

## Wpływ cyklicznego zamrażania i rozmrażania betonu nienapowietrzonego na przepuszczalność gazów

## The influence of cyclic water freezing on gas permeability of non-air-entrained concrete

Alicja Wieczorek\*, Dalia Bednarska, Marcin Koniorczyk

Lodz University of Technology, Department of Building Physics and Building Materials, 90 - 924 Al. Politechniki 6, Poland

\*corresponding author: Alicja Wieczorek, [alicja.marciniak@p.lodz.pl](mailto:alicja.marciniak@p.lodz.pl)

### Streszczenie

Za miarę zniszczenia mrozowego betonu przyjęto zwiększenie przepuszczalności dla gazów. Przeprowadzone badania dotyczyły betonów o różnym stosunku wodno-cementowym: 0,4 i 0,5, bez domieszki napowietrzającej. Dodatkowo badano również zmianę wytrzymałości na ściskanie próbek, po przeprowadzeniu założonej liczby cykli zamrażania i rozmrażania. Badanie zmian rozkładu wielkości porów, wykonano za pomocą porozymetrii rtęciowej na zaprawach cementowych. W przypadku próbek o  $w/c=0,50$  stwierdzono zwiększenie właściwości transportowych materiału, a w szczególności przepuszczalności właściwej. Dla próbek o  $w/c=0,40$  nie stwierdzono wpływu cyklicznego zamrażania wody na zmianę mikrostruktury materiału. Wraz ze wzrostem liczby cykli zamrażania i rozmrażania nie odnotowano również pogorszenia własności transportowych zapraw.

**Słowa kluczowe:** beton, przepuszczalność gazu, zniszczenie mrozowe, beton nienapowietrzony

### Summary

The damage of concrete was characterized by the permeability evolution due to cyclic water freezing. The measurements have been performed on concrete specimens with different water-cement ratios [ $w/c = 0.4$  and  $0.5$ ] without air-entraining admixtures. The change of compressive strength was also controlled along with freezing cycles. The alteration of pore size distribution was investigated for cement mortars [ $w/c = 0.4$  and  $0.5$ ] by means of mercury intrusion porosimetry test. In the case of  $w/c = 0.50$ , one can observe an increase in transport parameters such as the intrinsic permeability coefficient. For  $w/c = 0.40$ , it can be noticed a lack of ice-induced microstructure degradation. With the increasing number of freeze and thaw cycles, no further destruction of the transport properties was noticed.

**Keywords:** concrete, gas permeability, frost-induced damage, non-air-entrained concrete

### 1. Wprowadzenie

Na trwałość matrycy cementowej duży wpływ ma dostępność agresywnych roztworów pochodzących ze środowiska, w którym beton jest eksploatowany. Właściwości związane z wewnętrzną mikrostrukturą kompozytów cementowych, a przede wszystkim porowatość czy przepuszczalność, określają ryzyko zniszczenia matrycy cementowej. W konsekwencji zbadanie zmian właściwości kapilarno-porowatych materiałów budowlanych jest konieczne do lepszego zrozumienia procesów korozyjnych, a także mogłoby przyczynić się do opracowania bardziej odpornych materiałów i dokładniejszych modeli prognozowania ich trwałości.

### 1. Introduction

The degradation of the porous building material can significantly alter its transport properties, adversely affecting the durability of structures. The parameters characterizing the microstructure of the cement-based materials, such as porosity or permeability, determine the risk of degradation of the cement matrix due to an aggressive environment. Therefore, the knowledge about material properties changes caused by environmental conditions is necessary for a more profound understanding of damage phenomena and vital for the development of more durable materials and accurate prediction models.

Wiadomo, że postępujące uszkodzenia mrozowe powodują pogorszenie właściwości mechanicznych kompozytów cementowych, na co zwrócono uwagę także w ostatnich badaniach (1-3). Spowodowane mrozem uszkodzenia wpływają również na właściwości transportowe materiału (4). Wyniki prowadzonych badań potwierdzają, że postępujący proces degradacji mrozowej materiału związany jest z pogorszeniem właściwości mechanicznych, przede wszystkim wytrzymałości na ściskanie i modułu sprężystości oraz zwiększeniem przepuszczalności, są one bowiem bezpośrednio związane ze zmianami mikrostruktury matrycy cementowej (3, 5). W konsekwencji materiał staje się bardziej podatny na wnikanie wody i degradację wywołaną jej zamarzaniem. Proces stopniowego niszczenia betonu uzależniony jest od łatwości wnikania wody do matrycy i jest różny, w zależności od tego czy jest to transport przez materiał porowaty lub zmodyfikowaną, spękaną mikrostrukturę. Dlatego też znajomość właściwości transportowych porowatych materiałów budowlanych w czasie zniszczenia, jest niezbędna do przewidywania trwałości spękanego materiału (6).

W pracy zbadano wpływ zniszczenia mrozowego na rozwój przepuszczalności betonu, mierzonej laboratoryjną metodą RILEM – Cembureau, badanego w krótkim okresie. Właściwości transportowe materiału, zależą głównie od mikrostruktury matrycy cementowej: wielkości, rozmieszczenia, kształtu, krętości i ciągłości porów. Rozkład wielkości porów, ze względu na ograniczenie metody dotyczącej wymagania reprezentatywnej objętości, wykonano dla zaprawy cementowej. Mikrospękania wywołane działaniem mrozu mają tendencję do łączenia się z porami kapilarnymi. W szczególności wiąże się to ze zwiększoną objętością porów, o średnicy większej od 100 nm. Uzyskane wyniki pokazują pewne ogólne właściwości, które mogą zostać wykorzystane do wyjaśnienia procesów degradacji betonu. Dlatego też, wpływ zniszczenia mrozowego na rozkład wielkości porów analizowano w przypadku zapraw cementowych.

## 2. Materiały

Przeprowadzone doświadczenia dotyczą betonów z cementu portlandzkiego CEM I 42.5N-NA o różnym współczynniku wodno-cementowym [ $w/c=0,4$  i  $0,5$ ]. Celowe nienapowietrzenie analizowanych betonów umożliwiło monitorowanie degradacji materiału w krótszym okresie. Skład badanych betonów przedstawiono w tablicy 1. Próbki walcowe, o średnicy 150 mm i wysokości 300 mm, rozformowywano po 24 godzinach. Analizę wpływu zniszczenia mrozowego na mikrostrukturę przeprowadzono dla zapraw cementowych o dwóch stosunkach  $w/c$ : 0,5 i 0,4. Próbki zapraw wykonano z cementu portlandzkiego CEM I 42,5N-NA oraz piasku normowego CEN. Skład zapraw podano w tablicy 2. Zmiany rozkładu wielkości porów badano za pomocą porozymetrii rtęciowej.

## 3. Metody

Przed przystąpieniem do badań próbki kondycjonowano w wodzie w temperaturze  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , przez 90 dni. Nasycone w tych

It is acknowledged that due to the frost-induced damage mechanical properties are considerably reduced, which has been highlighted also in recent investigations (1-3). Furthermore, frost-induced damage has an impact on the material transport properties (4). Investigations on the deterioration of cement-based materials exposed to freeze-thaw cycles reveal a reduction of mechanical properties such as compressive strength or elastic modulus and an increase in gas permeability, which are associated with the changes of microstructure (3, 5). Consequently, the material was more vulnerable to subsequent water penetration and ice-induced degradation. The process of gradual concrete deterioration depends on water penetration and is various if one considers transport through a porous material or through a modified-cracked internal structure. Therefore, the knowledge about the transport properties of materials before and during the progress of deterioration is essential to predict their durability (6).

The paper concerns the influence of frost damage on gas permeability evolution of concrete [measured by means of Cembureau permeability test] in accelerated durability tests. The transport properties, depend mainly on the hydrated cement paste structure, including size, distribution, shape, tortuosity, and continuity of pores. The variations of pore size distribution were performed on the cement mortar sample due to the limitation of the method concerning the requirement on representative volume. Micro-cracking induced by frost action tends to connect the capillary pores. In particular, it is associated with an increased volume of pores with diameters larger than 100 nm. The final results show some general trends which can be useful to explain the degradation processes of concrete. Therefore, the influence of frost degradation on pore size distribution was observed for the mortar specimens.

## 2. Materials

The measurements were performed on concrete specimens, which were produced from Portland cement CEM I 42.5N-NA, with different water-cement ratios [ $w/c = 0.4$  and  $0.5$ ]. The objective of the investigation was to analyse the ice-induced deterioration of concrete in accelerated durability tests. Therefore, the application of air-entraining admixtures in prepared materials was deliberately rejected. Concrete mixes were prepared according to the mix proportions shown in Table 1. The specimens were formed in cylindrical moulds with a diameter of 150 mm and height of 300 mm, sealed for 24 h, and then demoulded.

In order to assess how the frost induced damage affects microstructure, the experimental study was performed on cement mortars ( $w/c$  equal to 0.5 and 0.4). All the composites were produced from Portland cement CEM I 42.5N-NA and CEN Standard sand. The details of the mixture proportions of cement mortar are given in Table 2. The changes in pore size distribution were experimentally investigated using multi-cycle mercury intrusion porosimetry [MIP] test.

Tablica 1 / Table 1

## SKŁAD BETONÓW

## CONCRETES COMPOSITION

Składniki mieszanki / Mix ingredients, kg/m <sup>3</sup>	C1	C2
Cement CEM I 42.5N-NA	425	425
Woda / Water	212	170
Kruszywo grube, granit / Coarse aggregate, granite, 8-16mm	524	556
Kruszywo średnie, granit / Medium aggregate, granite, 2-8mm	648	686
Piasek / Sand, 0-2mm	576	612
Plastyfikator / Plasticizer	-	2.12
w/c	0.50	0.40
$f_{c28}$ , MPa	61.2	70.3
$f_{c90}$ , MPa	65.7	72.6
$E_{90}$ , GPa	30.4	31.0

Tablica 2 / Table 2

## SKŁAD ZAPRAW

## CEMENT MORTAR PROPORTIONS

Seria / Series	Cement, g	Piasek / Sand, g	Woda / Water, g	Plastyfikator / Plasticizer, g	w/c, -	$f_{c90}$ , MPa
Z1	900	2700	450	0	0.50	56.2
Z2			360	18	0.40	62.0

warunkach wodą próbki, podzielono na dwie grupy. Część próbek przeznaczono do badań mrozoodporności, pozostałe natomiast umieszczono w kąpeli wodnej, jako próbki wzorcowe. Czas trwania oraz temperaturę w czasie cykli zamrażania-rozmrażania przyjęto zgodnie z zaleceniami normy PN-B-06250:1988 (7). Cykle zamrażania – rozmrażania polegały na kolejnym chłodzeniu próbek w powietrzu w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$  w czasie 4h i ogrzewaniu przez całkowite zanurzenie w wodzie w temperaturze  $+20^{\circ}\text{C}$  przez 2h. Poszczególne pomiary wykonano dla próbek poddanych odpowiednio: 0, 50, 100 i 150 cyklem zamrażania-rozmrażania.

### 3.1. Porozymetria ręciovowa – rozkład wielkości porów

Wyniki porozymetrii ręciovowej zawierają informację o wielkościach i udziale objętościowym porów, połączonych z powierzchnią zewnętrzną próbki. Uzyskane z analizy dane dostarczają informacji o średnicy hydraulicznej tych porów. Wielkość porów butelkowych, czyli większych pustek połączonych z powierzchnią zewnętrzną za pomocą mniejszych przewężeń, będzie niedoszacowana. Wyniki analizy porozymetrycznej zapraw cementowych, ze względu na strefy przejściowe zaczynu z kruszywem, nie mogą być bezpośrednio wykorzystane do oceny mikrostruktury betonu. Niemniej jednak, wyniki badań porozymetrycznych dostarczają informacji dotyczących mikrostruktury kompozytów cementowych, które mogą być pomocne podczas badania uszkodzeń betonu. Zastosowana

## 3. Methods

In order to achieve a high degree of hydration and a uniform saturation, the samples were cured in tap water at  $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$  for 90 days. Saturated specimens were divided into two groups. One group was prepared for frost tests, whereas the second one was left in the water bath and used as a set of control samples. The selection of temperatures was based on recommendations of the Polish standard (7). The freezing of water confined in the material was carried out at  $-20^{\circ}\text{C}$  for 4 h, while the thawing was performed in water at  $+20^{\circ}\text{C}$  and continued at least 2 h. The measurements were applied on samples subjected to 0, 50, 100, and 150 freeze-thaw cycles.

### 3.1. Mercury intrusion porosimetry – Pore size distribution

Mercury intrusion porosimetry [MIP] has been widely used in porosity characterization. However, the test gives information about some models of a microstructure of cement-based materials. The technique measures the pore entry sizes, which means that the sizes of big pores with small entries, called ink-bottle type pores,

are underestimated. Moreover, the results of the microstructural analysis performed on cement mortars cannot be directly exploited for concrete analysis due to the existence of the interfacial transition zone [ITZ] between cement paste and aggregate. However, the MIP test shows some general relations, which can be helpful during the investigation of the damage mechanisms of concrete.

The technique is based on the fact that mercury, a non-wetting liquid, is forced into the pores of a solid by applying external pressure. The diameter of equivalent cylindrical pores, into which mercury is intruded at a given pressure, could be determined according to the Washburn equation (8). The following properties of mercury are assumed in analysis: surface tension,  $\sigma = 0.48 \text{ N/m}$  and contact angle,  $\theta = 130^{\circ}$ . Microstructural tests were conducted using the mercury intrusion porosimetry by means of AutoPore IV 9500 porosimeter. The wide pressure range enables to measure the pores from 6 nm to 100  $\mu\text{m}$ . For the porosimetry tests, five cylinders [cores of diameter equal to 10 mm and height equals to 15 mm, 4–5 g] of each series and each number of freeze-thaw cycles [0, 50, 100 and 150] were selected from the centre of the beams of sizes 40 mm x 40 mm x 160 mm. Before the test, all the specimens are dried up at  $60^{\circ}\text{C}$  to the constant mass.

w badaniach metoda wykorzystuje właściwość rtęci jako cieczy niezwilżającej, która w kontakcie z materiałem porowatym nie wnika w jego pory. Średnicę cylindrycznych porów, w które włączana jest rtęć pod zadaniem ciśnieniem, można wyznaczyć wykorzystując równania Washburna (8). Do analizy przyjęto następujące wartości: napięcie powierzchniowe rtęci,  $\sigma=0.48$  N/m oraz graniczny kąt zwilżania, zaczynu przez rtęć,  $\theta=130^\circ$ . Badania porowatości stwardniałych kompozytów cementowych wykonano za pomocą porozymetru Autopore IV model 9500. Szeroki zakres ciśnienia umożliwił penetrację porów lub szczelin o średnicach od około 6 nm do 100  $\mu\text{m}$ . Dla każdej serii zapraw cementowych, po odpowiedniej liczbie cykli zamrażania-rozmrażania: 0, 50, 100 i 150, wycinano ze środkowej części beleczek [40 mm x 40 mm x 160 mm], pięć rdzeni o średnicy 10 mm i wysokości 15 mm, o masie 4-5 g. Przed przystąpieniem do badań próbki suszono do stałej masy, w temperaturze 60°C.

### 3.2 Przepuszczalność gazu

Badanie przepuszczalności gazu próbek betonowych prowadzono laboratoryjną metodą RILEM – Cembureau (9). Wskutek różnicy ciśnień występujących na dwóch powierzchniach próbek cylindrycznych wywołany jest w materiale jednokierunkowy przepływ gazu. Przy określonej różnicy ciśnień mierzona jest objętościowo szybkość przepływu gazu. Objętość, dla której badany jest czas przepływu tlenu, dobierano tak, aby czas pomiaru mieścił się w przedziale 40÷60 sekund. Ostateczny pomiar wykonywano po ustabilizowaniu się przepływu, który występuje jeśli różnice między dwoma kolejnymi pomiarami, w odstępie 10 minut, są mniejsze niż 3%. Poszczególne pomiary przeprowadzono dla trzech wartości ciśnienia na wlocie, którego wielkość dobierano każdorazowo, w zależności od szczelności i poziomu zniszczenia krążków.

Przepuszczalność pozorną,  $k_a$ , obliczono według wzoru Hagena – Poiseuille'a (10):

$$k_a = \frac{2 \cdot p_0 \cdot Q_i \cdot L \cdot \mu}{A(p_i^2 - p_0^2)} \quad [1]$$

gdzie:  $p_i$  i  $p_0$  są wielkością ciśnienia przepływającego tlenu oraz ciśnienia atmosferycznego podczas wykonywanego badania,  $Q_i$  to natężenie przepływu,  $L$  średnia wysokość badanej próbki,  $A$  pole przekroju poprzecznego próbki, a  $\mu$  lepkość dynamiczna tlenu.

Następnie, sporządzono wykres przepuszczalności pozornej, w funkcji średniej wartości ciśnienia gazu  $l/p_m$ , gdzie  $p_m = (p_i + p_0)/2$  (11).

Przepuszczalność właściwą,  $k_v$ , oraz stałą Klinkenberga,  $b$ , wyznaczono jako liniową zależność poszczególnych wartości przepuszczalności pozornej betonu, w odniesieniu do wartości odwrotnej ciśnienia średniego, rysunek 1.

Próbki przeznaczone do badania przepuszczalności wysuszono w temperaturze 60°C, a następnie umieszczono na 24 h w eksykatorze, w temperaturze 20°C. Proces suszenia materiału może powodować mikropęknięcia oraz uwalnianie wody związanej

### 3.2. Gas permeability

Gas permeability tests for concrete samples were performed using the Cembureau method, which is recommended by RILEM (9). Due to a gas pressure gradient between two opposite surfaces of a sample located in the measuring chamber, a one-dimensional gas flow was imposed. The test was based on measuring the volume of gas flowing through the specimen within a specified time. The flow of gas volume during a single measurement took between approximately 40 s and 60 s. It was assumed, that if two values were separated by a 10 minutes time interval differed by less than 3% the steady-state flow condition was achieved. All the measurements were conducted for three values of inlet pressure, which were selected depending on the tightness and destruction level of particular specimens.

Apparent gas permeability,  $k_a$ , was calculated at a given pressure according to the Hagen-Poiseuille equation [10]:

$$k_a = \frac{2 \cdot p_0 \cdot Q_i \cdot L \cdot \mu}{A(p_i^2 - p_0^2)} \quad [1]$$

where  $p_i$  and  $p_0$  are the inlet and outlet pressure,  $Q_i$  is the volumetric flow rate,  $L$  is the sample thickness in the direction of the gas flow,  $A$  is the area of the sample cross-section, and  $\mu$  is the viscosity of oxygen. Subsequently, the obtained values for the apparent permeability,  $k_a$ , were plotted as a function of  $l/p_m$ , where  $p_m = (p_i + p_0)/2$  is the mean gas pressure (11).

The permeability parameters: intrinsic coefficient of permeability,  $k_v$ , and slip-flow constant [the Klinkenberg coefficient],  $b$ , were obtained from a linear regression of the apparent permeability to the reciprocal of average pressure as illustrated in Fig. 1.

All samples designed for gas permeability tests were oven-dried at 60°C and subsequently cooled for 24 h in a desiccator at 20°C before being tested. Drying might result in a structural and physical collapse of hydrates, which could damage the microstructure of the cement matrix (12). The influence of drying temperature on the microstructure and transport properties of cementitious materials was also discussed in (13). It was assumed that the drying did not induce further damage, since the reasonable temperature gradients were presented across the sample.

After freeze and thaw cycles, the concrete specimens were prepared for gas permeability test according to steps:

- cutting off the small discs [ $\varnothing 150$  mm x 48 mm], from the central part of the cylindrical specimen [ $\varnothing 150$  mm x 300 mm], Fig. 2,
- storing the samples at 20°C and RH = 50% for 7 days,
- drying at the temperature 60°C for 14 days,
- insulating the lateral sides of each sample by means of silicon,
- drying the samples in an oven at 60°C until the constant mass. Directly before the gas permeability test, the samples were placed inside the desiccators for 24 h at 20°C.



w fazach ettringitu i żelu cementowego (12). Wpływ temperatury suszenia na mikrostrukturę oraz własności transportowe kompozytów cementowych analizowano również we wcześniejszej pracy autorów (13).

Próbki betonowe, poddane cyklom zamrażania-rozmrażania, przygotowano do pomiarów przepuszczalności w następujący sposób:

- wycięcie krążków  $\varnothing 150$  mm x 48 mm, ze środkowej części próbki wzorcowej o wymiarach  $\varnothing 150$  mm x 300 mm, Rys. 2,
- pielęgnacja próbek w  $20^{\circ}\text{C}$  i  $\text{RH}=50\%$ , przez 7 dni,
- suszenie pociętych krążków betonowych w  $60^{\circ}\text{C}$ , przez okres 14 dni,
- zabezpieczenie pobocznic próbek silikonem,
- suszenie pociętych krążków betonowych w  $60^{\circ}\text{C}$  do momentu, gdy dobowy ubytek masy próbki nie przekracza granicznej wartości.

Bezpośrednio przed wykonaniem badań przepuszczalności, próbki przechowywano w ekssykatorze w  $20^{\circ}\text{C}$ , w ciągu 24 h.

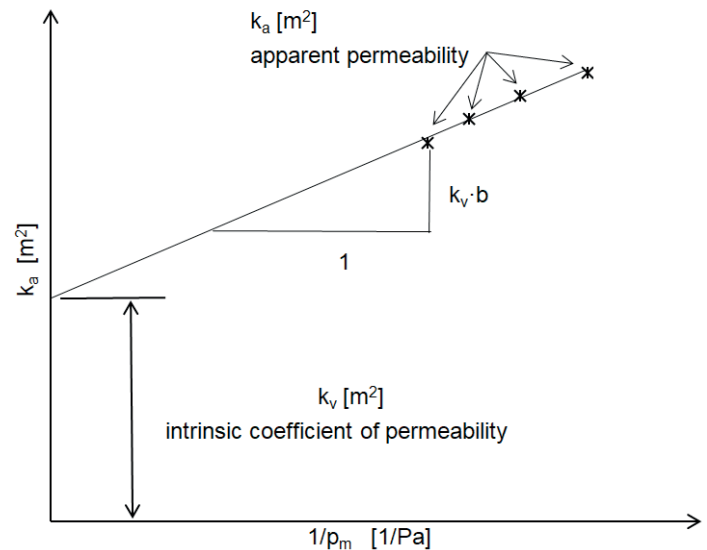
### 3.3. Wytrzymałość na ściskanie

Do oceny mrozoodporności próbek betonów wykorzystano zmiany wytrzymałości na ściskanie. Badanie przeprowadzono na trzech próbkach o wymiarach  $100 \times 100 \times 100$  mm<sup>3</sup>, po określonej liczbie cykli zamrażania i rozmrażania.

## 4. Wyniki i dyskusja

### 4.1. Wpływ cyklicznego zamrażania-rozmrażania próbek na rozkład wielkości porów w zaprawie cementowej

Porównanie średniej wartości, uzyskanej z pięciu pomiarów, różniczkowego rozkładu wielkości porów dla próbek Z1 [ $w/c=0,50$ ] i Z2 [ $w/c=0,40$ ] przed i po poddaniu beleczek cyklom zamrażania-rozmrażania przedstawiono na rysunkach 3a i 3b. Wykonane badania pokazały, że zniszczenie w trakcie tych cykli jak i skala stwierdzonych w ich wyniku zmian matrycy cementowej, zależy od początkowego rozkładu wielkości oraz objętości porów. Wielkość porów wzorcowej zaprawy cementowej miała rozkład jednomodalny, z dominującą średnicą porów wynoszącą odpowiednio 50 nm dla zaprawy cementowej Z1,  $w/c=0,50$  i 40 nm dla zaprawy Z2,  $w/c=0,40$ . Wraz ze zwiększeniem liczby cykli zamrażania i rozmrażania zaprawy cementowej Z1 o  $w/c=0,5$  stwierdzono zniszczenia w obrębie mikrostruktury materiału. Zmianie uległ rozkład wielkości porów. Rozkład jednomodalny zmienił się w bimodalny, pojawił się pik w okolicy porów o średnicy 800 nm. Ponadto, po 150 cyklach nastąpiło przesunięcie dominującej średnicy porów w stronę porów o większych średnicach, do 2,5  $\mu\text{m}$ . Przeprowadzone dla



Rys. 1. Określenie miar przepuszczalności: przepuszczalność właściwa,  $k_v$ , stała Klinkenberga,  $b$ .

Rys. 1. Determination of permeability parameters: intrinsic coefficient of permeability,  $k_v$ , and slip-flow constant,  $b$ .

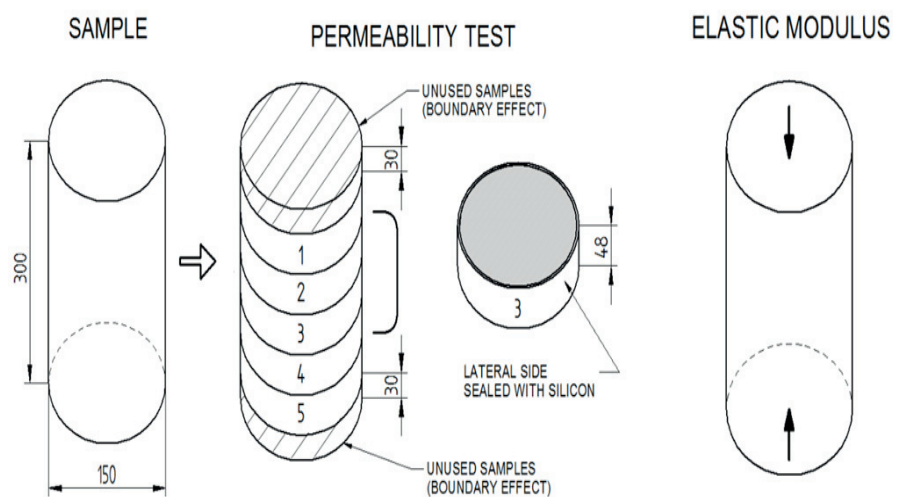
### 3.3. Mechanical properties

Evaluation of frost resistance of the tested concrete samples was conducted based on the compressive strength investigation. The test was performed on three specimens ( $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ ) of each series and each number of freeze-thaw cycles.

## 4. Results and discussion

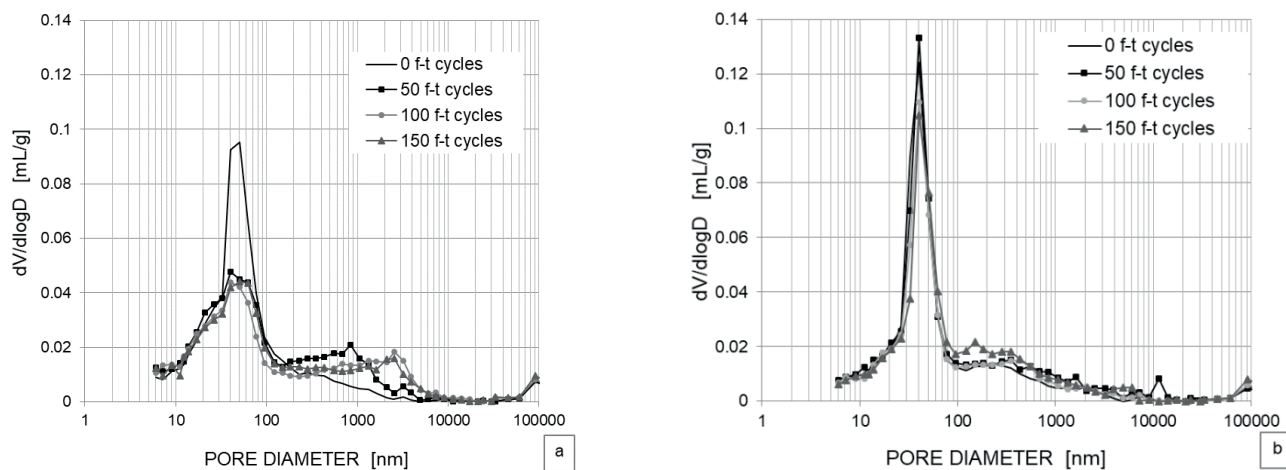
### 4.1. Influence of cyclic water freezing on the pore size distribution of cement mortar

The comparison of the average of five measurements of the pore size distribution for series Z2 [ $w/c = 0.40$ ] and Z1 [ $w/c=0.50$ ], be-



Rys. 2. Schemat przygotowania próbek do badania przepuszczalności gazu.

Fig. 2. Concrete sample preparation for permeability test.



Rys. 3. Rozkład wielkości porów, jako wartość średnia z pięciu wyników, uzyskany z analizy porozymetrycznej dla a) 0,50 [w/c = 0,50] i (b) 0,40 [w/c=0,40] po cyklach zamrażania i rozmrażania.

Fig. 3. Comparison of the pore size distribution [the average of five measurements] obtained by means of MIP for series (a) 0.50 [w/c = 0.50] and (b) 0.40 [w/c = 0.40] after freeze-thaw cycles.

zaprawy Z1 o w/c = 0,50 pomiary wykazały zmniejszenie objętości porów o średnicach do 150 nm, przy jednoczesnym zwiększeniu objętości porów o średnicach od 200 nm do 10 μm, rysunek 3a. Zmniejszenie współczynnika wodno-cementowego do wartości 0,4 pozwoliło na uzyskanie mrozoodpornej – do 150 cykli, zaprawy cementowej Z2 – nie zaobserwowano wyraźnej zmiany w rozkładzie wielkości porów próbek po odpowiednio 50, 100 i 150 cyklach zamrażania-rozmrażania – rysunek 3b.

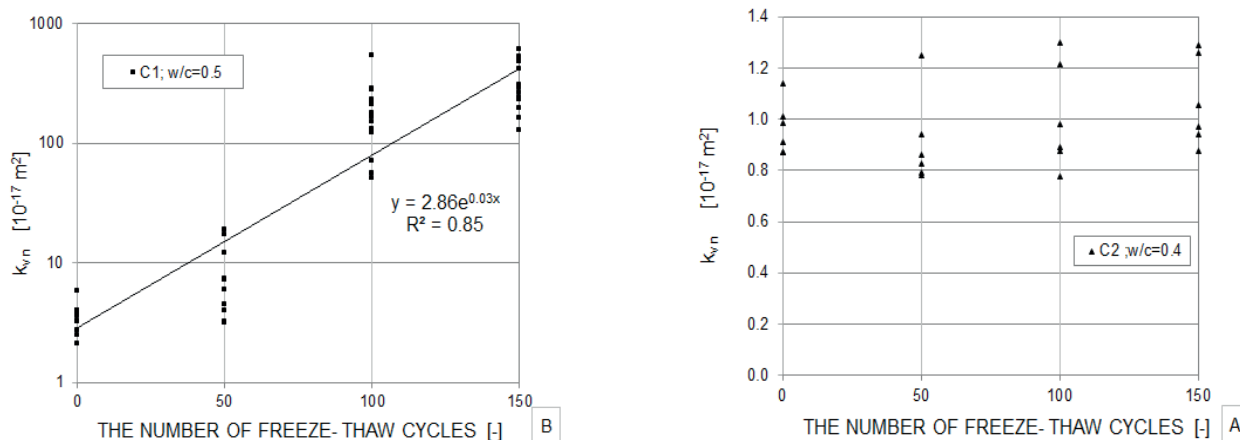
#### 4.2. Wpływ cyklicznego zamrażania-rozmrażania próbek na przepuszczalność gazu przez beton

Pomiary przepuszczalności gazu wykonano zarówno dla próbek wzorcowych jak i tych, które poddano 50, 100 i 150 cyklom zamrażania-rozmrażania. Uzyskane średnie wartości przepuszczalności właściwej gazu dla betonów C1 i C2 przedstawiono w tabelicy 5. Przepuszczalność próbek przechowywanych w wodzie oznaczono jako  $k_{v,REF}$ . Dla próbek po 50, 100 i 150 cyklach zamrażania-rozmrażania przyjęto oznaczenie  $k_{v,n}$ . Wyznaczona przepuszczalność to średnia wartość uzyskana dla 6 próbek, wyciętych ze środkowej części dwóch walców. Ze względu na widoczne zniszczenie po 100 i 150 cyklach zamrażania-rozmrażania dla betonu C1, liczbę krążków zwiększono do 9. Współczynnik nierównomierności,  $H$ , obliczano jako stosunek odchylenia przeciętnego do uzyskanej wartości średniej przepuszczalności. Zmianę przepuszczalności właściwej dla betonów C1 i C2, po poszczególnych cyklach zamrażania-rozmrażania przedstawiono na rysunku 4. W przypadku próbek betonu C1 stwierdzono znaczne zwiększenie przepuszczalności właściwej pomiędzy 50 a 100 cyklami zamrażania-rozmrażania. Przepuszczalność po 50 cyklach jest 1,5 razy większa niż przepuszczalność próbek wzorcowych. W końcowym etapie badań, po 100 i 150 cyklach jest około 40 i 80 razy większa niż przepuszczalność próbek niepoddanych cyklicznemu zamrażaniu-rozmrażaniu. Stwierdzony wzrost przepuszczalności powinien być związany ze zmianą rozkładu wielkości porów. Po 100 cyklach zamrażania-rozmrażania zaprawy cementowej o w/c= 0,5 można stwierdzić na wykresie rozkładu wielkości porów pojawienie się

fore and after freeze-thaw cycles, is shown in Figure 3a and 3b, respectively. The performed tests enabled to estimate that the destruction of the cement matrix and the range of observed changes depend on the initial pore size distribution and their volume in the cement matrix. Pore size distribution for control samples has a unimodal character, with predominant pore diameter of about 50 nm for mortars 0.50 and 40 nm for 0.40. With the increasing number of freeze-thaw cycles for cement mortar of w/c = 0.50, the visible destruction of pores can be observed, which is reflected by emerging the new peak, by pore diameter equal to 800 nm, in the differential pore size distribution. Meanwhile, after 150 freeze-thaw cycles, the second dominant pore size is shifted up to 2.5 μm. The obtained results allow to conclude a decrease of the content of small pores, up to 150 nm, and increase of the volume of larger pores, with diameter ranges from 200 nm to 10 μm, which indicate damage of thin channels in the pore structure for mortars with w/c = 0.50, Fig. 3a. The reduction of water to cement ratio up to 0.40, allows to obtain the cement mortar resistant to 150 frost cycles – no significant change might be observed in pore size distribution after 50, 100, and 150 freeze-thaw cycles– Figure 3b.

#### 4.2. Influence of cyclic water freezing on gas permeability of concrete

The analysis was performed for the reference samples and those exposed to 50, 100, and 150 freeze-thaw cycles. The change of the intrinsic coefficients of permeability for C1 and C2 concretes is presented in Table 3,  $k_{v,n}$  was assumed as the permeability of the samples, which were subjected to 50, 100, and 150 freeze-thaw cycles. The average permeability of samples stored in water,  $k_{v,REF}$ , was used as the reference value. The presented gas permeability is an average value of six samples cut out from the central part of two cylinders. The number of discs for C1 [w/c=0.5] series was increased to nine, because of visible destruction after 100 and 150 freeze and thaw cycles. The coefficient of mean deviation,  $H$ , is defined as a ratio of average deviation and the average value. The relation between intrinsic permeability and the number of freeze



Rys. 4. Przepuszczalność gazu po poszczególnych cyklach zamrażania-rozmrażania: a) beton C1, w/c = 0,5 i b) beton C2, w/c = 0,4.

Fig. 4. Intrinsic permeability of concrete after  $n$  freeze-thaw cycles: a) C1 concrete, w/c = 0.5 and b) C2 concrete, w/c = 0.4.

nowego pikę, w okolicy porów o średnicy 800 nm – rysunek 3a. Dla betonu C2 nie stwierdzono wzrostu przepuszczalności właściwej gazu, po przeprowadzonych cyklach zamrażania-rozmrażania. Można zatem przypuszczać, że w przypadku betonu C2 cykliczne zamrażanie-rozmrażanie nie spowodowało uszkodzeń matrycy cementowej. Dodatkowo, badania przepuszczalności właściwej przeprowadzono również w przypadku próbek skrajnych, krążki numer 1 i 5, rysunek 2. Wyniki badań przepuszczalności, uzyskane dla wszystkich badanych próbek betonu C1 i C2 przedstawiono w tablicach 5 i 6. Z uwagi na duży wpływ usytuowania próbek na skraju walca, na otrzymane wartości przepuszczalności, wyników tych nie uwzględniano w kolejnych analizach.

Tablica 4 / Table 4

PRZEPUSZCZALNOŚĆ WŁAŚCIWA UZYSKANA DLA POSZCZEGÓLNYCH PRÓBEK BETONU C1 W ZALEŻNOŚCI OD USYTUOWANIA KRAŻKA W WALCU

INTRINSIC PERMEABILITY OBTAINED FOR C1 CONCRETE DEPENDING ON THE INITIAL LOCATION.

Próbka / No. specimens	The number of freeze-thaw cycles, -			
	0	50	100	150
	Przepuszczalność właściwa / Intrinsic coefficient of permeability, $k_{vn}$ , $10^{-17} \text{ m}^2$			
1_1	4.0	12.1	221.9	613.9
1_2	3.3	5.9	88.1	291.5
1_3	2.8	4.5	85.7	243.3
1_4	2.1	7.3	111.2	310.9
1_5	2.5	17.4	177.1	484.3
2_1	5.8	18.8	284.6	505.4
2_2	4.0	4.0	132.3	239.4
2_3	3.6	3.2	123.0	231.5
2_4	3.2	3.2	233.0	503.3
2_5	3.7	7.3	540.0	534.3
3_1	-	-	212.4	416.4
3_2	-	-	165.4	194.7
3_3	-	-	151.6	127.3
3_4	-	-	209.4	163.7
3_5	-	-	277.0	266.4

Tablica 3 / Table 3

PRZEPUSZCZALNOŚĆ WŁAŚCIWA PO  $N$  CYKLACH ZAMRAŻANIA-ROZMRAŻANIA,  $K_{vN}$  – PRZEPUSZCZALNOŚĆ WŁAŚCIWA PO 50, 100 I 150 CYKLACH MROZOWYCH,  $K_{vREF}$  – PRZEPUSZCZALNOŚĆ WŁAŚCIWA PRÓBEK KONDYCJONOWANYCH W WODZIE, WSPÓŁCZYNNIK ODCHYLENIA ŚREDNIEJ,  $H$

INTRINSIC COEFFICIENT OF PERMEABILITY AFTER  $N$  FREEZE-THAW CYCLES,  $K_{vN}$  – THE PERMEABILITY OF THE SAMPLES WHICH ARE SUBJECTED TO 50, 100 AND 150 F-T CYCLES, COEFFICIENT OF MEAN DEVIATION  $H$ .

Beton / Concrete	$k_{vn}$ , $10^{-17} \text{ m}^2$ [H, %]			
	REF	n=50	n=100	n=150
C1 [w/c = 0.50]	3.2 [16%]	4.7 [27%]	139.9 [32%]	256.2 [29%]
C2 [w/c = 0.40]	1.0 [7%]	0.9 [14%]	1.0 [15%]	1.1 [14%]

and thaw cycles for C1 and C2 concretes is presented in Figure 4.

For C1 concrete, a significant increase in the intrinsic coefficient of permeability can be observed between 50 and 100 freeze-thaw cycles. The permeability of specimens subjected to 50 cycles was 1.5 times higher than the reference permeability. After 100 freeze-thaw cycles, it was approx. 40 times higher and at the end of the test, it was 80 times higher than the permeability of unaffected samples. This massive increase should be associated with the change of pore size distribution. After 100 freeze-thaw cycles, one can observe the formation of a new peak at pore size distribution of cement mortar with w/c = 0.5 – see Figure 3A. In the case of C2 concrete, the permeability coefficient remained at the same level independently of the freeze-thaw cycle number. Hence, it can be assumed that no significant damage induced by freezing in the case of C2 concrete occurred.

Additionally, the measurements were conducted also for samples taken from the bottom and the top of the cylinder, the number of the specimens 1 and 5, Fig.2. Tables 4 and 5 present all the results of gas permeability tests for C1 and C2 series, respectively. As can be seen, the initial location of the samples in the cylinder was important because of the boundary effect. However, the values

### 4.3. Wpływ cyklicznego zamarzania wody na wytrzymałość na ściskanie betonu

Zgodnie z wymogami określonymi w normie PN-B-06250:1988 (7) beton po określonej liczbie cykli zamrażania i rozmrażania jest mrozoodporny, jeżeli spadek wytrzymałości na ściskanie w stosunku do próbek wzorcowych nie jest większy niż 20%. Wytrzymałość betonu na ściskanie oznaczono dla próbek wzorcowych oraz próbek poddanych: 50, 100 i 150 cyklom zamrażania i rozmrażania, tablica 6. Zamieszczone w tej tablicy wyniki to wartości średnie dla trzech próbek oraz współczynniki nierównomierności,  $H$ , których wartość wyznaczano jako stosunek odchylenia standardowego do uzyskanej wartości średniej. Wyznaczona pod koniec pięćdziesiątego cyklu zamrażania i rozmrażania wytrzymałość uległa zmniejszeniu z wartości 67,3MPa do 54,0 MPa dla betonu C1 oraz z wartości 77,3MPa do 75,8MPa dla betonu C2. Wraz ze wzrostem przyjętego wskaźnika w/c stwierdzono wyraźne pogorszenie mrozoodporności betonu. Wyznaczona po pięćdziesięciu cyklach zamrażania i rozmrażania wytrzymałość zmalała o 19% wartości oznaczonej dla próbek wzorcowych. Kolejno, wraz ze zwiększeniem liczby cykli wytrzymałość się zmniejsza, a po 100 cyklach przekracza dopuszczalną granicę. Beton C2, w/c = 0,40 wykazał większą odporność na cykliczne zamrażanie- rozmrażania, a wartość oznaczonego spadku wytrzymałości na ściskanie po 150 cyklach wynosiła 16%.

Tabela 6 / Table 6

ZESTAWIENIE WYNIKÓW BADAŃ WYTRZYMAŁOŚCI PRÓBEK – 100X100X100 MM<sup>3</sup> WZORCOWYCH I PODDANYCH CYKLICZNEMU ZAMRAŻANIU  
RESULTS OF THE COMPRESSIVE STRENGTH OF SPECIMENS - 100X100X100 MM<sup>3</sup> AFTER THE FREEZE-THAW CYCLES AND REFERENCE SAMPLES.

Beton / Concrete	Próbka wzorcowa / Control samples	Liczba cykli / Number of freeze-thaw cycles		
		50	100	150
	Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, MPa [Współczynnik odchylenia średniej / H, %]			
C1 [w/c=0.5]	67.3 [2.1]	54.0 [5.9]	52.4 [3.7]	50.1 [2.6]
C2 [w/c=0.4]	77.3 [4.5]	75.8 [1.8]	65.6 [2.6]	64.9 [8.9]

## 5. Wnioski

Przeprowadzone badania miały na celu oszacowanie wpływu cykli zamrażania-rozmrażania na przepuszczalność gazu przez beton. Na podstawie analizy mikrostruktury zaprawy cementowej zaproponowano wyjaśnienie stwierdzonej zmiany przepuszczalności. Wykonane pomiary pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- przeprowadzone, przy wykorzystaniu porozymetru ręciovego, badania umożliwiły oszacowanie zniszczenia mikrostruktury wykonanych zapraw cementowych. Dla zaprawy cementowej o w/c=0,50 stwierdzono zmniejszenie objętości porów o średnicach <150 nm. W wyniku postępującego procesu zniszczenia i rozwoju drobnych rys, dużym zmianom ulega cały zakres porów zawartych w materiale. Ponadto, rozkład wielkości porów z jednomodalnego zmienia się w bimodalny. Wraz ze zwiększeniem liczby cykli zamrażania-rozmrażania stwierdzono zwiększenie objętości porów o średnicy od 200 nm do

Tabela 5 / Table 5

PRZEPUSZCZALNOŚĆ WŁAŚCIWA UZYSKANA DLA POSZCZEGÓLNYCH PRÓBEK BETONU C2 W ZALEŻNOŚCI OD USYTUOWANIA KRAŻKA W WALCU

INTRINSIC PERMEABILITY OBTAINED FOR C2 CONCRETE DEPENDING ON THE INITIAL LOCATION

No. cylinder No. specimens	Liczba cykli / The number of freeze-thaw cycles [-]			
	0	50	100	150
	Przepuszczalność właściwa / Intrinsic coefficient of permeability, $k_{vm}$ , $10^{-17}$ m <sup>2</sup>			
1_1	2.1	2.3	2.0	2.2
1_2	1.0	0.8	1.0	1.0
1_3	0.9	0.9	1.2	1.1
1_4	1.1	0.8	1.3	0.9
1_5	2.5	2.1	2.4	0.9
2_1	0.9	3.3	1.8	8.7
2_2	0.9	0.9	0.8	1.3
2_3	0.9	0.8	0.9	1.3
2_4	1.0	1.3	0.9	0.9
2_5	3.1	3.7	2.4	1.3

obtained for the above-mentioned specimens were not considered in further study. It confirmed the observation that the dimension of the sample influence the frost induced damage rate.

### 4.3. Influence of cyclic water freezing on compressive strength of concrete

The main property indicating the frost induced damage of concrete is compressive strength. According to the requirements contained in (7) the concrete after a given number of freeze-thaw cycles might be treated as frost resistance if the decrease of compressive strength relative to the reference sample is no higher than 20%. The investigation was performed for the reference samples and those exposed to 50, 100, and 150 freeze-thaw cycles, Tab. 6. Each of the presented results is an average value measured for three samples. Additionally, the coefficient of mean deviation,  $H$ , is defined as a ratio of average deviation and the average value. After the first 50 freeze-thaw cycles, the average compressive strength decreased from 67.3 MPa to 54.0 MPa and from 77.3 MPa



10  $\mu\text{m}$ . Zmniejszenie wskaźnika w/c do wartości 0,4 poprawiło natomiast mrozoodporność zaprawy cementowej w czasie trwania 150 cykli zamrażania i rozmrażania.

- Cykliczne oddziaływanie mrozu może powodować nieodwracalne zmiany w mikrostrukturze matrycy cementowej. Wraz z postępującym zniszczeniem, pojawieniem się mikrorys lub pęknięć powstałych na skutek zwiększającej się objętości zamarzającej wody, wzrasta przepuszczalność właściwa materiału. Beton C1 o w/c = 0,5 uległ zniszczeniu po 50 cyklach zamrażania i rozmrażania. W badaniach stwierdzono duży wzrost przepuszczalności właściwej materiału oraz zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie. W przypadku betonu C2 nie stwierdzono wpływu cyklicznego zamrażania-rozmrażania próbek na ich przepuszczalność dla gazu oraz wytrzymałość. Ostatecznie wykazano, że beton o w/c = 0,40 jest mrozoodporny w czasie trwania 150 cykli zamrażania i rozmrażania, nawet bez zastosowania domieszki napowietrzającej.
- Wpływ cyklicznego zamrażania i rozmrażania próbek na przepuszczalność właściwą betonu zależy od początkowego położenia krążka w próbce.

## Literatura / References

1. G. Wardeh, E. Ghorbel, Prediction of fracture parameters and strain-softening behavior of concrete: Effect of frost action, *Mater. Struct.* **48**, 123–138 (2015).
2. G. Wardeh, A.S.M. Mohamed, E. Ghorbel, Analysis of concrete internal deterioration due to frost action, *J. Build. Phys.* **35** (1) 54–82 (2010).
3. Z. Wang, Q. Zeng, Y. Wu, L. Wang, Y. Yao, K. Li, Relative humidity and deterioration of concrete under freeze-thaw load, *Constr. Build. Mater.* **62**, 18–27 (2014).
4. H. Choi, W. Zhang, Y. Hama, Method for determining early-age frost damage of concrete by using air-permeability index and influence of early-age frost damage on concrete durability, *Constr. Build. Mater.* **153**, 630–639 (2017).
5. P. Soroushian, M. Elzafraney, Damage effects on concrete performance and microstructure, *Cem. Concr. Comp.* **26** (7), 853–859 (2004).
6. M. Hoseini, V. Bindiganavile, N. Banthia, The effect of mechanical stress on permeability of concrete: a review, *Cem. Concr. Comp.* **31**, 213–220 (2009).
7. PN-B-06250:1988. Polish Standard: Normal Concrete (in Polish).
8. E. W. Washburn, Note on a method of determining the distribution of pore size in a porous material, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **7**, 115–116 (1921).
9. RILEM Technical Recommendation, Permeability of concrete as a criterion of its durability, *Mater. Struct.* **32**, 174–179 (1999).
10. J.J. Kollek, The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cembureau method - a recommendation, *Mater. Struct.* **22**, 225–230 (1989).
11. L. J. Klinkenberg, The permeability of porous media to liquids and gasses, *Drilling and Production Practice*, American Petroleum Institute 200-213 (1941).
12. C. Galle, Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry, *Cem. Concr. Res.* **31**, 1467–1477 (2001).
13. A. Wieczorek, M. Koniorczyk, K. Grabowska, Experimental investigation of frost induced damage of cement mortar, *MATEC Web Conf.* 282 (2019).

to 75.8 MPa, for C1 and C2 concretes respectively. Based on the obtained results, the internal frost damage of C1 concrete is more extensive which is caused by a higher value of water to cement ratio. After 50 freeze-thaw cycles, the C1 concrete loses 19% of its initial compressive strength then it increases and after 100 cycles it exceeded the threshold value. The samples made of C2 concrete are more resistant to cyclic water freezing, after 150 freeze-thaw cycles the decline of compressive characteristics is equal to 16%.

## 5. Conclusions

The influence of cyclic water freezing on the gas permeability was the main aim of the research. Based on the microstructure analysis we proposed the explanation of the observed gas permeability change. The following conclusions might be drawn from the results:

- The performed tests enabled to estimate the destruction of the cement matrix microstructure which was monitored using mercury intrusion porosimetry. The obtained results allow to conclude a decrease in the content of small pores, up to 150 nm, for mortar with w/c = 0.50. With the increasing number of freeze-thaw cycles, the visible destruction of pores can be observed and the differential pore size distribution becomes bimodal. Moreover, gradual ice-induced destruction of pore structure causes an increase of the volume of pores with diameter ranges from 200 nm to 10  $\mu\text{m}$ . The reduction of water to cement ratio up to 0.40, allows obtaining the stability of cement composite microstructure up to 150 freeze-thaw cycles.
- Cyclic water freezing induces often irreversible microstructure damages of the cementitious matrix. An increase in water volume during freezing causes the appearance of numerous microcracks, which causes the growth of intrinsic gas permeability. Concrete samples with w/c = 0.5 experienced frost-induced damage after 50 freeze-thaw cycles. It was manifested by the massive increase of gas permeability and the reduction of compressive strength. The concrete with w/c ratio equal to 0.4 did not exhibit any sign of ice damage. The stability of transport and mechanical properties was very high. No air-entraining admixture was needed to be applied for concrete with w/c = 0.4 in order to achieve the frost resistance up to 150 freeze-thaw cycles.
- The influence of cyclical water freezing on the intrinsic permeability of samples depends on the initial location of cylindrical specimens.