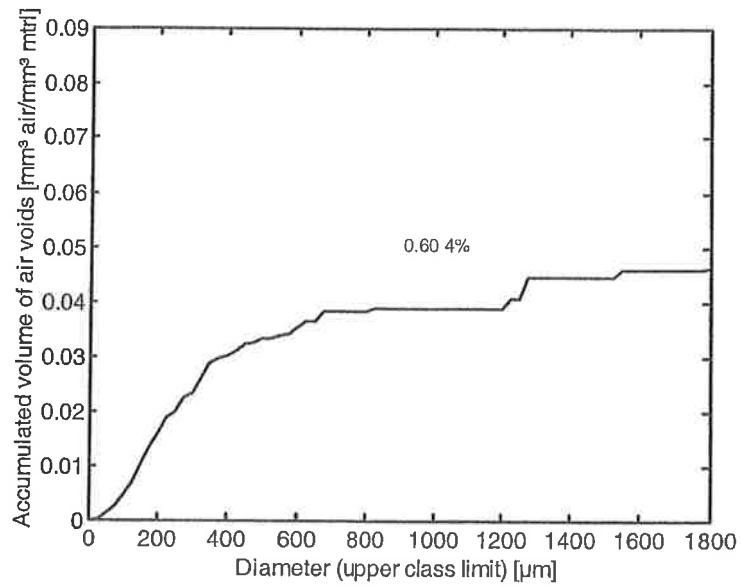


Figure 15: *Mc604n* Accumulated volume of air voids as a function of pore size. Analyze performed using quantitative stereology method, see Section 3.4. The total accumulated air bubble content represent the air content as measured by the method.

7.3 Concrete 606n (w/c 0.60. 7.8% air)

The (SRPC) concrete with composition according to Table 3. were tested with the calorimetric device and length change device during freezing and thawing. The evaluation of the calorimetric measurement is described in Section 3.2. Note that the temperature dependence on the fusion of ice is included in this model. Water to cement ratio 0.60, air-entraining agent is used, air content 0.078 measured on fresh concrete. Samples being stored in water about four months before testing.

The calorimetric and length change measurements were performed from 20°C to about -80°C and back to 20°C with a rate at about 0.1°C per minute. The effect of cooling and heating rate on the test results are not studied in this investigation. The slow rate used in this work can, however be assumed to be a quasi-static condition, which means that slower or slightly higher rates would give the same results.

The initiation of ice growth can sometimes differ some few degrees between the length change and calorimetric measurements. Test, performed in other investigations, however, shows that initiations occur at the same temperature when measurements of length change and heat flow are measured with one instrument on one single sample.

Table 3: Mix proportion of concrete with water to cement ratio 0.60, air content 7,8%.

Mc 606	Actual weight (kg)
Cement (SRPC)	38.5
Aggregate 0-3 mm	88.98
Aggregate 4-8 mm	93.28
Water	23.14
Air-entraining agent	0.165

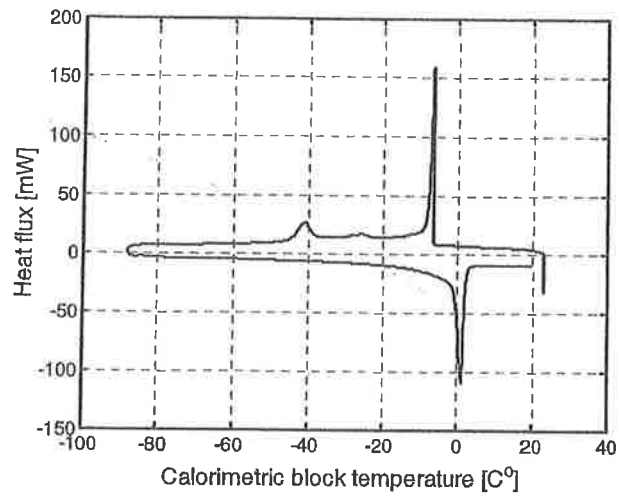


Figure 16: Measured heat flux for concrete 606n. Moisture content 1.480 g.

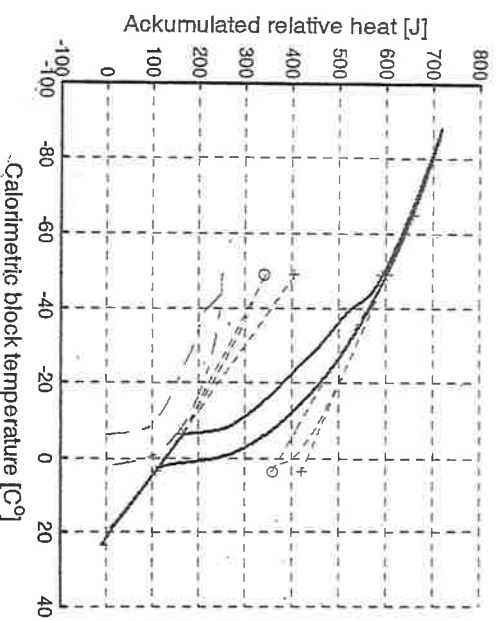


Figure 17: Integrated heat flow from specimen 606n. Dashed lines show base line correction caused by temperature dependence of heat of fusion and heat capacitance of ice and water.

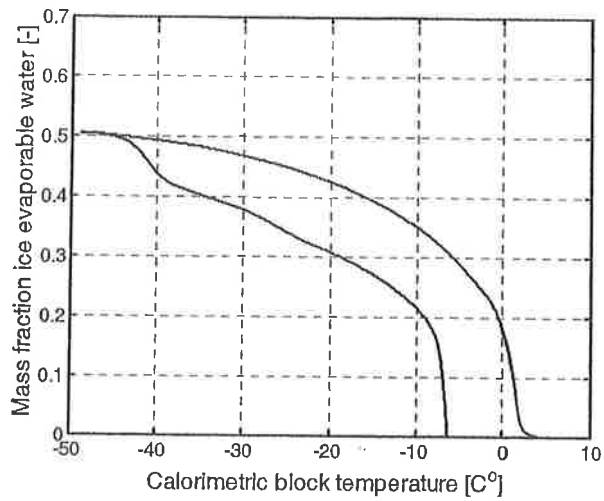


Figure 18: *Estimated ice content at freezing and thawing for sample Mc 606n. The effect of temperature dependence of the heat of fusion is embedded in the estimation.*

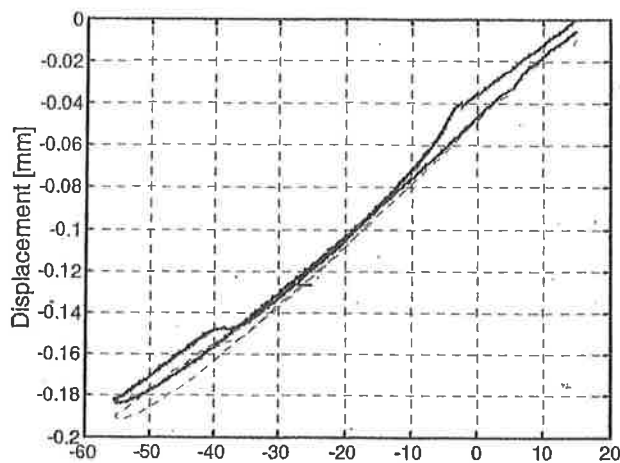


Figure 19: Length change of concrete 606n during freeze-thaw (two tests).
E-modulus ratio after and before freeze-thaw, 1.01.

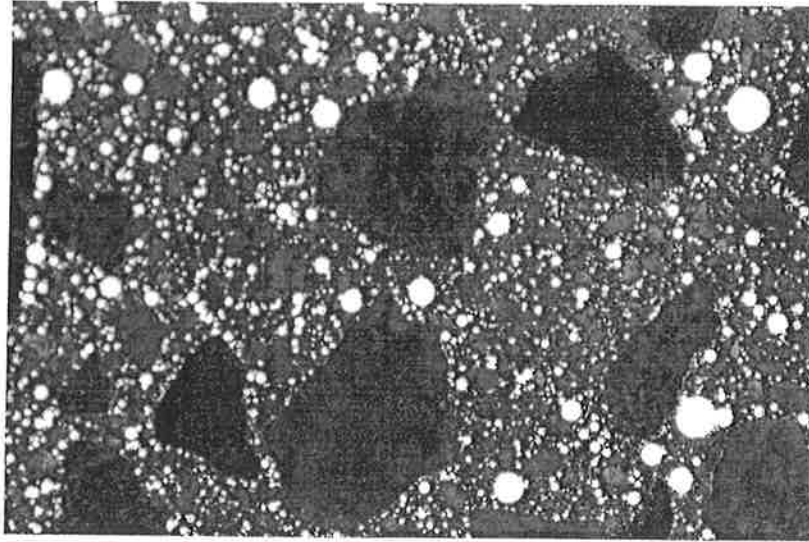


Figure 20: *Picture from LABEYE, original size 24x16mm. Mc 606n, measured aircontent on fresh concret 0.078, and 0.084 on mature concrete (LABEYE). The plane of polish is obtained by carefully cut and polish a plane surface and putting hot silicon paste on to surface to make air bubbles visible in microscope.*

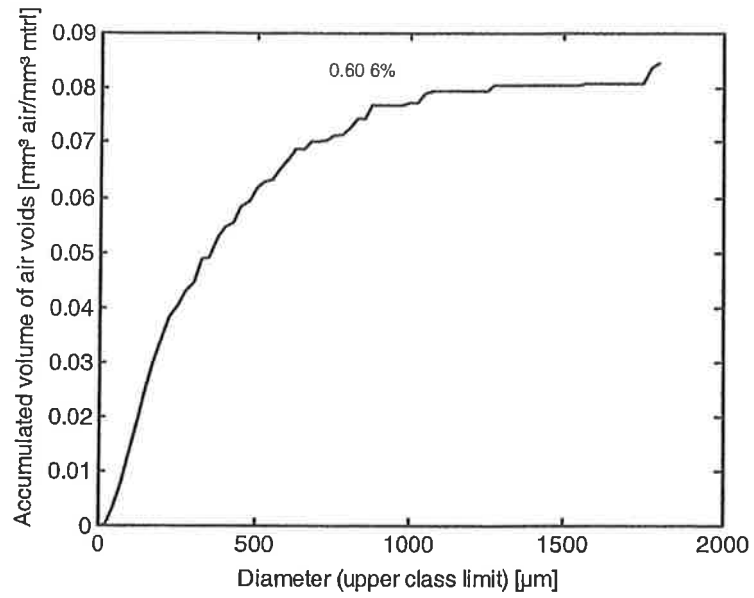


Figure 21: *Mc606n* Accumulated volume of air voids as a function of pore size. Analyze performed using quantitative stereology method, see Section 3.4. The total accumulated air bubble content represent the air content as measured by the method.

7.4 Concrete 502n (w/c 0.50, 2.0% air)

The (SRPC) concrete with composition according to Table 4, were tested with the calorimetric device and length change device during freezing and thawing. The evaluation of the calorimetric measurement is described in Section 3.2. Note that the temperature dependence on the fusion of ice is included in this model. Water to cement ratio 0.50, no air-entraining agent is used, air content 0.029 measured on fresh concrete. Samples being stored in water about four months before testing.

The calorimetric and length change measurements were performed from 20°C to about -80°C and back to 20°C with a rate at about 0.1°C per minute. The effect of cooling and heating rate on the test results are not studied in this investigation. The slow rate used in this work can, however be assumed to be a quasi-static condition, which means that slower or slightly higher rates would give the same results.

The initiation of ice growth can sometimes differ some few degrees between the length change and calorimetric measurements. Test, performed in other investigations, however, shows that initiations occur at the same temperature when measurements of length change and heat flow are measured with one instrument on one single sample.

Table 4: Mix proportion of concrete with water to cement ratio 0.50, air content 2,0%.

Mc 502	Actual weight (kg)
Cement (SRPC)	48.4
Aggregate 0-3 mm	78.7
Aggregate 4-8 mm	78.7
Water	24.2
Air-entraining agent	-

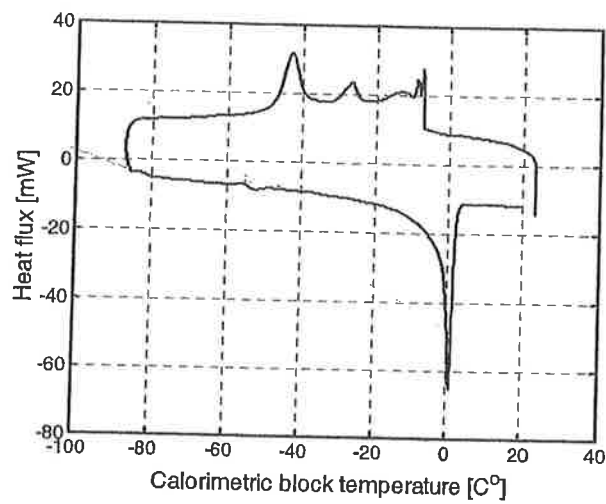


Figure 22: Measured heat flux for concrete 502n. Moisture content 1.527 g.

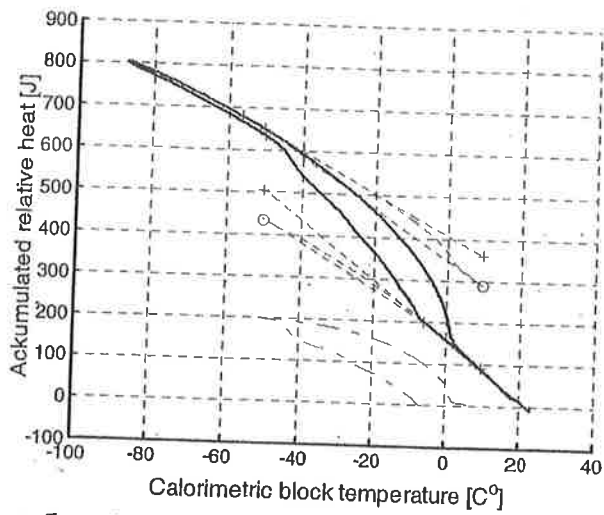


Figure 23: Integrated heat flow from specimen 502n. Dashed lines show base line correction caused by temperature dependence of heat of fusion and heat capacitance of ice and water.

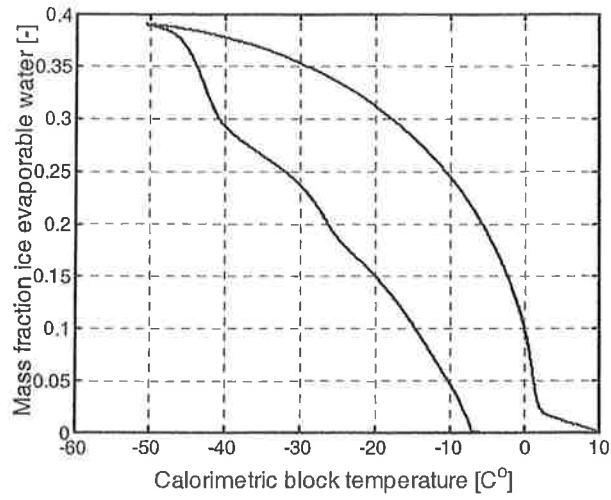


Figure 24: *Estimated ice content at freezing and thawing for sample Mc 502n. The effect of temperature dependence of the heat of fusion is embedded in the estimation.*

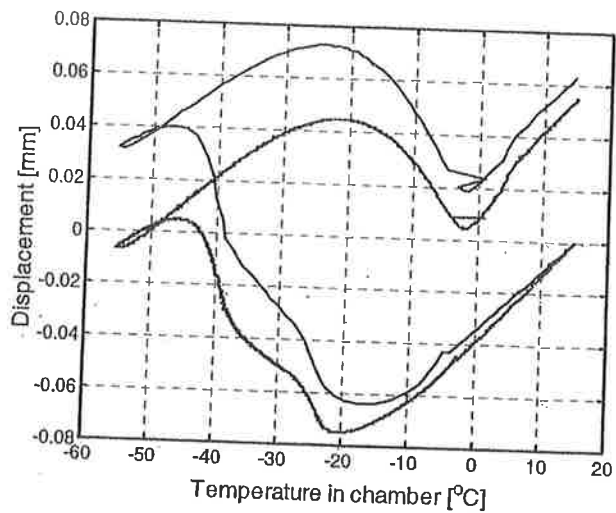


Figure 25: Length change of concrete 502n during freeze-thaw (two tests).
 E-modulus ratio after and before freeze-thaw, 0.73.

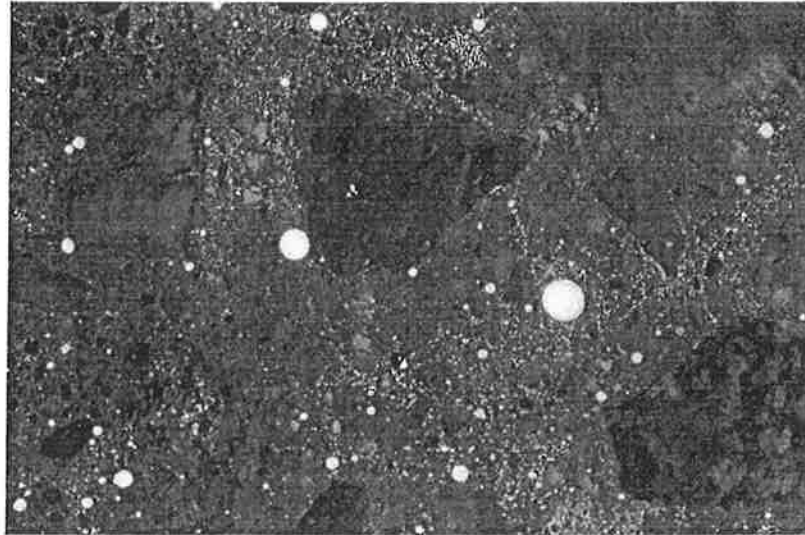


Figure 26: *Picture from LABEYE, original size 24x16mm. Mc 502n, measured aircontent on fresh concret 0.020, and 0.021 on mature concrete (LABEYE). The plane of polish is obtained by carefully cut and polish a plane surface and putting hot silicon paste on to surface to make air bubbles visible in microscope.*

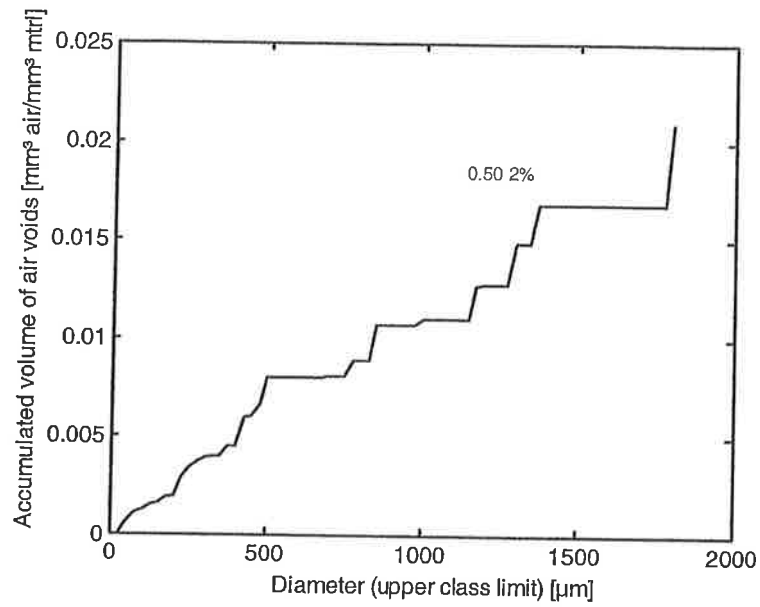


Figure 27: *Mc502n* Accumulated volume of air voids as a function of pore size. Analyze performed using quantitative stereology method, see Section 3.4. The total accumulated air bubble content represent the air content as measured by the method.

7.5 Concrete 504n (w/c 0.50, 3.6% air)

The (SRPC) concrete with composition according to Table 5, were tested with the calorimetric device and length change device during freezing and thawing. The evaluation of the calorimetric measurement is described in Section 3.2. Note that the temperature dependence on the fusion of ice is included in this model. Water to cement ratio 0.50, air-entraining agent is used, air content 0.036 measured on fresh concrete. Samples being stored in water about four months before testing.

The calorimetric and length change measurements were performed from 20°C to about -80°C and back to 20°C with a rate at about 0.1°C per minute. The effect of cooling and heating rate on the test results are not studied in this investigation. The slow rate used in this work can, however be assumed to be a quasi-static condition, which means that slower or slightly higher rates would give the same results.

The initiation of ice growth can sometimes differ some few degrees between the length change and calorimetric measurements. Test, performed in other investigations, however, shows that initiations occur at the same temperature when measurements of length change and heat flow are measured with one instrument on one single sample.

Table 5: Mix proportion of concrete with water to cement ratio 0.50, air content 3,6%.

Mc 504	Actual weight (kg)
Cement (SRPC)	48.4
Aggregate 0-3 mm	76.0
Aggregate 4-8 mm	76.0
Water	24.2
Air-entraining agent	0.076

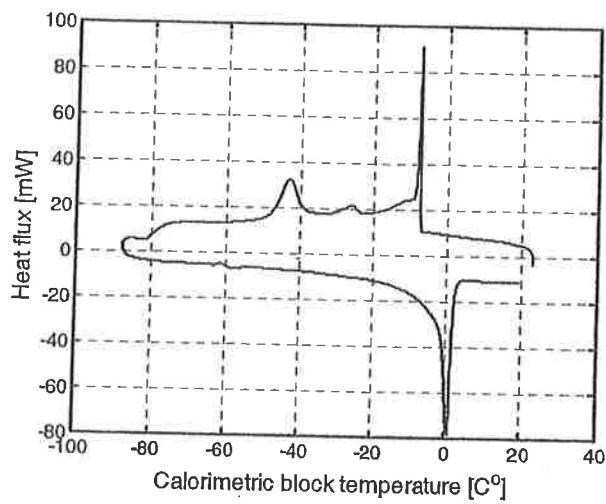


Figure 28: Measured heat flux for concrete 504n. Moisture content 1.634 g.

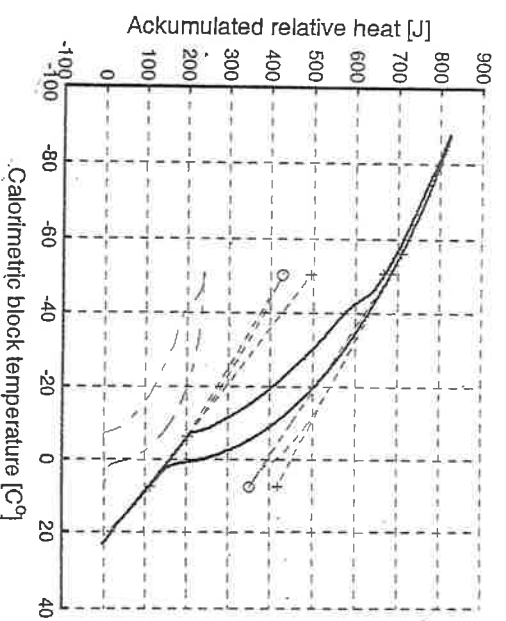


Figure 29: Integrated heat flow from specimen 304h. Dashed lines show base line correction caused by temperature dependence of heat of fusion and heat capacitance of ice and water.

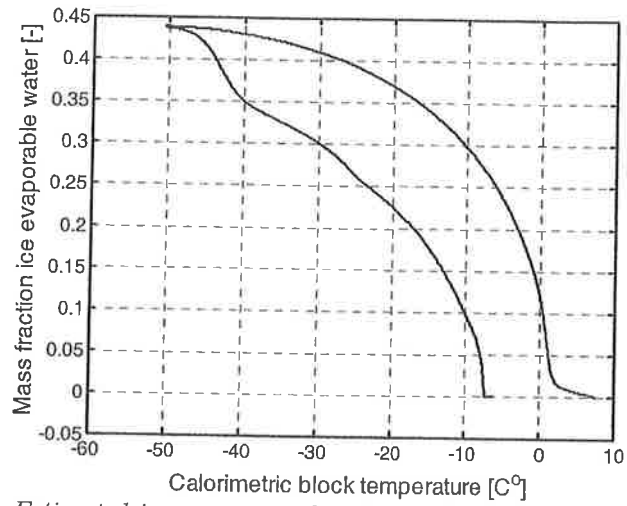


Figure 30: *Estimated ice content at freezing and thawing for sample Mc 504n. The effect of temperature dependence of the heat of fusion is embedded in the estimation.*

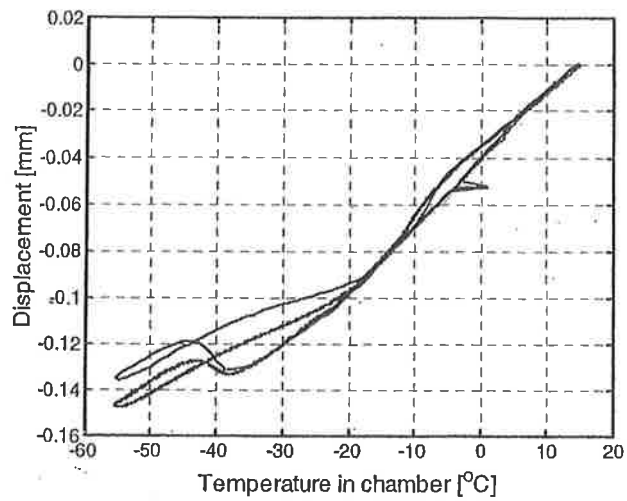


Figure 31: Length change of concrete 504n during freeze-thaw (two tests).
E-modulus ratio after and before freeze-thaw, 0.96.

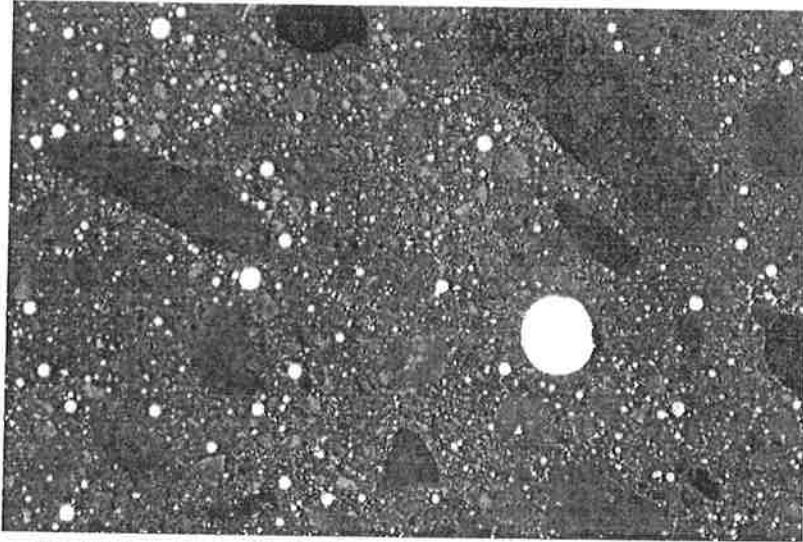


Figure 32: *Picture from LABEYE, original size 24x16mm. Mc 504n, measured aircontent on fresh concret 0.036, and 0.031 on mature concrete (LABEYE). The plane of polish is obtained by carefully cut and polish a plane surface and putting hot silicon paste on to surface to make air bubbles visible in microscope.*

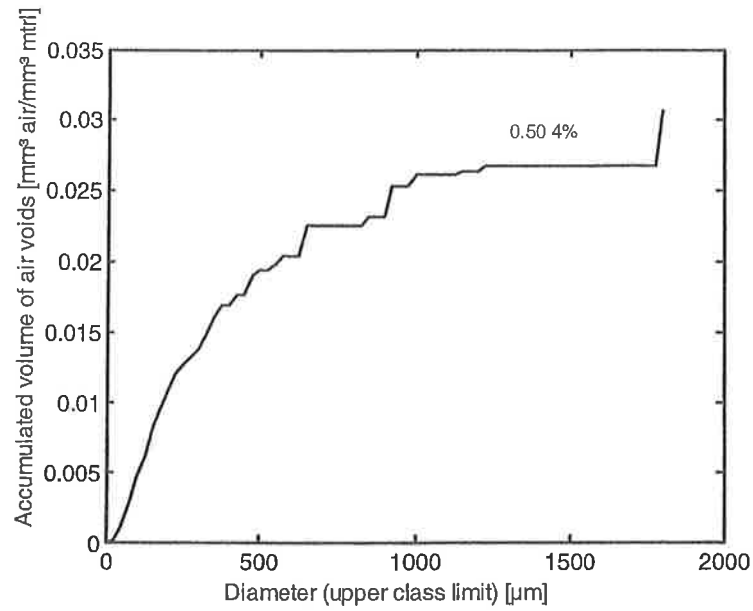


Figure 33: *Mc504n* Accumulated volume of air voids as a function of pore size. Analyze performed using quantitative stereology method, see Section 3.4. The total accumulated air bubble content represent the air content as measured by the method.

7.6 Concrete 506n (w/c 0.50, 5.4% air)

The (SRPC) concrete with composition according to Table 6. were tested with the calorimetric device and length change device during freezing and thawing. The evaluation of the calorimetric measurement is described in Section 3.2. Note that the temperature dependence on the fusion of ice is included in this model. Water to cement ratio 0.50, air-entraining agent is used, air content 0.054 measured on fresh concrete. Samples being stored in water about four months before testing.

The calorimetric and length change measurements were performed from 20°C to about -80°C and back to 20°C with a rate at about 0.1°C per minute. The effect of cooling and heating rate on the test results are not studied in this investigation. The slow rate used in this work can, however be assumed to be a quasi-static condition, which means that slower or slightly higher rates would give the same results.

The initiation of ice growth can sometimes differ some few degrees between the length change and calorimetric measurements. Test, performed in other investigations, however, shows that initiations occur at the same temperature when measurements of length change and heat flow are measured with one instrument on one single sample.

Table 6: Mix proportion of concrete with water to cement ratio 0.50, air content 5,4%.

Mc 506	Actual weight (kg)
Cement (SRPC)	48.4
Aggregate 0-3 mm	73.4
Aggregate 4-8 mm	73.4
Water	24.2
Air-entraining agent	0.187

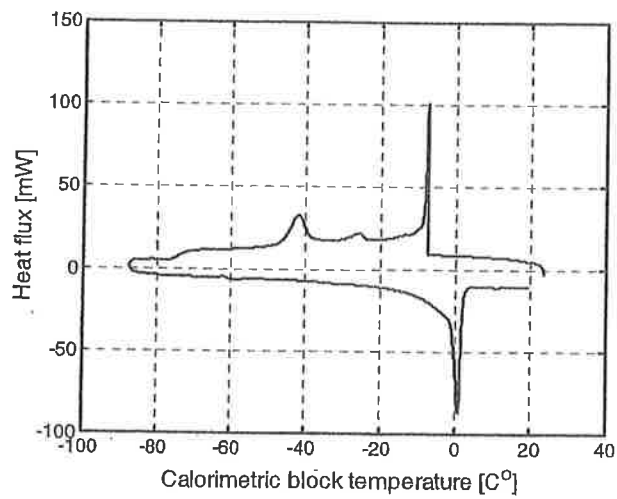
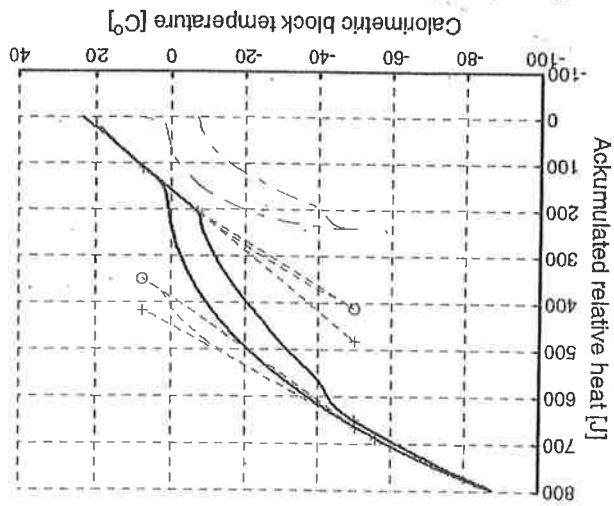


Figure 34: Measured heat flux for concrete 506n. Moisture content 1.575 g.

Figure 35: Integrated heat flow from specimen 506n. Dashed lines show base line correction caused by temperature dependence of heat of fusion and heat capacitance of ice and water.



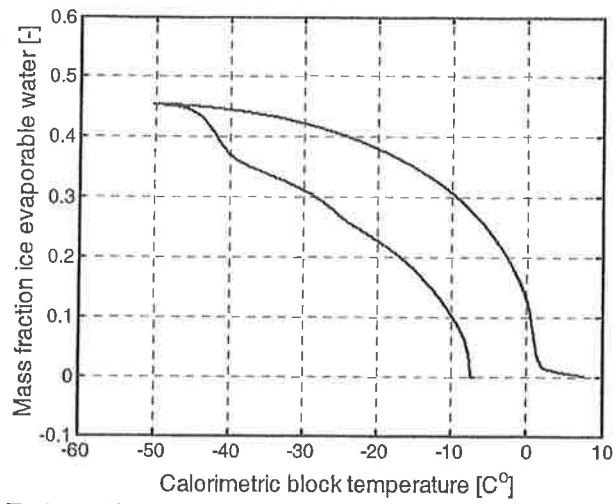


Figure 36: *Estimated ice content at freezing and thawing for sample Mc 506n. The effect of temperature dependence of the heat of fusion is embedded in the estimation.*

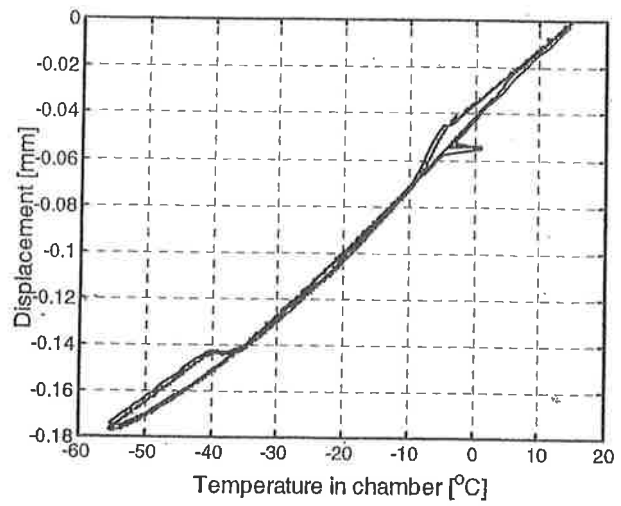


Figure 37: Length change of concrete 506n during freeze-thaw (two tests).
 E-modulus ratio after and before freeze-thaw, 0.97.

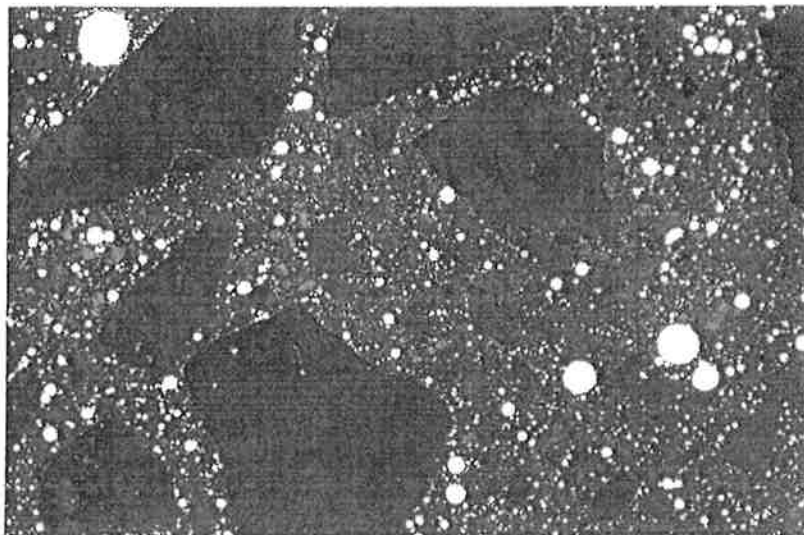


Figure 38: *Picture from LABEYE, original size 24x16mm. Mc 506n, measured aircontent on fresh concret 0.054, and 0.049 on mature concrete (LABEYE). The plane of polish is obtained by carefully cut and polish a plane surface and putting hot silicon paste on to surface to make air bubbles visible in microscope.*

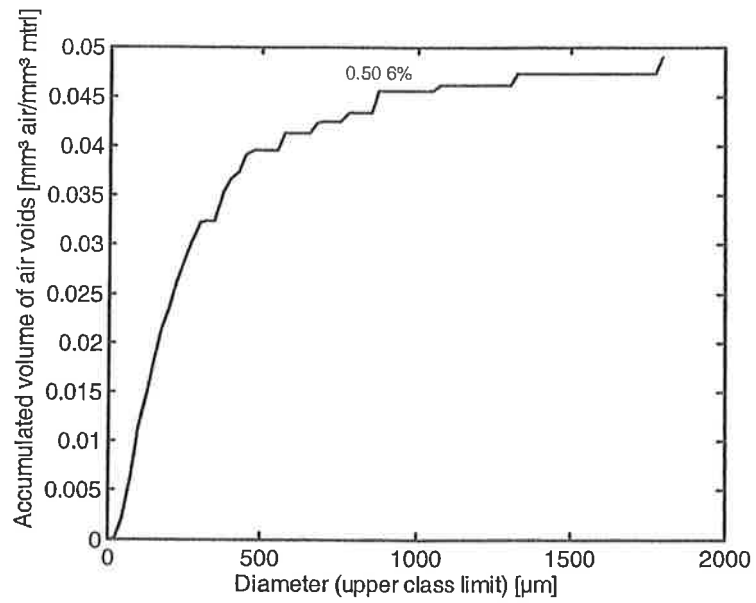


Figure 39: *Mc506n* Accumulated volume of air voids as a function of pore size. Analyze performed using quantitative stereology method, see Section 3.4. The total accumulated air bubble content represent the air content as measured by the method.

7.7 Concrete 402n (w/c 0.40, 2.5% air)

The (SRPC) concrete with composition according to Table 7, were tested with the calorimetric device and length change device during freezing and thawing. The evaluation of the calorimetric measurement is described in Section 3.2. Note that the temperature dependence on the fusion of ice is included in this model. Water to cement ratio 0.40, no air-entraining agent is used, air content 0.025 measured on fresh concrete. Samples being stored in water about four months before testing.

The calorimetric and length change measurements were performed from 20°C to about -80°C and back to 20°C with a rate at about 0.1°C per minute. The effect of cooling and heating rate on the test results are not studied in this investigation. The slow rate used in this work can, however be assumed to be a quasi-static condition, which means that slower or slightly higher rates would give the same results.

The initiation of ice growth can sometimes differ some few degrees between the length change and calorimetric measurements. Test, performed in other investigations, however, shows that initiations occur at the same temperature when measurements of length change and heat flow are measured with one instrument on one single sample.

Table 7: Mix proportion of concrete with water to cement ratio 0.40, air content 2,5%.

Mc 402	Actual weight (kg)
Cement (SRPC)	57.8
Aggregate 0-3 mm	90.3
Aggregate 4-8 mm	90.3
Water	23.1
Air-entraining agent	-

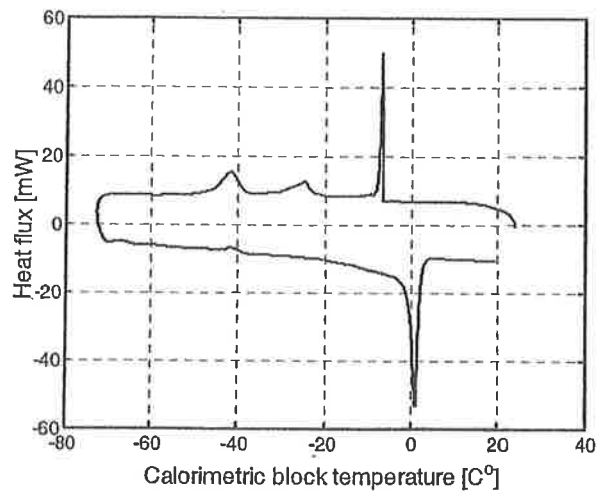


Figure 40: Measured heat flux for concrete 402n. Moisture content 1.311 g.

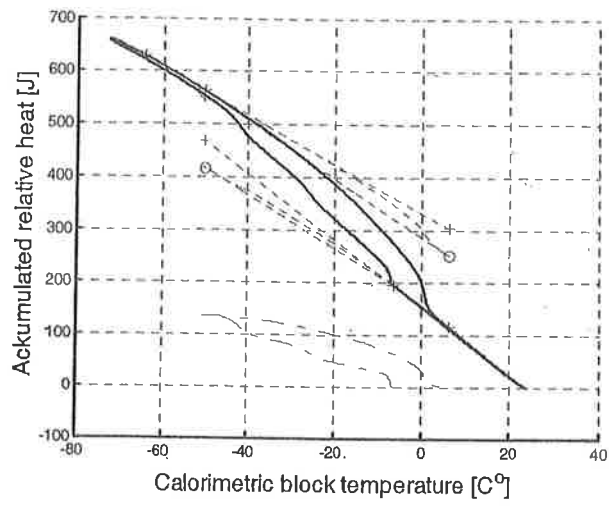


Figure 41: Integrated heat flow from specimen 402n. Dashed lines show base line correction caused by temperature dependence of heat of fusion and heat capacitance of ice and water.

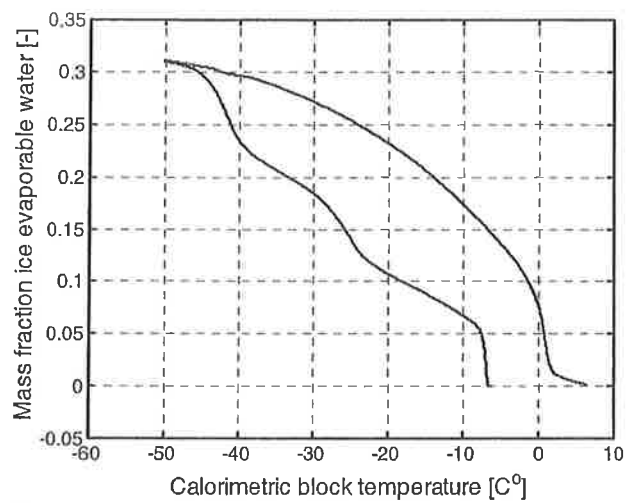


Figure 42: *Estimated ice content at freezing and thawing for sample Mc 402n. The effect of temperature dependence of the heat of fusion is embedded in the estimation.*

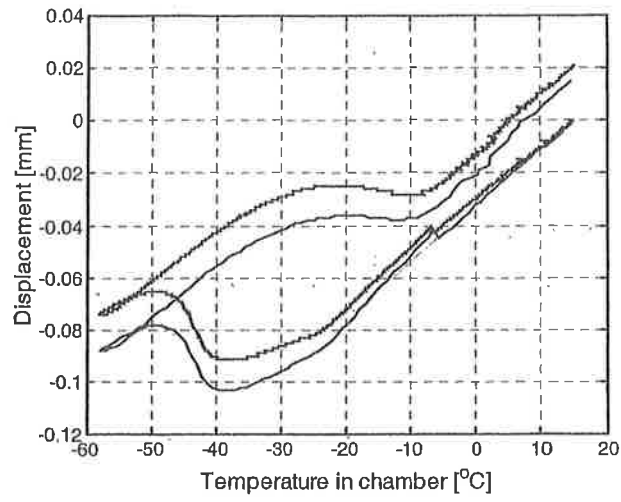


Figure 43: Length change of concrete 402n during freeze-thaw (two tests).
 E-modulus ratio after and before freeze-thaw, 0.92.

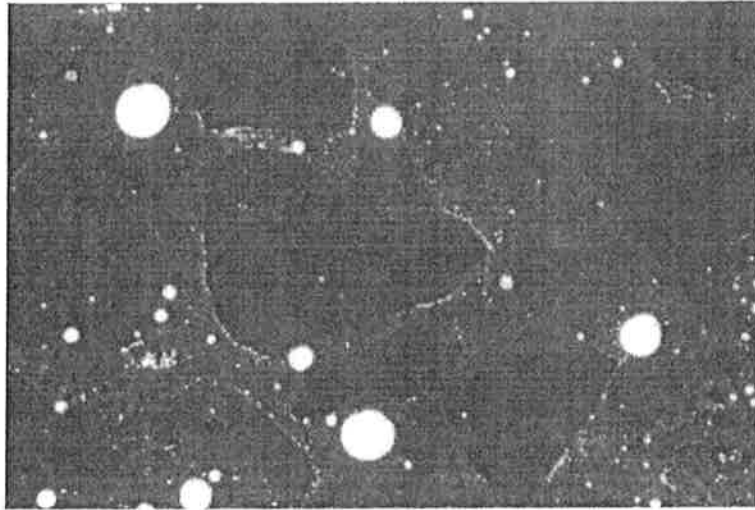


Figure 44: *Picture from LABEYE, original size 24x16mm. Mc 402n, measured aircontent on fresh concret 0.025 and 0.027 on mature concrete (LABEYE). The plane of polish is obtained by carefully cut and polish a plane surface and putting hot silicon paste on to surface to make air bubbles visible in microscope.*

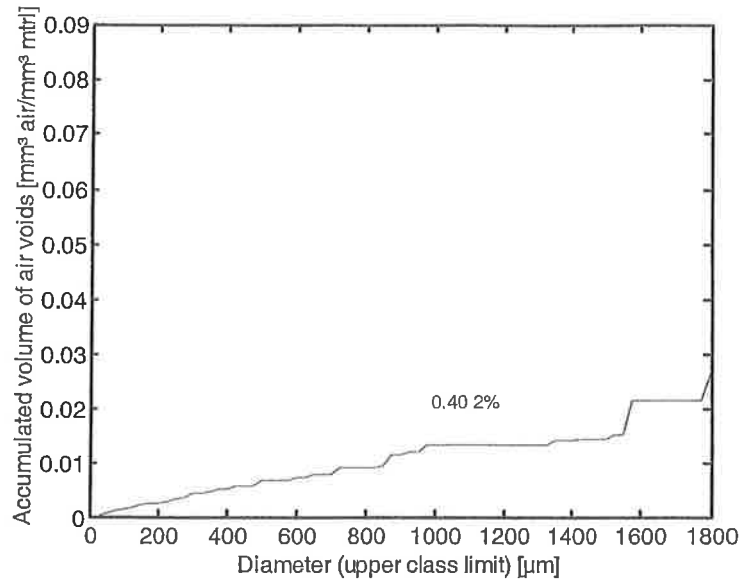


Figure 45: *Mc402n* Accumulated volume of air voids as a function of pore size. Analyze performed using quantitative stereology method, see Section 3.4. The total accumulated air bubble content represent the air content as measured by the method.

7.8 Concrete 404n (w/c 0.40, 4.2% air)

The (SRPC) concrete with composition according to Table 8, were tested with the calorimetric device and length change device during freezing and thawing. The evaluation of the calorimetric measurement is described in Section 3.2. Note that the temperature dependence on the fusion of ice is included in this model. Water to cement ratio 0.40, air-entraining agent is used, air content 0.042 measured on fresh concrete. Samples being stored in water about four months before testing.

The calorimetric and length change measurements were performed from 20°C to about -80°C and back to 20°C with a rate at about 0.1°C per minute. The effect of cooling and heating rate on the test results are not studied in this investigation. The slow rate used in this work can, however be assumed to be a quasi-static condition, which means that slower or slightly higher rates would give the same results.

The initiation of ice growth can sometimes differ some few degrees between the length change and calorimetric measurements. Test, performed in other investigations, however, shows that initiations occur at the same temperature when measurements of length change and heat flow are measured with one instrument on one single sample.

Table 8: Mix proportion of concrete with water to cement ratio 0.40, air content 4,2%.

Mc 404	Actual weight (kg)
Cement (SRPC)	57.8
Aggregate 0-3 mm	83.6
Aggregate 4-8 mm	84.6
Water	23.1
Air-entraining agent	0.132

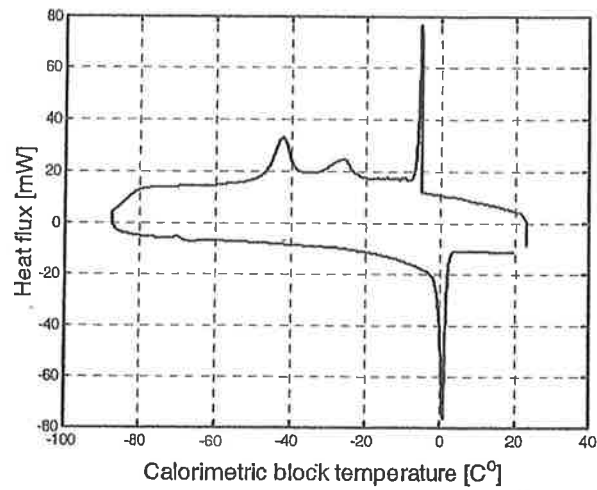
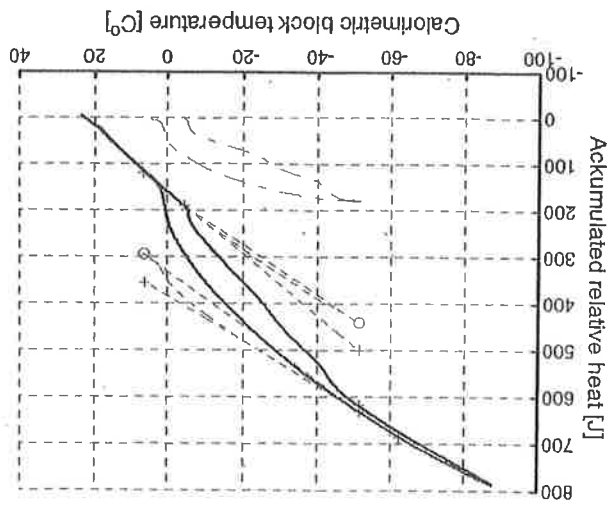


Figure 46: Measured heat flux for concrete 404n. Moisture content 1.483 g.

Figure 47: Integrated heat flow from specimen 404n. Dashed lines show base line correction caused by temperature dependence of heat of fusion and heat capacitance of ice and water.



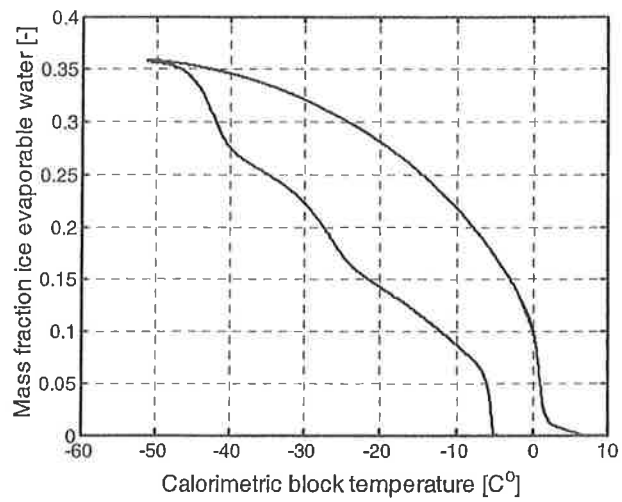


Figure 48: *Estimated ice content at freezing and thawing for sample Mc 404n. The effect of temperature dependence of the heat of fusion is embedded in the estimation.*

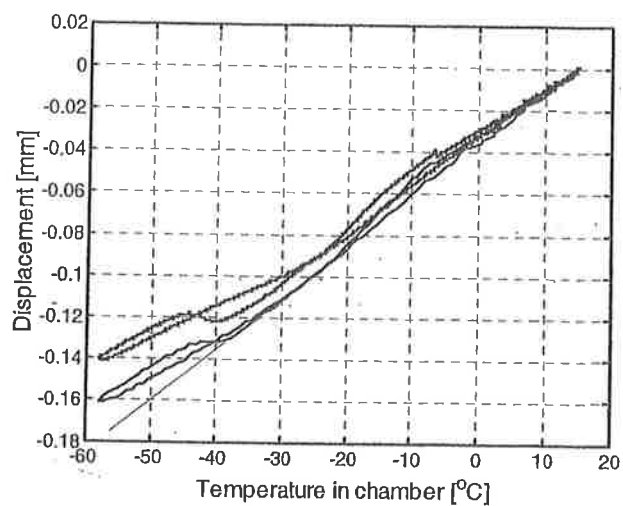


Figure 49: Length change of concrete 404n during freeze-thaw (two tests).
E-modulus ratio after and before freeze-thaw, 1.00.

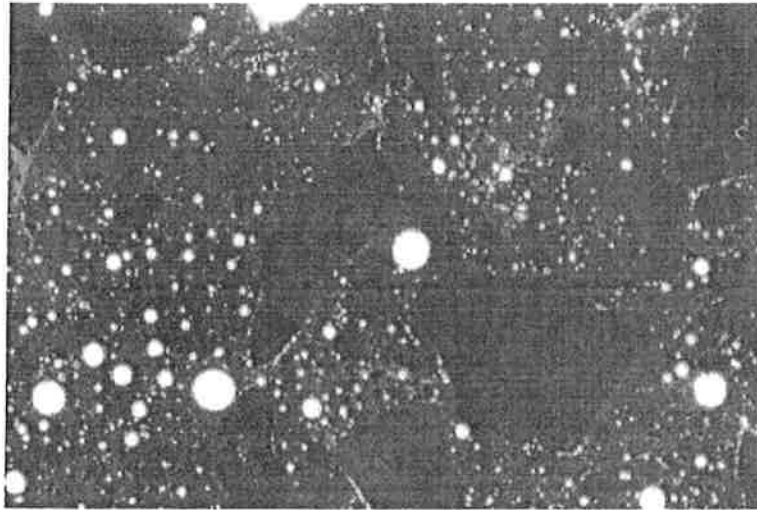


Figure 50: *Picture from LABEYE, original size 24x16mm. Mc 404n, measured aircontent on fresh concret 0.042 and 0.043 on mature concrete (LABEYE). The plane of polish is obtained by carefully cut and polish a plane surface and putting hot silicon paste on to surface to make air bubbles visible in microscope.*

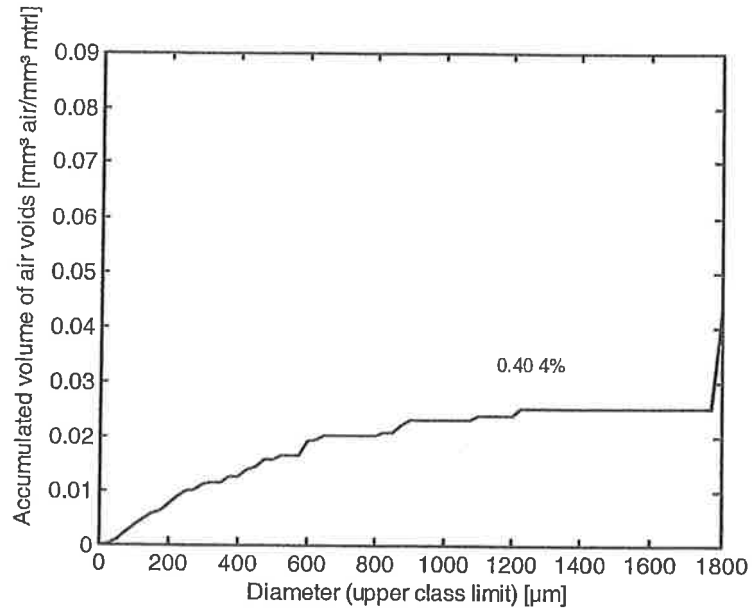


Figure 51: *Mc404n* Accumulated volume of air voids as a function of pore size. Analyze performed using quantitative stereology method, see Section 3.4. The total accumulated air bubble content represent the air content as measured by the method.

7.9 Concrete 406n (w/c 0.40, 6.1% air)

The (SRPC) concrete with composition according to Table 9, were tested with the calorimetric device and length change device during freezing and thawing. The evaluation of the calorimetric measurement is described in Section 3.2. Note that the temperature dependence on the fusion of ice is included in this model. Water to cement ratio 0.40, air-entraining agent is used, air content 0.061 measured on fresh concrete. Samples being stored in water about four months before testing.

The calorimetric and length change measurements were performed from 20°C to about -80°C and back to 20°C with a rate at about 0.1°C per minute. The effect of cooling and heating rate on the test results are not studied in this investigation. The slow rate used in this work can, however be assumed to be a quasi-static condition, which means that slower or slightly higher rates would give the same results.

The initiation of ice growth can sometimes differ some few degrees between the length change and calorimetric measurements. Test, performed in other investigations, however, shows that initiations occur at the same temperature when measurements of length change and heat flow are measured with one instrument on one single sample.

Table 9: Mix proportion of concrete with water to cement ratio 0.40, air content 6,1%.

Mc 406	Actual weight (kg)
Cement (SRPC)	57.75
Aggregate 0-3 mm	81.52
Aggregate 4-8 mm	81.25
Water	23.1
Air-entraining agent	0.187

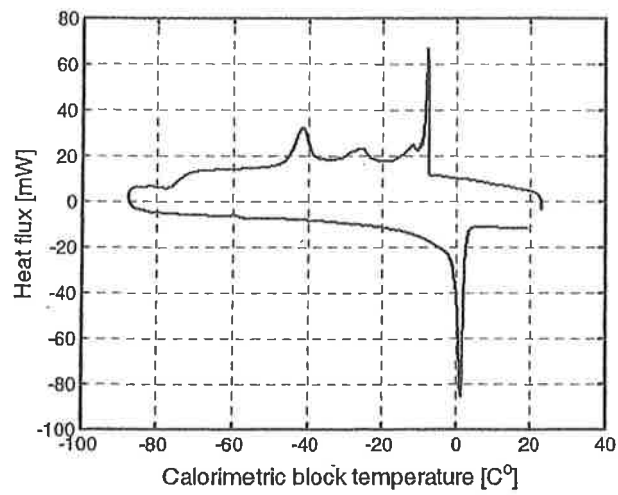


Figure 52: Measured heat flux for concrete 406n. Moisture content 1.542 g.

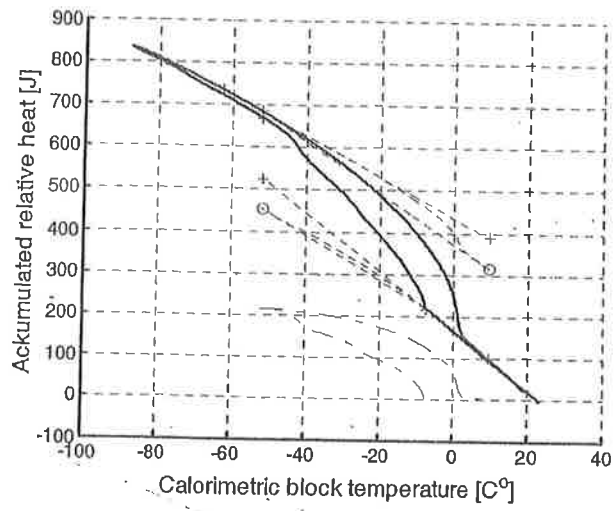


Figure 53: Integrated heat flow from specimen 406n. Dashed lines show base line correction caused by temperature dependence of heat of fusion and heat capacitance of ice and water.

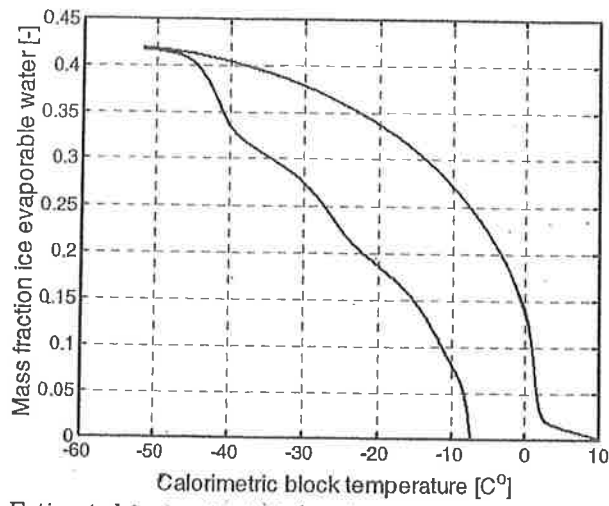


Figure 54: *Estimated ice content at freezing and thawing for sample Mc 406n. The effect of temperature dependence of the heat of fusion is embedded in the estimation.*

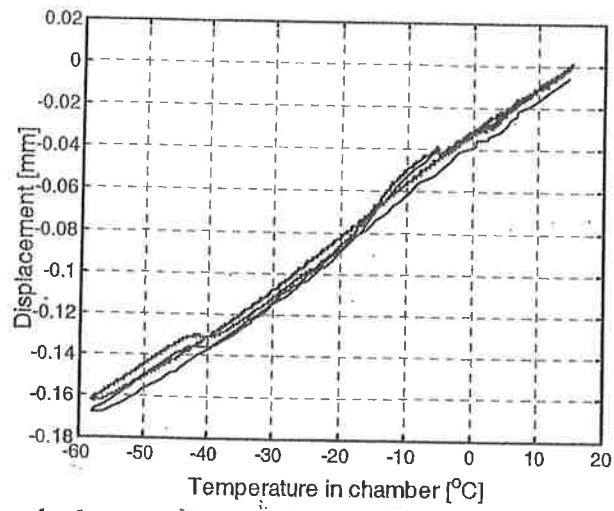


Figure 55: Length change of concrete 406n during freeze-thaw (two tests).
E-modulus ratio after and before freeze-thaw, 1.05.

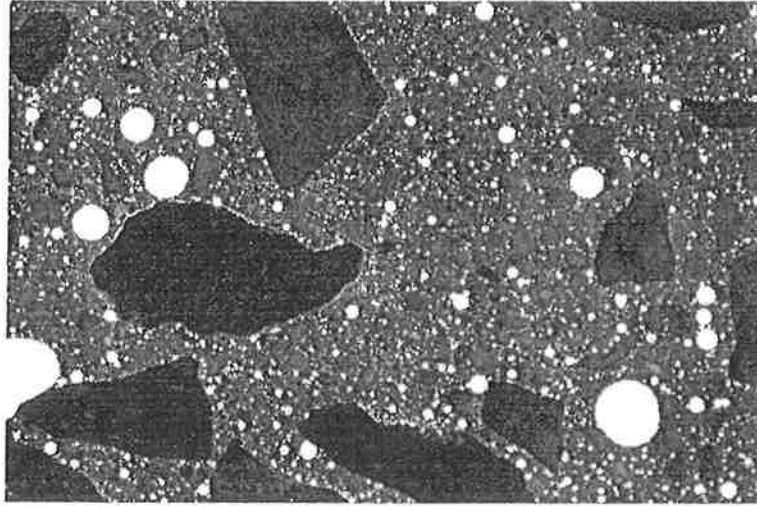


Figure 56: *Picture from LABEYE, original size 24x16mm. Mc 406n, measured air content on fresh concrete 0.061 and 0.049 on mature concrete (LABEYE). The plane of polish is obtained by carefully cut and polish a plane surface and putting hot silicon paste on to surface to make air bubbles visible in microscope.*

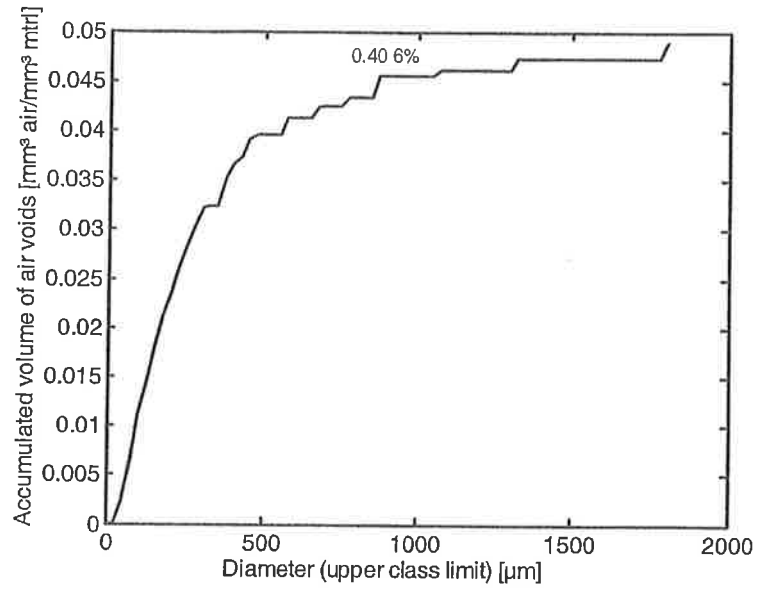


Figure 57: Mc406n. Accumulated volume of air voids as a function of pore size. Analyze performed using quantitative stereology method, see Section 3.4. The total accumulated air bubble content represent the air content as measured by the method.

References

- [1] Antoniou, A.A. (1964). *Phase Transformation of Water in Porous Glass*, The Journal of Physical Chemistry, Vol 68, No. 10. Division of Applied Chemistry, National Research Council, Ottawa, Canada.
- [2] Carlsson, T (1995). *Luftporstrukturens Inverkan på Egenskaperna hos Puts och Murbruk*, Lunds Tekniska Högskola, Avdelningen för Byggnads Material, Rapport TVBM-3066.
- [ff] Johannesson, B. (2000). *Transport and Sorption Phenomena in Concrete and Other Porous Materials*, Division of Building materials, Lund University, Lund, Sweden, (Thesis).
- [rs] Johannesson, B. (2000). *Modelling of Transport Processes Involved in Service life Predictions of Concrete: Important Principles*, Division of Building materials, Lund University, Lund, Sweden, Report TVBM-3083.
- [3] Lindmark, S. (2000). *Studier av Samband mellan Betongs Luftporsystem och dess Saltfrostbeständighet*, Lunds Tekniska Högskola, Avdelningen för Byggnads Material, Rapport TVBM-3089.
- [4] Lindmark, S. (1998). *Mechanisms of Salt Frost Scaling of Portland Cement-bound Materials: Studies and Hypothesis*, Lunds Tekniska Högskola, Avdelningen för Byggnads Material, Rapport TVBM-1017.
- [5] Setzer, M. J. (1995). *On the Abnormal Freezing of Pore Water and Testing of Freeze-thaw and Deicing Salt Resistance*, University Essen, 45 117 Essen, Germany.
- [6] Underwood, E .E. (1970). *Quantitative Stereology*, Lockheed-georgia Company, Marietta, Georgia, USA.
- [7] Vesikari, E. (1985). *Image Analysis in Determining Pore Size Distributions of Concrete*, Technical Research Centre of Finland, Research Notes 437, Espoo, Finland.

APPENDIX: Density, porosity, air content, E-modulus

Table A1: Concrete with water to cement ratio 0.60, air content in fresh concrete 0.026, 0.047 and 0.087.

	Mc 602	Mc 604	Mc 606
Measured density on fresh conc. (kg/m ³)	2352	2269	2185
Computed density from receipt (kg/m ³)	2294	2239	2169
Computed density using vacuum tests (kg/m ³)	2218	2140	2066
Measured air content on fresh conc. (-)	2.6	4.7	7.8
Measured air content using picture analysis (-)	3.2	4.6	8.4
Spacing factor (Powers) (mm)	0.40	0.20	0.13
Porosity using vacuum tests (-)	0.181	0.203	0.232
Slump (mm)	31	210	130

Table A2: Concrete with water to cement ratio 0.50, air content in fresh concrete 0.020, 0.036 and 0.054.

	Mc 502	Mc 504	Mc 506
Measured density on fresh conc. (kg/m ³)	2357	2294	2271
Computed density from receipt (kg/m ³)	2275	2233	2186
Computed density using vacuum tests (kg/m ³)	2222	2184	2109
Measured air content on fresh conc. (-)	2.0	3.6	5.4
Measured air content using picture analysis (-)	2.1	3.1	4.9
Spacing factor (Powers) (mm)	0.54	0.24	0.15
Porosity using vacuum tests (-)	0.175	0.186	0.216
Slump (mm)	140	140	110

Table A3: Concrete with water to cement ratio 0.40, air content in fresh concrete 0.025, 0.042 and 0.061.

	Mc 402	Mc 404	Mc 406
Measured density on fresh conc. (kg/m ³)	2375	2372	2280
Computed density from receipt (kg/m ³)	2326	2274	2216
Computed density using vacuum tests (kg/m ³)	2244	2245	2211
Measured air content on fresh conc. (-)	2.5	4.2	6.1
Measured air content using picture analysis (-)	2.7	4.3	4.9
Spacing factor (Powers) (mm)	0.54	0.34	0.16
Porosity using vacuum tests (-)	0.165	0.168	0.181
Slump (mm)	10	32	75

Table A4: Test A: Concrete with water to cement ratio 0.40, water saturated, air contents 0.025, 0.042 and 0.061. Elastic modulus before and after freeze-thaw test.

	$(f_1)^2$	$(f_2)^2$	$(f_3)^2$	$(f_4)^2$	$(f_m)^2$	Damage
Mc A402n, before freezing	9.4	7.9	9.4	7.9	8.6	-
Mc A402n, after freezing	7.5	8.9	7.5	8.9	8.2	0.95
Mc A404n, before freezing	8.2	7.6	8.1	8.2	8.0	-
Mc A404n, after freezing	7.9	8.1	8.1	8.1	8.0	1.00
Mc A406n, before freezing	6.0	5.6	6.0	5.7	5.8	-
Mc A406n, after freezing	6.8	5.8	6.8	5.8	6.3	1.08

Table A5: Test B: Concrete with water to cement ratio 0.40, water saturated, air contents 0.025, 0.042 and 0.061. Elastic modulus before and after freeze-thaw test.

	$(f_1)^2$	$(f_2)^2$	$(f_3)^2$	$(f_4)^2$	$(f_m)^2$	Damage
Mc B402n, before freezing	8.5	7.8	8.5	7.8	8.1	-
Mc B402n, after freezing	7.2	7.2	7.3	7.2	7.2	0.89
Mc B404n, before freezing	7.7	8.7	7.6	8.6	8.2	-
Mc B404n, after freezing	8.6	7.5	8.6	7.6	8.1	0.99
Mc B406n, before freezing	7.1	6.9	6.4	6.5	6.7	-
Mc B406n, after freezing	7.0	7.0	6.9	6.7	6.9	1.03

Table A6: Test A: Concrete with water to cement ratio 0.50, water saturated, air content 0.020, 0.036 and 0.054. Elastic modulus before and after freeze-thaw test.

	$(f_1)^2$	$(f_2)^2$	$(f_3)^2$	$(f_4)^2$	$(f_m)^2$	Damage
Mc A502n, before freezing	7.7	8.1	7.7	8.1	7.9	-
Mc A502n, after freezing	6.0	6.1	5.8	5.5	5.8	0.73
Mc A504n, before freezing	8.1	7.3	8.1	7.5	7.8	-
Mc A504n, after freezing	7.8	7.3	7.8	7.1	7.5	0.96
Mc A506n, before freezing	6.1	6.2	6.0	6.2	6.1	-
Mc A506n, after freezing	5.9	6.2	6.0	5.3	5.9	0.97

Table A7: Test B: Concrete with water to cement ratio 0.60, air content 0.020, 0.036 and 0.054. Elastic modulus before and after freeze-thaw test.

	$(f_1)^2$	$(f_2)^2$	$(f_3)^2$	$(f_4)^2$	$(f_m)^2$	Damage
Mc B502n, before freezing	8.0	8.8	8.2	8.8	8.4	-
Mc B502n, after freezing	6.2	6.3	6.1	5.8	6.1	0.73
Mc B504n, before freezing	7.0	6.9	7.0	6.9	7.0	-
Mc B504n, after freezing	6.8	6.7	6.6	6.6	6.7	0.96
Mc B506n, before freezing	6.4	6.2	6.5	6.2	6.3	-
Mc B506n, after freezing	6.3	6.1	6.2	5.8	6.1	0.97

Table A8: Test A: Concrete with water to cement ratio 0.60, water saturated, air content 0.026, 0.047 and 0.078. Elastic modulus before and after freeze-thaw test.

	$(f_1)^2$	$(f_2)^2$	$(f_3)^2$	$(f_4)^2$	$(f_m)^2$	Damage
Mc A602n, before freezing	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	-
Mc A602n, after freezing	5.3	5.5	5.2	5.3	5.3	0.78
Mc A604n, before freezing	5.8	6.0	5.5	6.0	5.8	-
Mc A604n, after freezing	5.8	5.7	5.8	5.8	5.8	1.00
Mc A606n, before freezing	5.4	5.5	5.3	5.5	5.4	-
Mc A606n, after freezing	5.2	5.4	5.3	5.4	5.3	0.98

Table A9: Test B: Concrete with water to cement ratio 0.60, water saturated, air content 0.026, 0.047 and 0.078. Elastic modulus before and after freeze-thaw test.

	$(f_1)^2$	$(f_2)^2$	$(f_3)^2$	$(f_4)^2$	$(f_m)^2$	Damage
Mc B602n, before freezing	6.4	6.6	6.5	6.6	6.5	-
Mc B602n, after freezing	5.1	4.8	5.1	5.3	5.1	0.78
Mc B604n, before freezing	6.6	6.6	6.7	6.6	6.6	-
Mc B604n, after freezing	6.3	6.4	6.4	6.4	6.4	0.97
Mc B606n, before freezing	5.2	5.1	5.2	5.4	5.2	-
Mc B606n, after freezing	5.4	5.5	5.3	5.5	5.4	1.04

