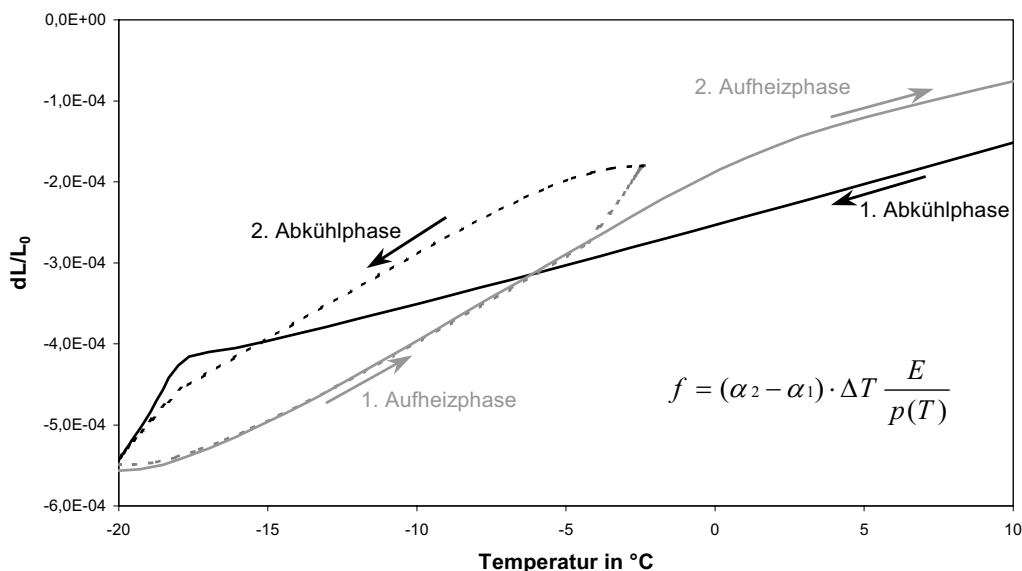


# Phasenübergänge, Frostschwinden und Schrumpfvorgänge im Zementstein

Phasenübergänge und  
Transportmechanismen

von  
Alexander Liebrecht



Heft 11

Herausgeber: Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil. Max J. Setzer  
Universität Duisburg-Essen

Cuvillier Verlag Göttingen

Universität Duisburg-Essen  
Fachbereich Bauwissenschaften  
Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft

**Phasenübergänge, Frostswinden  
und Schrumpfvorgänge im Zementstein**

**- Phasenübergänge und Transportmechanismen -**

Dem Fachbereich Bauwissenschaften an der  
Universität Duisburg-Essen  
vorgelegte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor – Ingenieur

von

Dipl.–Ing. Alexander Liebrecht

aus Nowokusnezsk

Essen 2005

Tag der mündlichen Prüfung:	01. Dezember 2005
Referent:	Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil Max J. Setzer
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. Ludger Lohaus
Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Renatus Widmann

### **Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2006  
Zugl.: Duisburg-Essen, Univ., Diss., 2005  
ISBN 3-86537-840-4

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2006  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2006  
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-840-4

## **Vorwort des Herausgebers**

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit naturwissenschaftlichen Grundlagen der Dauerhaftigkeit von Beton. Sie baut auf früheren Dissertationen von Zech und Stockhausen auf und verbindet sie mit neueren Erkenntnissen aus der Laborprüfung und der Baupraxis.

Für die Dauerhaftigkeit und die mechanischen Eigenschaften von Beton ist die Wechselwirkung mit der Umgebung, insbesondere mit dem Wasser und Wasserdampf, sowie den in Wasser gelösten Stoffen ein entscheidender Aspekt. Auch die Transportvorgänge im Beton sind damit gekoppelt. All diese Phänomene, die das Werkstoffverhalten bestimmen, werden davon beeinflusst, dass Beton nicht nur den Gesetzen der makroskopischen Physik und Chemie gehorcht, sondern auch aufgrund seiner großen inneren Oberfläche von der Oberflächenphysik und Chemie in gleicher Weise verändert wird. Es ist daher sehr wichtig diese Wechselbeziehungen zwischen Nanophysik und makroskopischer Physik besser zu verstehen.

Die vorliegende Arbeit hat wichtige Teilaspekte der submikroskopischen Physik und ihren Einfluss auf das makroskopische Verhalten des Werkstoffs Beton bzw. Zementstein erforscht. Die Phasenübergänge des Wassers unter  $0^{\circ}\text{C}$  sind ein markantes Beispiel für die Einflüsse der Oberflächenphysik. Bewirken sie doch, dass bis zu  $-60^{\circ}\text{C}$  ungefrorenes Wasser zusammen mit Eis im Zementstein koexistiert. Dies wiederum hat erheblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften wie das Frostschrumpfen und das Frostsaugen. Neben diesen thermisch bedingten Schrumpf- und Quellvorgängen sind auch die Schrumpfvorgänge bei der Hydratation des Zementsteins entscheidend. Denn dadurch wird das Gefüge des Zementsteins verändert und zwar entscheidend in Bezug auf die Dauerhaftigkeit, die ohne die entstehenden Schrumpfporen sicherlich nicht gegeben wäre.

In der Arbeit werden die verschiedenen Einflüsse auf diese Verhaltensarten, insbesondere aus Wasserzementwert und Zementart bzw. Bindemittelart sehr detailliert untersucht. Sie bilden damit eine wichtige Datenbasis für zukünftige Arbeiten.

## **Vorwort des Verfassers**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft der Universität Duisburg-Essen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil Max J. Setzer für die Anregungen zu dieser Arbeit, die Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung, die die Arbeit positiv gefördert hat. Für das entgegengebrachte Vertrauen bin ich ihm sehr dankbar.

Ich danke auch sehr herzlich Herrn Prof. Dr.-Ing. Ludger Lohaus für die Übernahme des Korreferats, die kritische Durchsicht meiner Arbeit und die wichtige Anmerkungen.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Renatus Widmann für die Übernahme des Vorsitz der Prüfungskommission.

Allen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts möchte ich an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit und deren Mithilfe ganz herzlich danken. Mein Dank gilt auch den Diplomanden und den studentischen Kräften, die alle mit Ihrer Tätigkeit zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Meinen Kollegen danke ich für die ausgesprochen gute Zusammenarbeit, insbesondere Herrn Dipl.-Ing. Jens Kruschwitz und Herrn Dipl. Chem. Ulrich Dahme für die stete und hilfreiche Diskussionsbereitschaft.

Essen, März 2006

Alexander Liebrecht

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Zementstein und Porenraum .....</b>	<b>3</b>
2.1.1	Zement .....	3
2.1.2	Hydratationsprozess .....	4
2.1.3	Zementsteinmodelle .....	6
2.1.4	Porenraum .....	8
<b>2.2</b>	<b>Wasser und Eis .....</b>	<b>10</b>
2.2.1	Allgemeines .....	10
2.2.2	Eigenschaften des Porenwassers .....	12
<b>2.3</b>	<b>Thermodynamik .....</b>	<b>14</b>
2.3.1	Grundsätze der Thermodynamik .....	14
2.3.2	Mechanisches Potential .....	16
2.3.3	Chemische Stabilität / Potential .....	17
2.3.4	Mechanische Stabilität .....	17
<b>2.4</b>	<b>Unterkühlung und Nukleationsprozesse .....</b>	<b>18</b>
2.4.1	Unterkühlung .....	18
2.4.2	Homogene Nukleation .....	20
2.4.3	Heterogene Nukleation .....	21
2.4.4	Kristallisation .....	23
2.4.5	Gefrierpunktserniedrigung .....	24
<b>2.5</b>	<b>Transportvorgänge .....</b>	<b>27</b>
2.5.1	Temperaturgradient .....	27
2.5.2	Unterschiedliche thermische Ausdehnung .....	27
2.5.3	Mikroislinsen .....	28
2.5.4	Osmose .....	29
2.5.5	Perkolationstheorie nach Scherer .....	30
<b>2.6</b>	<b>Schadenmechanismen .....</b>	<b>31</b>
2.6.1	Makroskopische Schadensmechanismen .....	31
2.6.2	Mikroskopische Schadensmechanismen .....	34
<b>2.7</b>	<b>Mikroislinsenmodell .....</b>	<b>35</b>
<b>2.8</b>	<b>Chemisches Schrumpfen .....</b>	<b>37</b>

---

<b>3</b>	<b>MESSMETHODEN</b> .....	<b>42</b>
<b>3.1</b>	<b><i>Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)</i></b> .....	<b>42</b>
<b>3.2</b>	<b><i>Längenänderung</i></b> .....	<b>43</b>
3.2.1	Allgemeines.....	43
3.2.2	Messmethode.....	44
<b>3.3</b>	<b><i>Quecksilberdruckporosimetrie</i></b> .....	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>MATERIALIEN UND LAGERUNG</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b><i>Materialien</i></b> .....	<b>47</b>
<b>4.2</b>	<b><i>Herstellung und Lagerung</i></b> .....	<b>49</b>
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>51</b>
<b>5.1</b>	<b><i>Phasenübergänge im Zementstein</i></b> .....	<b>51</b>
5.1.1	Eisbildung im Zementstein .....	51
5.1.2	Einfluss der Zusammensetzung der Porenlösung.....	55
5.1.3	Einfluss der Fremdoberflächen auf die Eisbildung .....	58
<b>5.2</b>	<b><i>Thermische Dehnung, Schädigungsmechanismen und Transportvorgänge im Zementstein</i></b> .....	<b>60</b>
5.2.1	Messbedingungen und Versuchsdurchführung.....	60
5.2.2	Dehnungsverhalten der Zementsteinproben mit unterschiedlichem Feuchtegehalt .....	62
5.2.3	Einfluss unterschiedlicher Porensysteme auf das Dehnungsverhalten des Zementsteins.....	68
5.2.4	Einfluss des Probenalters auf die Transportvorgänge.....	73
5.2.5	Einfluss der Zementzusammensetzung .....	77
5.2.6	Auswirkungen der Eisbildung im Zementstein.....	85
5.2.7	Frostschwinden und die Höhe des alpha-Wertes.....	88
5.2.8	Dehnungsverhalten der feinporösen Zementsteinproben .....	93
<b>5.3</b>	<b><i>Chemisches Schrumpfen</i></b> .....	<b>96</b>
5.3.1	Selbstaustrocknung.....	96
5.3.2	Ausbildung von Hohlräumen .....	108
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>111</b>
<b>7</b>	<b>AUSBLICK</b> .....	<b>116</b>
<b>8</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>117</b>
	<b>ANHANG</b> .....	<b>124</b>

## Index

### Symbole und Indizes:

<u>Symbol</u>	<u>Einheit</u>	<u>Erklärung</u>
$p$	Pa	Druck
$T$	K	absolute Temperatur
$S$	J/K	Entropie
$V$	$m^3$	Porenvolumen
$V_m$	$m^3/mol$	molares Volumen
$\rho$	$g/cm^3$	Dichte
$H$	J/kg	Enthalpie
$\mu$	J/mol	chemisches Potential
$\gamma$	N/m	Oberflächenspannung
$\alpha_T$	1/K	Wärmeausdehnungskoeffizient
$\varepsilon$	-	Ausdehnung
$\alpha$	-	Hydratationsgrad
$S_{cr}$	-	kritischer Sättigungsgrad
$r_h$	m	hydraulischer Radius

### Abkürzungen

DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
FC	Frostzyklen
HOZ	Hochofenzement
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
PZ	Portlandzement
r. F.	relative Feuchte
RGB	Radius-Gefrierpunktsbeziehung
w/z	Wasser / Zement - Wert





# 1 Einleitung und Zielsetzung

Der Baustoff Zement wurde im Jahre 1824 erfunden. Seit dem konnte man eine rasche Entwicklung beobachten, so dass heutzutage der Zement zu den am meist verarbeiteten Baustoffen der Welt gehört.

Die Dauerhaftigkeit der Bauwerke aus Beton gewinnt seit Vierzig Jahren an Bedeutung. Mit dem Problem Dauerhaftigkeit stellt sich auch die Frage, wie kommt es überhaupt zu einem Schaden am Bauwerk, welche Schädigungsmechanismen entstehen dabei und wie kann man diese Schäden vermeiden.

Der Beton wird stark durch die Umweltbedingungen wie feuchtes Klima, starke Temperaturschwankungen, Einsatz von Schadstoffen beansprucht. Einer der häufigsten Schadensursachen dabei ist der Frostschaden.

Der Zusammenhang zwischen Zementzusammensetzung, Entwicklung der Zementsteinstruktur und Anwendungsbedingungen von Zementstein und Beton wird seit Jahrzehnten intensiv erforscht. Es wurden mehrere Modelle vorgestellt, die die Transportvorgänge und die entstehenden Schädigungsmechanismen beschreiben. Das von Setzer entwickelte Mikroeislinnenmodell gewinnt in der letzten Zeit an Bedeutung und wird am häufigsten angewendet. Die Grundlagen dieses Modells liegen in den Oberflächenwechselwirkungen zwischen Zementsteinmatrix und Porenwasser, die einen erheblichen Einfluss auf das Gefrierverhalten des Porenwassers darstellen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist zu untersuchen, inwieweit die Eigenschaften des Zementsteins durch Wechselwirkungen zwischen der Festkörperoberfläche und des Porenwassers im Tieftemperaturbereich beeinflusst werden. Es soll die Eisbildung im Zementstein und deren Auswirkungen auf das Gefrierverhalten des Zementsteins zu beschreiben. Daher soll sich diese Arbeit schwerpunktmäßig auf die Messungen der Längenänderung und kalorimetrischen Messungen konzentrieren. Es soll der Einfluss der Oberflächenkräfte auf die Eisbildung weiter verfolgt werden und das Gefrierverhalten in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad und Porosität dargestellt werden.

Es soll insbesondere auf solche Schädigungsmechanismen und Transportvorgänge wie Eisdehnung und Frostschrumpfen detailliert eingegangen werden.

Die Untersuchungen sollen nicht nur darstellen, welchen Einfluss die Oberflächenkräfte auf das Gefrierverhalten des Porenwassers haben, sondern in welchem Zu-

sammenhang die Zusammensetzung der Porenlösung mit den Phasenübergängen steht.

Schließlich soll der Einfluss des chemischen Schrumpfens auf den Frostwiderstand näher untersucht werden, der eine wichtige Erkenntnis dieser Arbeit ist und dessen Rolle bei der Frostbelastung nicht vernachlässigt werden darf.

Ferner sollen die Ergebnisse eine Möglichkeit darstellen, um die mathematischen Modelle zur Darstellung des Gefrierprozesses weiterzuentwickeln.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Zementstein und Porenraum

#### 2.1.1 Zement

Zement ist ein feingemahlendes, hydraulisches Bindemittel, das mit Wasser ange-macht Zementleim ergibt, welcher durch Hydratation sowohl an der Luft als auch un-ter Wasser zu einem künstlichen Stein, dem Zementstein, erhärtet und raumbestän-dig bleibt.

Die Hauptbestandteile im Zement sind Verbindungen des CaO (gebrannter Kalk), SiO<sub>2</sub> (Kieselsäure), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tonerde) und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eisenoxid), die durch Sintern und Schmelzen entstanden sind. Neben den Hauptbestandteilen beeinflussen die Ne-benbestandteile wie Sulfate und Alkalien bestimmte Eigenschaften des Zementes. Daher ist eine Begrenzung des Massenanteils an Nebenbestandteilen im Zement erforderlich.

Nach DIN 1164-1 [18] und DIN EN 197-1 [24] werden Zemente in fünf Zementarten unterteilt:

CEM I	Portlandzement
CEM II	Portlandkompositzement
CEM III	Hochofenzement
CEM IV	Puzzolanzement
CEM V	Kompositzement

Die Zementarten unterscheiden sich durch den verschiedenen Anteil an Portlandze-mentklinker, Hüttensand, Flugasche.

Zemente bestehen hauptsächlich aus Klinkerphasen, die sich durch das „Sintern“ bei unterschiedlichen Temperaturen bilden. Mit im Klinker enthaltenen Klinkerphasen werden die Eigenschaften der Zemente bei ihrer Erhärtung anteilig beeinflusst [56]. In Tabelle 2.1 sind verschiedene Klinkerphasen aufgelistet, die die Eigenschaften von Zement sowohl positiv als auch beim bestimmten Massenanteil negativ beein-flussen können.

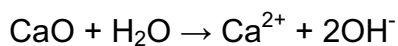
**Tabelle 2.1: Klinkerphasen, ihre Eigenschaften und Massenanteile [56], [78], [126]**

Klinkerphasen	Chemische Formeln	Kurzbezeichnung	Eigenschaften	Massenanteile im Klinker ( %)
Tricalciumsilicat (Alit)	3CaO*SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	Schnelle Erhärtung, hohe Hydratationswärme, hohe Festigkeit	45 bis 80
Dicalciumsilicat (Belit)	2CaO*SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	Langsame, stetige Erhärtung, niedrige Hydratationswärme	0 bis 30
Tricalciumaluminat (Aluminat)	3CaO*Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	Schnelle Reaktion mit H <sub>2</sub> O, hohe Hydratationswärme, fällig gegen Sulfatwässer, Schwindneigung	7 bis 15
Calciumaluminatferrit (Aluminatferrit)	4CaO(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	C <sub>4</sub> (A, F)	Langsame und geringe Erhärtung, widerstandsfähig gegen Sulfatwasser	4 bis 14
Freies CaO (Freikalk)	CaO	C	In geringen Mengen unschädlich, sonst Kalktreiben	0,1 bis 3
Freies MgO (Periklas)	MgO	M	In größeren Mengen Treiben	0,5 bis 4,5

### 2.1.2 Hydratationsprozess

Das Erstarren und Erhärten des Zementsteines erfolgt durch Reaktion zwischen Zementteilchen mit Wasser. Dabei entstehen Hydrate als feinste, submikroskopische, kolloidale Reaktionsprodukte. Die Reaktion verläuft am Anfang exotherm und wird in zwei verschiedene chemische Reaktionen unterschieden [56]:

- I. *Hydrolyse* – eine augenblicklich zu beobachtende Reaktion des Zementes mit Wasser beim Anmachen des Zementes, wobei Kalk in geringerem Umfang aus den Klinkerphasen freigesetzt wird und mit Wasser unter Bildung von OH<sup>-</sup>-Ionen reagiert.

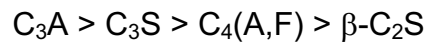


Dadurch steigt der pH-Wert sofort auf ca. 12,5 an, der Zementleim wird stark alkalisch und der Korrosionsschutz für die Bewehrung wird erreicht.

- II. *Hydratation* – eigentliche Erhärtungsreaktion, die nach dem Anmachen beginnt und wesentlich langsamer als die Hydrolyse verläuft. Die Hydratation führt zur Bildung von Calciumsilicathydraten, Calciumaluminathydraten und –ferrithydraten. Das Calciumsilicathydrat besitzt eine Kristallstruktur, die nadel-

und leistenförmig ist. Zwischen der Kristallstruktur können Wassermoleküle eingelagert werden, die dem chemisch gebundenen Wasser hinzugerechnet und als Zwischenschicht- oder Gelwasser bezeichnet werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Klinkerphasen in den ersten Tagen ist sehr unterschiedlich und wird wie folgt beschrieben [104]:



Der Verlauf der Hydratation des Portlandzementes unterscheidet sich teilweise deutlich von der Hydratation der einzelnen Klinkerphasen. Aufgrund der mehreren nebeneinander vorliegenden Phasen stellt sich ein anderes chemisches Gleichgewicht der wässrigen Phase ein, was auf die Bildung von Hydratationsprodukten auswirkt [106], [107].

Der Verlauf des Hydratationsprozesses [108] ist in der Abbildung 2.1 graphisch dargestellt. In den ersten Stunden wird eine Bildung von Syngenit und Ettringit aus  $C_3A$ -Phase beobachtet. Nach etwa 5 Stunden werden die Syngenit-Kristalle zersetzt und es bilden sich sekundärer Gips und Kaliumsulfat. Bei der Hydratation des  $C_3S$  werden nach etwa 2 Stunden die C-S-H-Phasen sowie Portlandit gebildet. Die C-S-H-Phasen haben eine nadel- oder plattenförmige Struktur. Nach 28 Tagen erreichen die C-S-H-Phasen eine Länge von 1  $\mu\text{m}$  und durch langsames Weiterwachsen wird die Gefüge verdichtet, wozu auch die langsame Reaktion  $\beta\text{-}C_2S$  beiträgt. Die Fasern können sowohl aneinander wachsen als auch miteinander verzahnen und damit die Gelporen bilden.

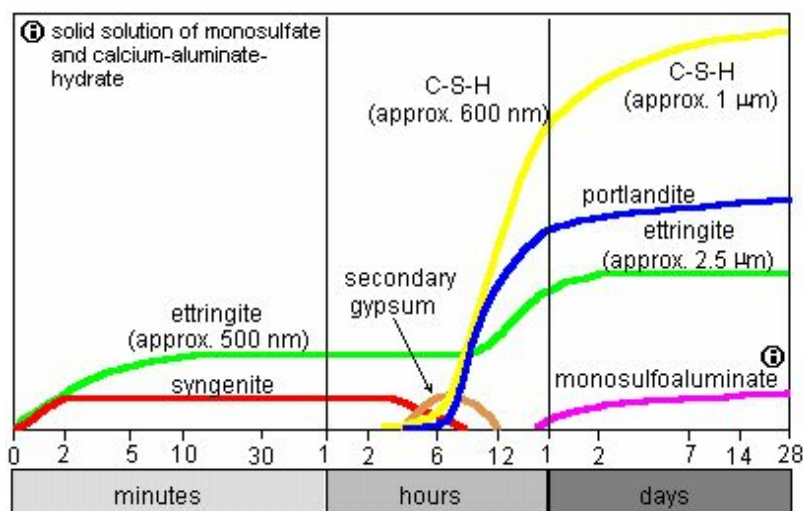


Abbildung 2.1: Verlauf des Hydratationsprozesses nach Stark [108]

Die Hydratationsgeschwindigkeit hängt von Eigenschaften der Ausgangsstoffe ab. Eine hohe Mahlfineinheit beschleunigt die Reaktion. Dies ist mit großer spezifischer Oberfläche verbunden. Als weitere Einflussgrößen können die Kristallgröße, Kristallgrößenverteilung genannt werden.

### 2.1.3 Zementsteinmodelle

Zementstein ist ein Hydratationsprodukt aus Zement und Wasser. Je nach unterschiedlichem Hydratationsgrad und Mischungsverhältnis des Wassers zu Zement entsteht der Zementstein mit unterschiedlicher Struktur. Der w/z-Wert unter 0,4 bewirkt, dass der Zementstein unvollständig hydratisiert ist, so dass im Zementstein nichtumgesetzter Zement vorliegt. Der größte Teil des Anmachwassers wird chemisch gebunden und zum anderen Teil physikalisch gebunden in den Gelporen. Sobald einen höheren w/z-Wert als 0,4 vorliegt, ist Überschusswasser im Zementstein vorhanden und die Kapillarporen werden ausgebildet.

In den letzten fünfzig Jahren wurden mehrere Zementsteinmodelle vorgestellt, die nicht nur Zementsteinstruktur beschreiben, sondern auch die Wechselwirkungen zwischen Zementsteinmatrix und Porenwasser berücksichtigen.

#### *Zementsteinmodell nach Powers*

Das erste Modell wurde in vierziger Jahren von Powers und seinen Mitarbeiter vorgestellt [72]. Powers hat eine Klassifizierung des Porenraumes vorgenommen, in dem er die Poren in die Gel- und Kapillarporen unterteilte. Er konnte die Gelporengröße auf zwischen 2 bis 4 nm bestimmen. Die Kapillarporengröße hat er nur als wesentlich größer als die Gelporen eingestuft. Anhand seiner Messungen konnte er feststellen, dass die Kapillarporen sich nur dann ausbilden, wenn der w/z-Wert größer als 0,44 ist, sonst sind nur die Gelporen vorhanden.

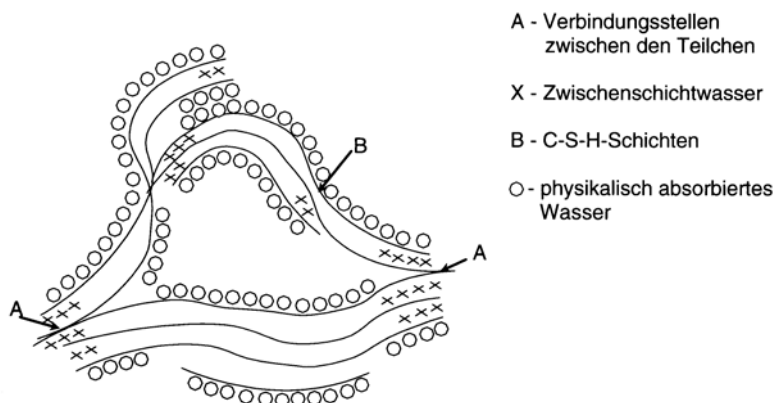
Das, im Zementstein, gebundene Wasser wurde von Powers in drei Typen getrennt:

- a. Chemisch gebundenes Wasser (nichtverdampfbar)  
Dieses Wasser existiert als OH-Gruppe in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sowie ist möglicherweise in die Calciumaluminatsulfate eingebunden.
- b. Gelwasser (verdampfbar)  
Das Wasser wird durch Oberflächenkräfte in den Gelporen adsorbiert.
- c. Kapillarwasser (verdampfbar)  
Das Wasser befindet sich in Kapillarporen und wird durch Oberflächenkräfte nicht beeinflusst.

Er konnte feststellen, dass im Zementstein 20 – 25 % Wasser chemisch und 19 – 24 % physikalisch in den Gelporen gebunden wird. Die Höhe an chemisch gebundenem Wasser ist von Zementart abhängig.

#### *Zementsteinmodell nach Feldman und Sereda*

Das Modell setzte aus einem völlig zufälligen Aufgebot an einzelnen Schichten zusammen und formte unregelmäßigen Zwischenschichtplatz. Wasser kann sich an und aus heraus der Zwischenschichtstelle nach dem Trocknen bewegen.



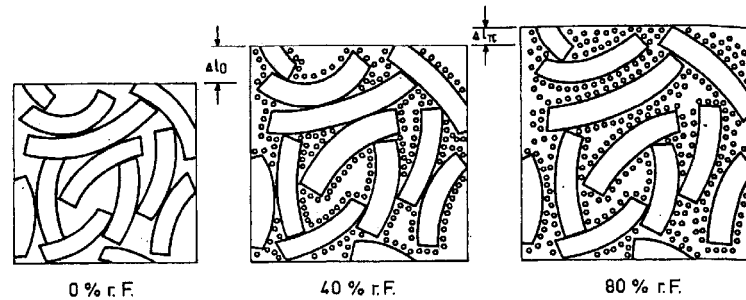
**Abbildung 2.2: Zementsteinmodell nach Feldman und Sereda**

In ihrem Modell unterscheiden sie zwischen adsorbiertem Wasser und Zwischenschichtwasser, Abbildung 2.2. An einigen Stellen sind die Hydratationsprodukte miteinander chemisch gebunden. Bei der Befeuchtung der trockenen Probe wird das Wasser physikalisch an der Oberfläche adsorbiert und gleichzeitig als Zwischenschichtwasser in gewellten Plättchen eingebaut. Anhand der Messungen der Längenänderung infolge Sorption von Wasser und Methanol konnte festgestellt werden, dass infolge der Trocknung der Probe bei 105°C eine Veränderung der Zementsteinstruktur stattfindet, die zu irreversiblen Schwinden führt.

#### *Münchener Modell nach Wittmann und Setzer*

Um das Verhalten der Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Feuchte im Beton zu beschreiben, wurde von Wittmann und Setzer [120] das sogenannte "Münchener Modell", Abbildung 2.3, entwickelt.





**Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des "Münchener Modells" [120]**

Nahezu alle Eigenschaften des Betons werden vom Feuchtegehalt beeinflusst. Aus diesem Grund stellt das Modell die Wechselwirkung zwischen Zementsteinmatrix und dem absorbierten Wasser in den Mittelpunkt.

Als Grundlage für dieses Modell dienen zwei Elemente, die Oberflächenenergie und der Spaltdruck.

Aufgrund der Oberflächenenergie bestrebt jedes Teilchen seine Oberfläche zu minimieren, so dass im trockenen Zustand die trockenen Teilchen des Gelgerüsts durch die Oberflächenspannung komprimiert sind. Zwischen den tafelförmigen C-S-H-Partikeln, die durch Hydratation entstehen, lagert sich mit zunehmender Feuchtigkeit adsorptiv gebundenes Wasser an. Dadurch nimmt die Oberflächenspannung ab und das Gelgerüst dehnt sich aus.

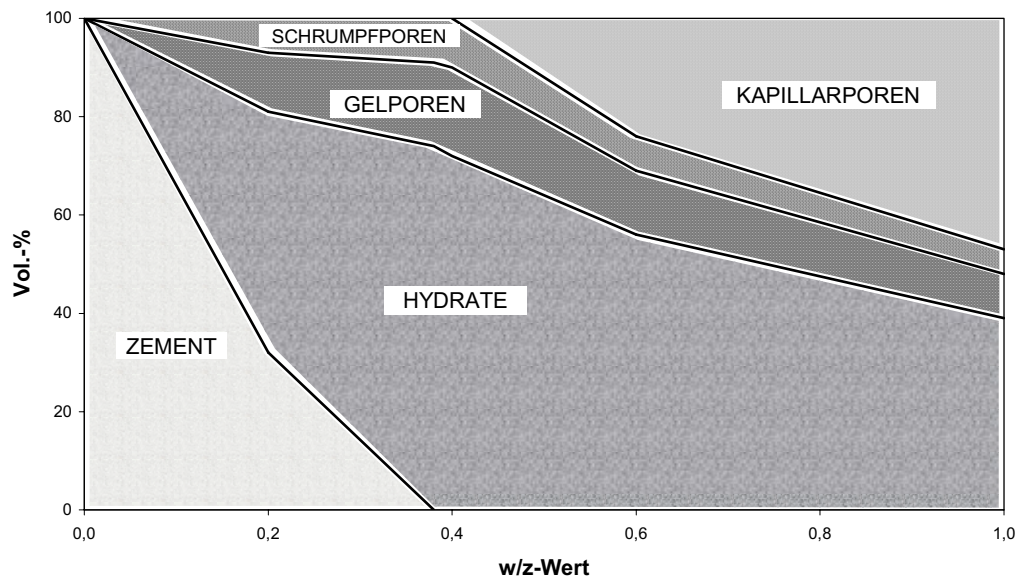
Bei höheren Feuchten ab 60% können C-S-H-Partikel durch den Spaltdruck und der geschwächten Van-der-Waals-Wechselwirkung auseinander gedrückt werden und ab 80 % relativer Feuchte verlieren sie fast vollständig den Kontakt zueinander. Man könnte sagen, dass sich das Gefüge mit steigender Feuchte auflockert.

#### 2.1.4 Porenraum

Zementstein ist ein poröser Baustoff, deren Porosität in wesentlichen vom  $w/z$ -Wert, vom Hydratationsgrad und von der Zementart abhängig ist. Die Porengrößenverteilung liegt im Bereich zwischen 1 nm und 1 mm. Powers [72] hat die Poren in Gel- und Kapillarporen unterteilt (Kapitel 2.1.3). Der größte Einfluss auf die Porosität hat der  $w/z$ -Wert und zwar mit steigendem Wassergehalt erhöht sich die Porosität, so dass z.B. bei einem  $w/z$ -Wert von 0,6 eine Porosität bis zu 50 Vol.-% erreicht wird.

Eine weitere Klassifizierung des Porenraumes wurde von Romberg [82], [83] anhand der Messungen der Quecksilberdruckporosimetrie vorgenommen. Es wurde ange-

nommen, dass alle Poren miteinander verbunden und durchgehend sind. In zementgebundenen Baustoffen werden mehrere Porenarten unterschieden. Das Vorhandensein von bestimmten Porenarten hängt entscheidend von solchen Einflussfaktoren wie Mischungszusammensetzung und Herstellung ab. Der Aufbau des Zementsteinengerüsts in Abhängigkeit des w/z-Wertes wird schematisch in der Abbildung 2.4 dargestellt.



**Abbildung 2.4: Aufbau des Zementsteines in Abhängigkeit von w/z-Wert**

Die einzelnen Porenarten werden folgendermassen beschrieben.

### Gelporen

Durch Hydratation wird etwa 25 M.-% chemisch und 19 M.-% physikalisch gebundenem Wasser in das Kristallgitter eingebaut. Zwischen den bei der Hydratation gebildeten Zementpartikeln verbleiben kleinste, wassergefüllte, verbundene Hohlräume, die man Gelporen nennt. Das in den Gelporen verbleibende Wasser wird zum großen Teil als einmolekulare Wasserschicht an der Porenwandung physikalisch adsorbiert. Die Bindung an die Hydratationsprodukte ist fast genau so groß wie die des chemisch gebundenen Wasser. So bleiben die Gelporen auch nach langer Trocknungszeit durch das Gelwasser geschlossen und lassen keinen Flüssigkeitstransport zu. Die Größe der Gelporen liegt zwischen 1 und 10 nm.

### Schrumpfporen

Durch die Schrumpfvorgänge, die bei den Reaktionen der Ausgangsstoffe mit Wasser ablaufen, entstehen die Schrumpfporen. Die Schrumpfporen werden oft zu den

Gelporen zugeordnet. Es wird teilweise ein Porenbereich zwischen 0,5 und 30 nm angegeben.

### **Kapillarporen**

Bei Verwendung von w/z-Werten  $> 0,4$  wird Überschusswasser nicht zur Hydratation herangezogen, sondern verbleibt im erhärteten Zementstein. Beim Verdunsten dieses Wassers verbleiben im Zementstein Poren, die als Kapillarporen bezeichnet werden.

Das, in Kapillarporen eingelagerte, Wasser hat im Gegensatz zu Gelwasser nicht so hohe Bindungskraft. Die Kapillarporen werden nur teilweise mit Wasser gefüllt und sogar bei 60 % rel. Luftfeuchte vollständig ausgetrocknet.

### **Künstliche Luftporen**

Es sind meist kugelförmige Poren, die mit dem bloßen Auge sichtbar sind. Die Poren werden dem Zementleim während des Mischens zugeführt. Der Anteil an Luftporen beträgt beim normalverdichteten Beton 1 - 2 Vol.-%. Zur Erhöhung des Frost- und Frost-Tausalz-Widerstandes werden Luftporen zusätzlich mit Hilfe von Luftporenbildner zugeführt.

### **Verdichtungsporen**

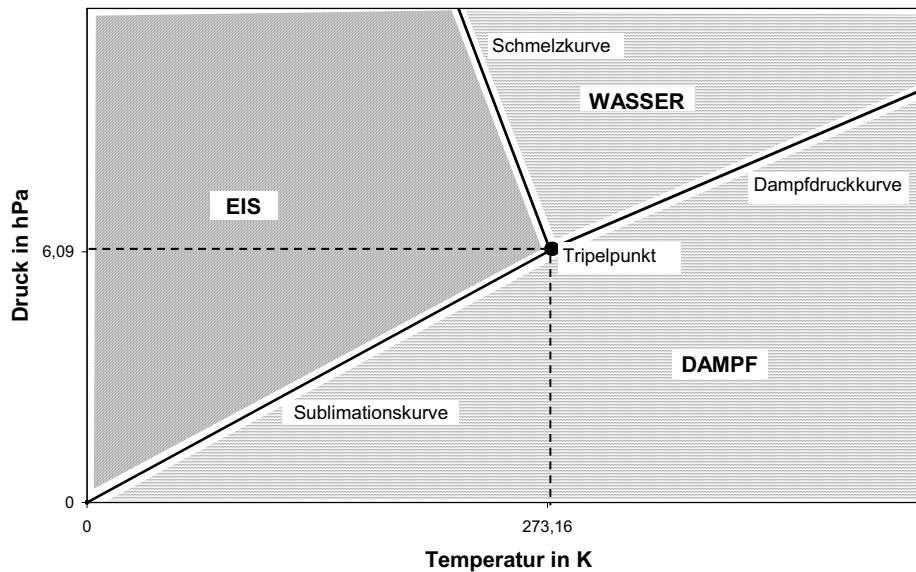
Verdichtungsporen bleiben beim Einbringen und Verdichten ungewollt im Frischbeton und reduzieren die Druckfestigkeit. Sie sind unregelmäßig geformt und mit Wasser und/oder Luft gefüllt. Deren Gehalt im Beton liegt bei ca. 1 Vol.-%

Eine weitere Klassifizierung wurde von Setzer [97] in 90-er Jahren vorgenommen. Setzer hat insbesondere der Einfluss der Porengröße auf die Eigenschaften des Porenwassers bezogen. Eine detaillierte Beschreibung dieser Klassifizierung findet weiterem Kapitel statt.

## **2.2 Wasser und Eis**

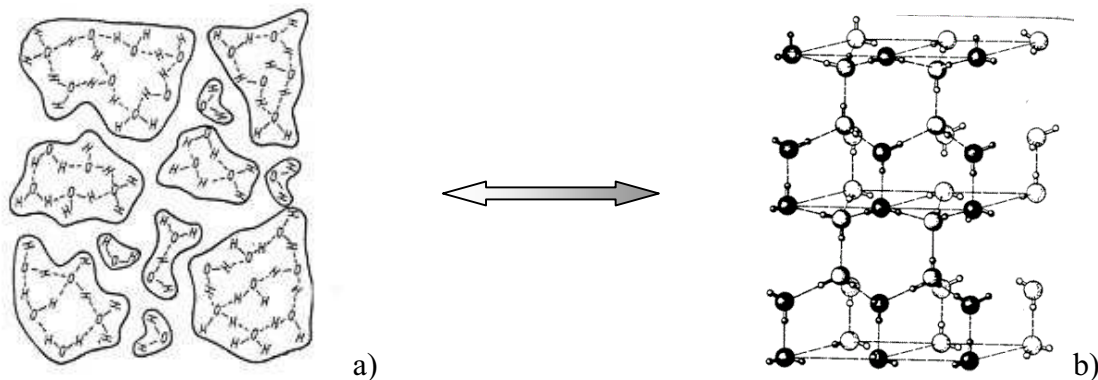
### **2.2.1 Allgemeines**

Wasser als Stoff kommt auf und unter der Erdoberfläche vor. Die besonderen Eigenschaften des Wassers ist die gleichzeitige Existenz in drei Aggregatzuständen fest, flüssig und dampfförmig. Aggregatzustände und Phasenübergänge können in einem Zustandsdiagramm, Abbildung 2.5, dargestellt werden.



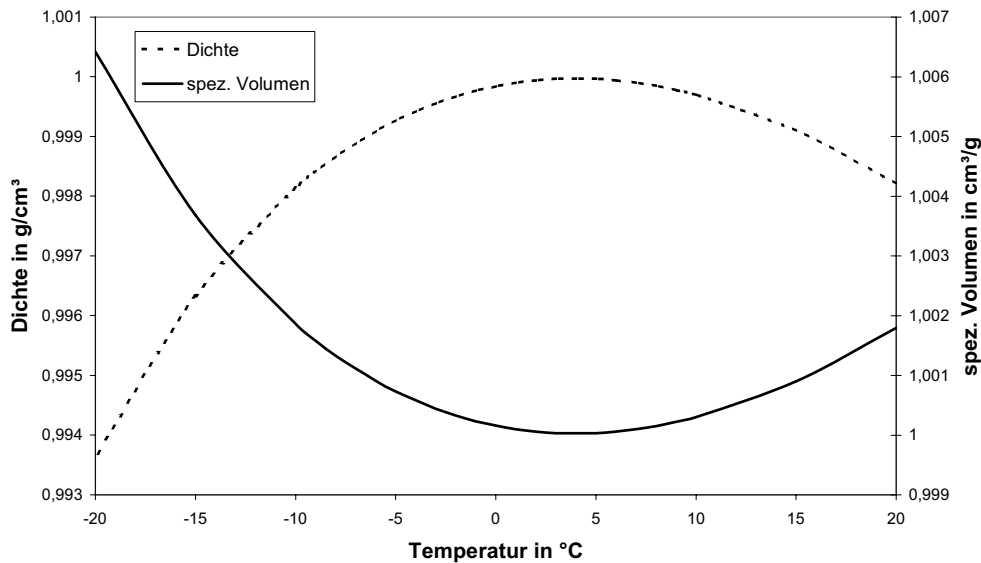
**Abbildung 2.5: Zustandsdiagramm von Wasser**

Das freie Wasser besteht aus einem Gemisch von ungebundenen Einzelmolekülen (Monomeren) und durch Wasserstoffbrückenbindung (H-Bindung) verbundenen "Clustern" von mehreren Molekülen, deren Größe und Anteil variabel ist. Der Phasenübergang Wasser-Eis führt dazu, dass ein festes Netzwerk mit einer hexagonalen Kristallstruktur (Eis Ih) sich ausbildet, Abbildung 2.6. Die spezifische Wärme beim Phasenübergang beträgt 333,75 kJ/kg.



**Abbildung 2.6: Strukturaufbau von Wasser a) und Eis Ih b).**

Eine wichtige Eigenschaft des Wassers in Hinblick auf die durchgeführten Experimente ist die Veränderung der Dichte in Abhängigkeit zur Temperatur, Abbildung 2.7. Das Maximum an Dichte wird bei 4°C erreicht und nimmt zur höheren Temperaturen langsam ab. Im Bereich des unterkühlten Wassers unter 0°C wird dagegen eine starke Dichteabnahme beobachtet. Das reine Wasser lässt sich bis – 39°C unterkühlen und erst, wenn die eisfördernde Keime im Wasser vorliegen, verschiebt sich die Gefrieretemperatur nach oben.



**Abbildung 2.7:** Spezifisches Volumen und Dichte des Wassers als Funktion der Temperatur

## 2.2.2 Eigenschaften des Porenwassers

Die Eigenschaften des Porenwassers unterscheiden sich erheblich von Eigenschaften des freien Wassers. Das Verhalten des Porenwassers im Zementstein bzw. im Beton ist durch eine Absenkung des Gefrierpunktes in den Gelporen charakterisiert. Der Hauptgrund dafür sind die Oberflächenkräfte bzw. die Oberflächenwechselwirkungen zwischen dem Porenwasser und der Zementsteinmatrix. Setzer [92] hat die Wirkung der Oberflächenkräfte auf die Eigenschaften des Porenwassers durch Oberflächenspannungen beschrieben. Das Modell beschreibt, dass auch innerhalb einer Pore ein Gleichgewicht zwischen Wasser und Eis sich einstellen kann.

Die Eigenschaften des Porenwassers werden durch die Porenstruktur des Zementsteins stark beeinflusst. Die Gefrierpunktserniedrigung ist umso höher, je kleiner die Pore wird und erreicht bis zu  $-60^{\circ}\text{C}$ . Dies wurde von Stockhausen, Dorner, Zech und Setzer [111] mit Hilfe DTA-Messungen nachgewiesen. Das chemische Potential von adsorbiertem Wasser auf der Festkörperoberfläche ist aufgrund der Wirkung der Van-der-Waals-Kräfte niedriger als das von freiem Wasser. Das bedeutet, dass Wasser außerhalb der Reichweite von Oberflächenkräften, also in größeren Poren, zuerst gefriert. Die Eigenschaften des Wassers im Zementstein wurden für unterschiedlichen Sättigungsgrad und Porenradius in vier Modifikationen unterteilt: „bulk“-Wasser, kapillarkondensiertes, strukturiertes und adsorbiertes Wasser [111], [112]. Als Grenzradius für „bulk“-Eigenschaften wird  $r > 100\text{ nm}$  angegeben.

Die Abnahme der Beweglichkeit vom Wasser mit abnehmendem Porenradius wurde vom Zech [123] mit den Messungen der Dielektrizitätskonstante nachgewiesen. Er zeigte, dass die Dielektrizitätskonstante von wassergefüllten Gelporen im Feuchtebereich 60 - 90 % r. F. um einen Faktor  $10^2$  bis  $10^4$  reduziert wird und das Wasser erst zwischen  $-30^\circ\text{C}$  und  $-45^\circ\text{C}$  gefriert. Die Beweglichkeit von adsorbiertem Wasser bei niedrigerem Wassergehalt ist so stark reduziert, dass das Wasser bis  $-60^\circ\text{C}$  ungefroren bleibt.

Weiterhin wurde vom Setzer [97] eine Klassifizierung des Porenwassers bezüglich den Porenradius vorgenommen, die in der Tabelle 2.2 zusammengefasst ist.

**Tabelle 2.2: Einteilung der Poren und des Porenwassers [97]**

Bezeichnung	Porenradius	Art des Porenwassers
Grobporen	$r_H > 1 \text{ mm}$	- leer
Makrokapillarporen	$1 \text{ mm} > r_H > 30 \text{ }\mu\text{m}$	- Makroskopisches Wasser - Hohe Beweglichkeit, geringer Kapillardruck - Makroskopisches Gefrierverhalten
Mesokapillarporen	$30 \text{ }\mu\text{m} > r_H > 1 \text{ }\mu\text{m}$	- Makroskopisches Wasser - Noch beweglich, großer Kapillardruck - Makroskopisches Gefrierverhalten
Mikrokapillarporen	$1 \text{ }\mu\text{m} > r_H > 30 \text{ nm}$	- Makroskopisches Wasser - Kaum beweglich, extremer Kapillardruck - Makroskopisches Gefrierverhalten
Mesogelporen	$30 \text{ nm} > r_H > 1 \text{ nm}$	- Vorstrukturiertes Wasser - Verdunstung in 50 % rel. Feuchte - Gefrierpunktsdepression durch Oberflächenkräfte
Mikrogelporen	$r_H < 1 \text{ nm}$	- Strukturiertes Wasser, stark gestört - Starker Einfluss von Oberflächenkräften

Die Untersuchungen von Whalley [119] zeigten, dass es mindestens acht Eismodifikationen in Abhängigkeit vom Druck gibt, Abbildung 2.8. Für die Eisstruktur im Zementstein kommen nur Eismodifikation I-III in Frage, da die anderen Modifikationen Drücke weit jenseits der Festigkeit von Zementstein erfordern. Badmann [7] konnte anhand röntgenographischen Untersuchungen feststellen, dass im Zementstein bis zur Temperatur von  $-35^\circ\text{C}$  meistens hexagonales Eis I<sub>h</sub> gebildet wird und bei tieferen Temperaturen auch in geringeren Mengen kubisches Eis I<sub>c</sub> sich ausbilden kann.

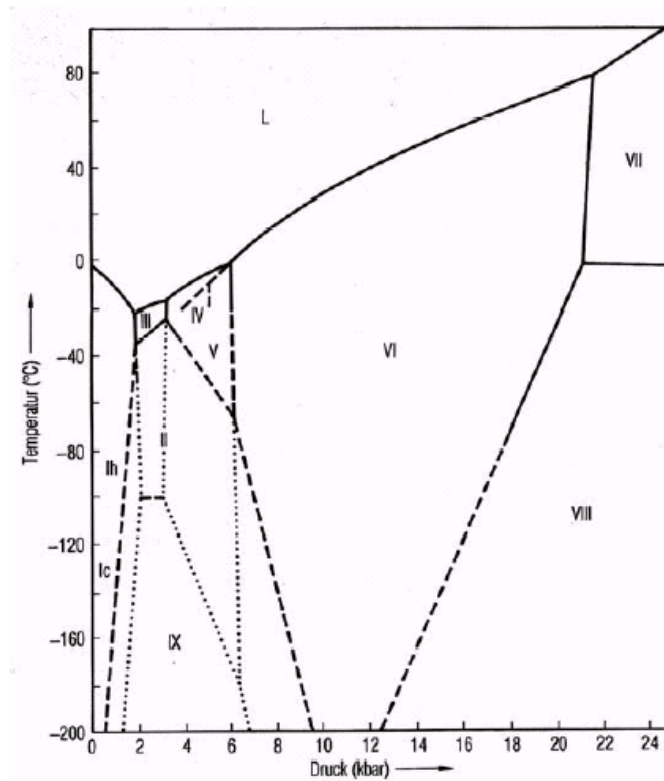


Abbildung 2.8: Phasendiagramm Eis

## 2.3 Thermodynamik

### 2.3.1 Grundsätze der Thermodynamik

Erster und einer der wichtigsten Grundprinzipien in Thermodynamik ist der Energieerhaltungssatz, der auch als 1. Hauptsatz der Thermodynamik genannt wird. Der 1. Hauptsatz besagt, dass die Änderung der *inneren Energie*  $dU$  in einem geschlossenen System mit der verrichteten Arbeit  $W$  und dementsprechender Wärmezufuhr bzw. Wärmeentnahme verbunden ist und unveränderlich bleibt.

$$dU = \delta Q + \delta W = 0 \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Für ein System, das eine konstante Zusammensetzung besitzt und nur Volumenarbeit erlaubt, kann eine thermodynamische Beziehung aufgestellt werden.

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{Gl. 2.2})$$

- T: absolute Temperatur
- S: Entropie
- p: Druck
- V: Volumen

Während eines Prozesses, den man bei konstantem Volumen durchführt, wird keine mechanische Arbeit verrichtet und somit ist die Änderung der inneren Energie gleich der abgegebenen Wärmemenge. In einem isobaren System wird zusätzlich Volumenarbeit verrichtet. Die Wärmeabgabe in solchem Fall definiert man als Enthalpie  $H$ .

$$H = U + pV \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Die Enthalpiezunahme ist gleich der vom System bei konstantem Druck aufgenommenen Wärme, wenn man keine andere Arbeit als Volumenarbeit leistet.

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Die Beschreibung eines isothermen und isochoren Systems erfolgt mit Hilfe einer Zustandsfunktion, die als Helmholtzsche freie Energie definiert ist.

$$F = U - TS \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Das vollständige Differential dieser Funktion ist:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Am häufigsten vorkommende Bedingungen sind, wenn bei einem geschlossenen System Temperatur und Druck konstant sind. Solche Zustand kann man mit Hilfe Gibbsche freie Energie beschreiben.

$$G = H - TS \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Das vollständige Differential dieser Funktion ist:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Ein geschlossenes System, das aus einem reinen Stoff besteht, der in zwei Phasen vorliegen kann, oder in einer bestimmten Phase mehr als eine Komponente enthält, dann kann seinen Zustand nicht spezifiziert werden, ohne dass die Zusammensetzung dieser Phase angegeben wird. Demzufolge muss man die Zustandfunktionen noch in Abhängigkeit von Stoffmenge  $n_i$  berücksichtigen. Es ergibt sich dann:



$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \\
 dH &= TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \\
 dF &= -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \\
 dG &= -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 2.9}$$

Der Koeffizient  $\mu_i$  wird dabei als chemisches Potential bezeichnet und beschreibt die Änderung der freien Enthalpie eines Systems bei einer Änderung der Molzahl der Komponente.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i}
 \tag{Gl. 2.10}$$

Betrachtet man ein dispersen System, so muss man die Änderung der Oberflächenenergie  $\gamma dA$  in der Zustandsgleichung berücksichtigen.

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \\
 dH &= TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \\
 dF &= -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \\
 dG &= -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 2.11}$$

Unter isobaren und isothermen Bedingungen kann die Grenzflächenspannung  $\gamma$  aus der partiellen Ableitung der Gibbsschen freien Energie nach der Größe der Grenzfläche errechnet werden.

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p}
 \tag{Gl. 2.12}$$

### 2.3.2 Mechanisches Potential

In einem porösen System können Wasser, Wasserdampf und Eis gleichzeitig koexistieren. Das ist nur dann möglich, wenn chemisches und mechanisches Stabilitätskriterium erfüllt sind. Chemisches Stabilitätskriterium ist erfüllt, wenn das chemische Potential von allen Phasen gleich ist. Um mechanisches Gleichgewicht zu bilden, muss ein mechanisches Potential definiert werden. Das mechanische Potential  $\Omega$  wurde vom Setzer [93], [94] wie folgt beschrieben.

$$\begin{aligned}
 \Omega &= U - ST - n\mu \\
 d\Omega &= -SdT - pdV + \gamma dA - nd\mu
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 2.13}$$

Dabei sind Volumen und Oberfläche extensive und Temperatur und Druck intensive thermodynamische Parameter. Damit ist das mechanische Potential gegeben:

$$\Omega = -V \cdot p + \gamma \cdot A \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Das mechanische Potential ist besonders geeignet für poröse Systeme, da der Einfluss der Oberfläche sehr stark ausgeprägt ist.

### 2.3.3 Chemische Stabilität / Potential

Mit den Gleichungen [13] und [14] erhält man die modifizierte Gibbs-Duhem Gleichung:

$$d\mu = -\frac{S}{n}dT + \frac{V}{n}dp - \frac{A}{n}d\gamma = -sdT + vdp - \frac{A}{n}d\gamma \quad (\text{Gl. 2.15})$$

s: molare Entropie  
v: molares Volumen

Wenn die Adsorption vernachlässigt werden kann, kann der letzte Term für die Beschreibung des Oberflächeneinflusses auch vernachlässigt werden. Somit erhält man die Gibbs-Duhem Gleichung für drei Phasen:

$$\delta\mu_k = -s_k\delta T + v_k\delta p_k \quad (\text{Gl. 2.16})$$

(k = i für Eis; k = l für Wasser; k = v für Wasserdampf)

Für die chemische Stabilität muss das chemische Potential für alle im Kontakt befindlichen Phasen gleich sein.

### 2.3.4 Mechanische Stabilität

Setzer [93] hat für ein System, in dem zwei Phasen A und B mit einer Grenzfläche  $i$  gleichzeitig koexistieren, ein mechanisches Stabilitätskriterium abgeleitet. Setzer betrachtet zwei Phasen, wo eine Phase A in der Phase B sich befindet und das gesamte Volumen konstant bleibt. Die Potentialänderung beim Phasenübergang kann mit Hilfe folgender Gleichung berechnet werden.

$$\Delta\Omega = -(p_A - p_B)V_A + \sum_i \gamma_i A_i \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Unter Gleichgewichtsbedingungen, wenn die Temperatur und das chemische Potential konstant sind,  $d\Omega = dT = d\mu = 0$ , ist das Gleichgewicht für das mechanische Potential gegeben als:

$$d\Omega = -(p_A - p_B)dV_A + \sum_i \gamma_i dA_i \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Daraus ergibt sich das mechanische Stabilitätskriterium.

$$\Delta p_{AB} = (p_A - p_B) = \sum_i \gamma_i \left( \frac{\partial A_i}{\partial V_A} \right)_{T,\mu} \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Entspricht die Druckdifferenz den geometrischen Eigenschaften der nicht benetzenden Phase, dann befinden sich beide Phasen im Gleichgewicht. Sobald das Stabilitätskriterium verletzt wird, kommt es zu einem Phasenübergang bzw. findet das Eiswachstum durch die Perkolation im porösen System statt.

## 2.4 Unterkühlung und Nukleationsprozesse

### 2.4.1 Unterkühlung

Der Gefrierpunkt des Wassers liegt unter Normalbedingungen bei Null Grad. Die Messungen zeigen dagegen, dass die Phasenumwandlung nicht stattfindet, obwohl die Phasengrenze erreicht wurde. Stattdessen findet der Phasenübergang nur dann statt, wenn ausreichende Übersättigung bzw. Unterkühlung vorliegt.

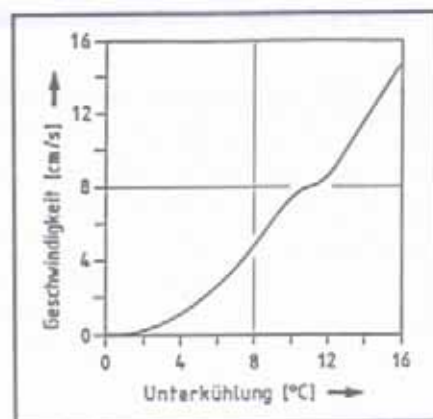
Das Wasser befindet sich beim Abkühlen unter dem Gefrierpunkt in einem thermodynamisch metastabilen Zustand. Der Zustand muss von der Gefrierpunktniedrigung unterschieden werden. Normalerweise bilden sich im Wasser durch die zufällige Molekülbewegung immer einige Anhäufungen (Cluster) von Wassermolekülen in geordneter Form. Das Wachstum von Cluster ist nur dann möglich, wenn ein Kristallkeim eine bestimmte Mindestgröße erreicht hat, ansonsten zerfallen sie genau so schnell wie sie gebildet wurden und wachsen nicht weiter.

Die, seit hundert Jahren, laufenden Untersuchungen zum Gefrierverhalten des Wassers brachten Ergebnis, dass die maximale Unterkühlung des Wassers von dem Volumen, dem Reinheitsgrad und der Abkühlgeschwindigkeit abhängt [14]. Die Keimbildung beim Wasser ist ein statistischer Prozess.

Das Ausmaß der Unterkühlung des Porenwassers im Zementstein bzw. im Beton hängt von vielen Faktoren ab. Einer davon ist, ob die Oberfläche vom Probekörper mit Eisschicht bedeckt ist. Die Bildung von Eiskristallen und deren Wachstum kann von außen initiiert werden, in dem die Oberfläche vereist ist oder durch andere keimbildungsfördernde Stoffe bedeckt ist. Harnik und Meier [66] konnten durch ihre Messungen an mit Silberjodid bedeckten Zementsteinproben zeigen, dass die Gefrier-temperatur sich infolgedessen um bis zu neuen Grad nach oben verschoben hat.

Neben der Oberflächenbeschaffenheit spielen auch solche Faktoren wie die Proben-größe, die Abkühlgeschwindigkeit und die Art der Porenlösung bei der Unterkühlung eine Rolle [13], [45], [64], [79].

Die Höhe der Unterkühlung hat einen erheblichen Einfluss auf Wachstumsgeschwindigkeit des Eises. Die Untersuchungen von Meier [64] haben gezeigt, dass die Wachstumsgeschwindigkeit des Eises mit der Unterkühlung stark ansteigt, Abbildung 2.9. Infolge starker Wachstumsgeschwindigkeit kann es dazuführen, dass durch schlagartige Eisbildung die Wasserumverteilung im Beton behindert wird [66].



**Abbildung 2.9:** Wachstumsgeschwindigkeit des Eises in Abhängigkeit der Unterkühlung des Wassers [66]

Erbaydar konnte anhand der Untersuchungen am Beton feststellen, dass je größer die Unterkühlung ist, umso größer ist die spontane Temperaturerhöhung [30]. Die spontane Eisbildung tritt bei verschiedener Temperatur auf, da der Gefrierprozess ein statistischer Prozess ist. Erbaydar hat alle Fälle durch zwei Hüllkurven beschrieben, Abbildung 2.10. Die untere Temperaturkurve entspricht der Temperaturänderung der Probe, wenn keine Eisbildung stattfinden würde. Sie verläuft linear. Die obere Hüllkurve beschreibt den Temperaturverlauf, wenn die Eisbildung stetig verläuft. Aufgrund der freiwerdenden Wärme bei der Eisbildung kommt es zu einem Temperatur-

sprung, wobei das Porenwasser auf die Gleichgewichtstemperatur erwärmt wird, bei der die Keimbildung eingesetzt wurde.

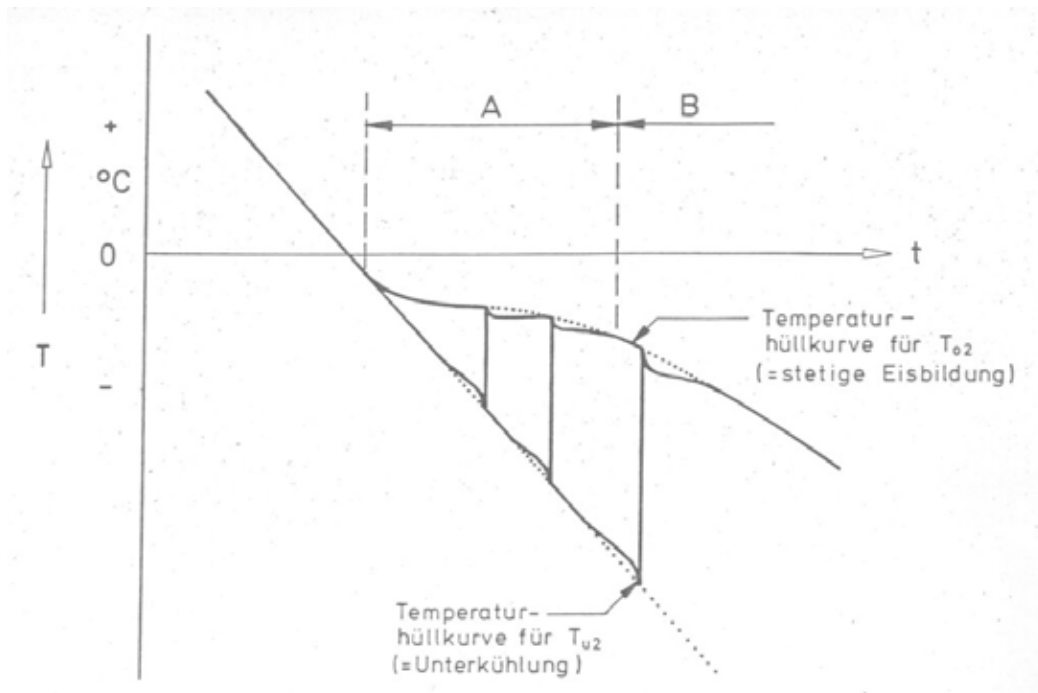


Abbildung 2.10: Verlauf der spontanen Temperaturerhöhung [30]

## 2.4.2 Homogene Nukleation

Sind beim Phasenübergang Wasser-Eis keine fremde Partikel im Wasser vorhanden, die die Eisbildung begünstigen, d. h. wenn die Eiskeime durch die Cluster von Wassermolekülen erzeugt werden, handelt es sich um eine homogene Nukleation. Die homogene Eis-Nukleation tritt erst nach einer Unterkühlung auf etwa  $-40^{\circ}\text{C}$  ein.

Entsprechend der Keimbildungstheorie sind Kristallkeime nur dann stabil, wenn die freie Keimbildungsenthalpie einen Wert gleich oder kleiner Null annimmt.

$$\Delta G_{E,W} = 4\pi r^2 \cdot \phi_{E,W} - 4/3\pi r^3 \cdot \Delta\mu \cdot N_V \quad (\text{Gl. 2.20})$$

$\Delta G_{E,W}$	-	freie Keimbildungsenthalpie Eis/Wasser
$r$	-	Radius des Eiskeims
$\phi_{E,W}$	-	Grenzflächenenergie Eis/Wasser
$\Delta\mu$	-	chemisches Potential zwischen Eis und Wasser
$N_V$	-	Zahl der Moleküle pro $\text{cm}^3$

Bei der Keimbildungsenthalpie spielen eine Rolle die freie Volumenenthalpie als Energiedifferenz zwischen Kristall und Mutterphase und die Oberflächenenergie des sich bildenden Kristallkeims mit dem Radius  $r$ . Die Oberflächenenergie ist solange dominierend bis ein stabiler Kristallkeim mit dem Radius  $r$  sich gebildet hat. Wie in

der Abbildung 2.11 dargestellt ist, oberhalb eines kritischen Radius  $r_k$  dominiert der Volumenanteil und es können die stabilen Keime gebildet werden und dann weiterwachsen. Bei den stabilen Keimen handelt es sich um Anhäufungen von 50 - 100 Wassermolekülen.

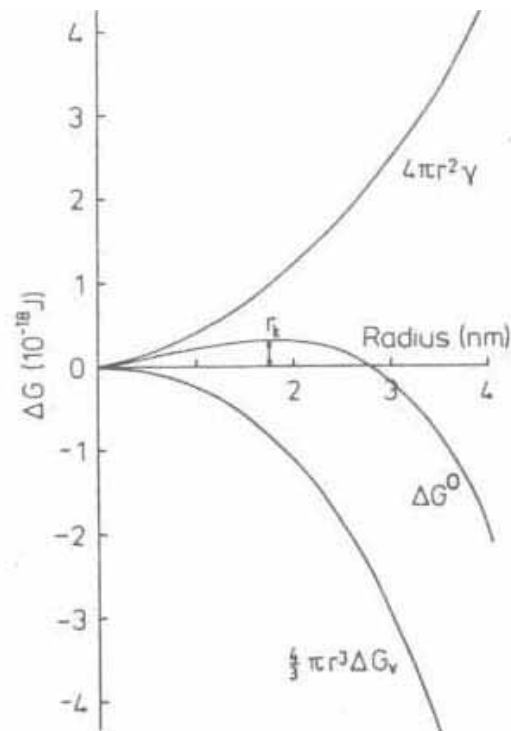


Abbildung 2.11: Energetische Verhältnisse bei der homogenen Keimbildung

### 2.4.3 Heterogene Nukleation

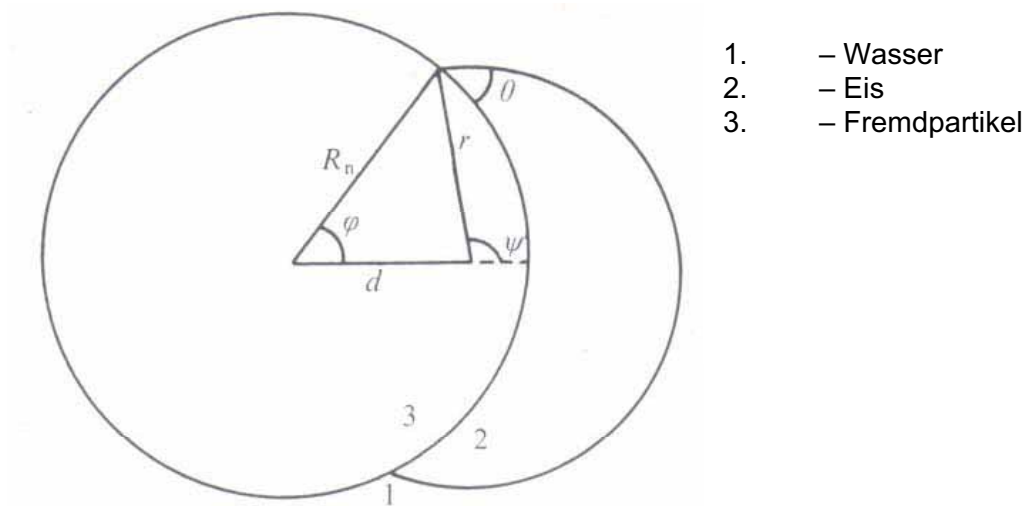
Wird die Eisbildung des unterkühlten Wassers durch fremde Oberflächen hervorgerufen, spricht man von der heterogenen Nukleation. Im Gegensatz zur homogenen Nukleation sollte man bei der heterogenen Nukleation zwei Arten unterscheiden: direkte Eisbildung aus der Gasphase und der Nukleationsprozess des unterkühlten Wassers [48]. Durch das Vorhandensein von fremden Partikeln im Wasser reduziert sich die notwendige Übersättigung im Vergleich zur homogenen Nukleation und der Phasenübergang findet bei deutlich höheren Temperaturen statt.

Fletcher konnte mathematischer Zusammenhang zwischen der Zunahme der freien Energie  $\Delta G$  und Grenzflächenspannung  $\sigma$  zwischen der Partikel und dem Eis aufstellen. Dabei wurde eine vereinfachte Annahme getroffen, dass die kristalline Partikel eine sphärische Form mit dem Radius  $R_n$  und das Eis-Embryo sphärischen Deckel mit dem Radius  $r$  darstellen, Abbildung 2.12. Die Zunahme der freien Energie wurde dann wie folgt beschrieben:

$$\Delta G = \Delta G_V V_2 + \sigma_{12} A_{12} + (\sigma_{23} - \sigma_{13}) A_{23} \quad (\text{Gl. 2.21})$$

für den Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen Eis und Nukleationspartikel gilt folgendes:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} \quad (\text{Gl. 2.22})$$



**Abbildung 2.12: Nukleation vom Eis [48]**

Der Radius  $r^*$  des kritischen Eis-Embryo und die kritische freie Energiebarriere könnte man aus folgender Gleichung ableiten:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad (\text{Gl. 2.23})$$

Durch Einsetzen kommt es zum folgenden Ergebnis:

$$r^* = -\frac{2\sigma_{12}}{\Delta G_V} \quad (\text{Gl. 2.24})$$

und

$$\Delta G^* = \frac{8\pi\sigma_{12}^3}{3(\Delta G_V)} f(\eta, x) \quad (\text{Gl. 2.25})$$

Die Übertragung dieser Formel auf die Eiskeime im Zementstein ist nur bedingt möglich, da die genauere Form der Eiskeime im Zementstein unbekannt ist.

Wenn man der Nukleationsprozess an der flachen Oberfläche betrachtet, konnte man sehen, dass die Eisbildung zwischen  $-5^\circ\text{C}$  und  $-15^\circ\text{C}$  einsetzt. Dieses Phä-

nomen ist damit zu erklären, dass die Oberflächenenergie  $\gamma_{cs}$  zwischen Substrat und Kristall abgesenkt ist [86], [87]. Die Nukleationsrate  $I_v$  hängt dabei entscheidend von dem Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen Kristall und Oberfläche und soll möglichst klein sein. Wie die Abbildung 2.13 zeigt, nimmt die Nukleationsrate mit dem abnehmenden Winkel zu. Wenn der Kontaktwinkel  $\theta = 180^\circ$  beträgt, dann findet eine homogene Nukleation statt.

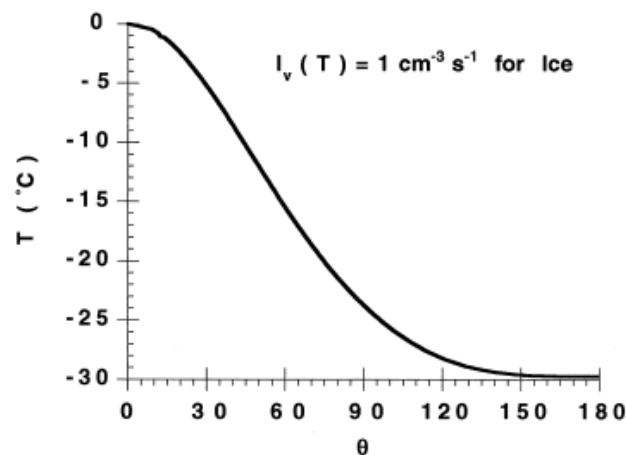


Abbildung 2.13: Abhängigkeit der Nukleationsrate  $I_v$  und dem Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen Kristall und Oberfläche [87]

#### 2.4.4 Kristallisation

Die Kristallisation beschreibt das Wachsen des Keimes, bis der Tropfen vollständig durchgefroren ist. Im Gegensatz zur Keimbildung müssen die Bausteine für die Kristallisation nur an bereits gebildeter Keim diffundieren und dort anhaften. Dieser Fluss von Molekülen ist in der Nukleationstheorie eine wichtige Größe. Der Prozess der Kristallisation ist im Gegensatz zur Nukleation kein statistischer Prozess. Die Kristallisation kann auftreten durch:

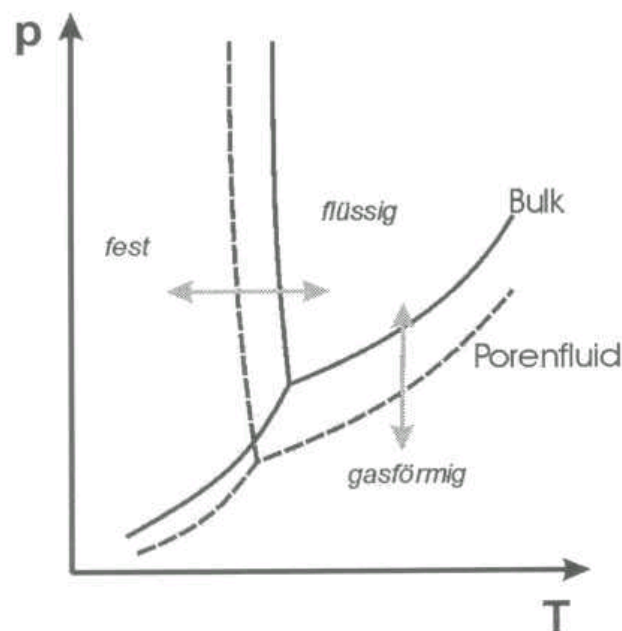
- Keimbildung in der flüssigen Lösung
- Keimbildung aus der flüssigen Phase
- Keimbildung aus der Gasphase
- Chemische Reaktionen

Für die Eisbildung im Beton sind nur die ersten zwei Fälle relevant. Für den Verlauf der Kristallisation sind zwei Prozesse maßgebend: Keimbildungsgeschwindigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit.



### 2.4.5 Gefrierpunktserniedrigung

Die Eigenschaften des Porenwassers unterscheiden sich erheblich von Eigenschaften des freien Wassers. Das Verhalten des Porenwassers im Zementstein bzw. im Beton ist durch eine Absenkung des Gefrierpunktes in den Gelporen charakterisiert. Die Hauptgründe dafür sind die Oberflächenkräfte bzw. die Oberflächenwechselwirkungen zwischen dem Porenwasser und der Zementsteinmatrix. In einem dispersen System wird mit steigendem Einfluss der Oberflächenkräfte eine Tripelpunktverschiebung des Wassers zu tieferen Temperaturen beobachtet, Abbildung 2.14.



**Abbildung 2.14: Tripelpunktverschiebung durch Oberflächenkräfte**

Die Gefrierpunktserniedrigung ist umso höher, je kleiner die Pore wird und erreicht bis zu  $-60^{\circ}\text{C}$ . Die Beziehung zwischen der Gefriertemperatur und dem Porenradius wurde vom Setzer [92] bzw. vom Brun [15] berechnet. Diese Beziehung basiert auf folgenden Annahmen:

- 1) Zwischen den Grenzflächen von Wasser und Eis in einer zylindrischen Pore mit dem Radius  $R$  besteht die Druckdifferenz  $\Delta p$ , die man mit der Laplace-Gleichung beschreiben kann.

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{Gl. 2.26})$$

- 2) Wasser und Eis können unter folgenden Bedingungen gleichzeitig koexistieren:

$$\begin{aligned} S_w dT_w - V_w dp_w + n_w d\mu_w &= 0 \\ S_e dT_e - V_e dp_e + n_e d\mu_e &= 0 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2.27})$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen erhält Setzer [92] die Beziehung der Gefrierpunktniedrigung des Wassers in Poren:

$$\Delta S dT = 2\Delta\gamma V d\left(\frac{1}{R}\right) \quad (\text{Gl. 2.28})$$

Unter der Annahme, dass die Schmelzenthalpie  $H$  und die Änderung der Oberflächenenergie  $\Delta\gamma$  temperaturabhängig sind, führt die Integration der Gl. 2.28 zur folgenden Näherung der Gefrierpunktniedrigung:

$$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = -2\Delta\gamma V \left(\frac{1}{HR}\right) \quad (\text{Gl. 2.29})$$

Brun et al. [15] haben eine Gleichung für die Grenzflächenenergie  $\Delta\gamma$  in der Abhängigkeit von der Temperatur für zylindrische Poren aufgestellt:

$$\Delta\gamma = 40,90 + 0,39(T - T_0) \quad \text{in mJ/m}^2 \quad (\text{Gl. 2.30})$$

und dementsprechend die Radiusgefrierpunktbeziehung aufgestellt

$$R = -\frac{64,67}{T - T_0} + 0,57 \quad \text{in nm} \quad (\text{Gl. 2.31})$$

Stockhausen konnte eine Radiusgefrierpunktbeziehung für Wasser für Zylinder- und Spaltsporen beschreiben [110].

$$\begin{aligned} R_H &= \frac{0,33}{\ln(T/T_0)} + 1,0 \quad \text{in nm} && \text{für Zylinderporen} \\ R_H &= \frac{0,39}{\ln(T/T_0)} + 1,2 \quad \text{in nm} && \text{für Spaltsporen} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2.32})$$

Das vor mehr als 20 Jahren vom Setzer [90] vorgestellte thermodynamische Modell wurde in letzten Jahren verbessert. Die Beschreibung findet man in [93], [94], [95]. Als wichtiger Aspekt wurde bei der Beschreibung eine ungefrorene adsorbierte Schicht  $t$  zwischen der Feststoffmatrix und dem Poreneis berücksichtigt, die für die korrekte Beschreibung der Thermodynamik wichtig ist. Setzer konnte damit in guter Näherung

die Absenkung des Gefrierpunktes und des Schmelzpunktes für zylinderförmige Poren berechnen. Für Schmelzen wird es wie folgt beschrieben

$$\Delta T \approx \frac{v_l \gamma_{li}}{(s_l - s_i) r_i} \approx \frac{32 \text{ nm} * K}{r_p - t} \quad (\text{Gl. 2.33})$$

und für Gefrieren

$$\Delta T \approx \frac{v_l \gamma_{li} \cos \vartheta}{(s_l - s_i) R_H} \approx \frac{64 \text{ nm} * K}{r_p - t} \quad (\text{Gl. 2.34})$$

wobei  $r_p$  der Radius der Pore und  $t$  die Dicke der adsorbierten Schicht beschreibt. Vor Kurzem wird vom Setzer [101] einen mathematischen Zusammenhang zwischen der Größe des Eiskristalls und der Porengröße aufgestellt. Dabei kann der hydraulische Radius des Eiskristalls wie folgt errechnet:

$$R_{Hb} = -32,63 \frac{1}{\theta} + 2,195 - 0,282 \cdot \ln(\theta)$$

$$R_{Hc, f} = R_{Hb} \cdot n; \quad R_{Hc, m} = R_{Hb} \cdot n / (n + 1) \quad (\text{Gl. 2.35})$$

Für das Gefrieren und für das Schmelzen muss der Querschnittsfaktor  $n$  berücksichtigt werden. Für die zylindrische Pore wird  $n = 1$  angenommen. Demzufolge kann eine Radius-Gefrierpunktbeziehung aufgestellt werden.

$$r_{\text{Pore, freezing}} = 2R_{Hb} + t \quad (\text{Gl. 2.36})$$

$$r_{\text{Pore, melting}} = R_{Hb} + t$$

Mit seinen Messungen an mesoporösen Silika-Materialien konnte Schreiber [89] die Verschiebung der Schmelztemperatur  $\Delta T_m$  in vollständig gefüllten Poren in Abhängigkeit vom Porenradius  $R$  und ungefrorener Wasserschichtdicke  $t$  mit Hilfe einer modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung beschreiben.

$$\Delta T_m = \frac{K}{R - t}$$

$$\text{mit } K = (52 \pm 2) K * \text{nm}, \quad t = (0,38 \pm 0,06) \text{ nm} \quad (\text{Gl. 2.37})$$

## 2.5 Transportvorgänge

### 2.5.1 Temperaturgradient

Beim Gefrieren und Auftauen handelt es sich um einen dynamischen Nichtgleichgewichtsvorgang. Im Laufe dieser Vorgänge wird nicht nur die Wärme entzogen bzw. zugeführt, sondern es entsteht ein Temperaturgradient und somit ein Potentialgefälle in einer Flüssigkeit, was zu einem Transport von der warmen zur kalten Seite führt. Demzufolge ergibt sich beim Abkühlen einen Wassertransport aus der Probe heraus und beim Auftauen in die Probe hinein.

### 2.5.2 Unterschiedliche thermische Ausdehnung

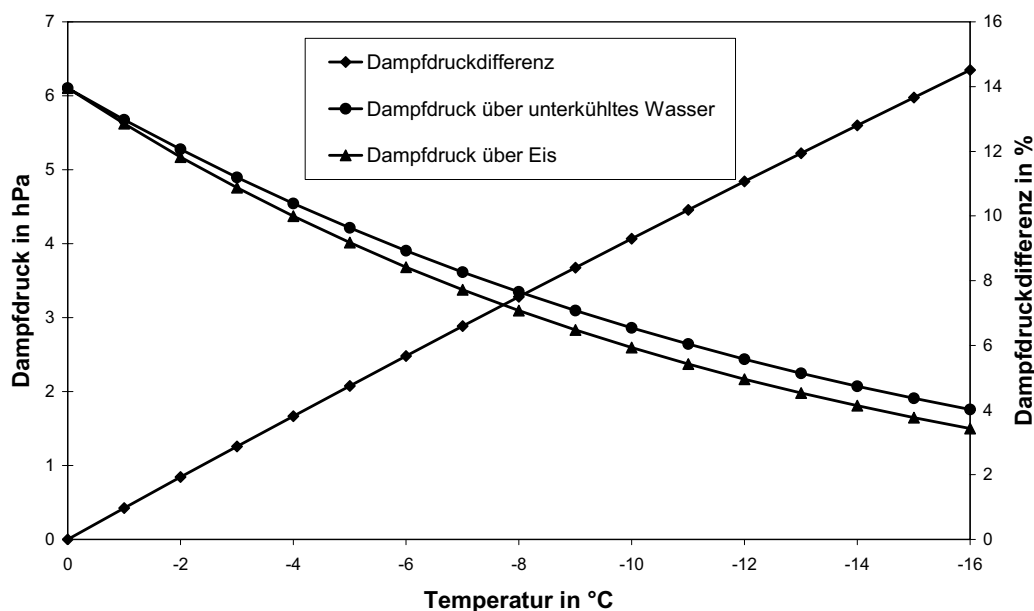
Als weitere Einflussfaktoren können die unterschiedlichen Ausdehnungsverhalten von Zementsteinmatrix, Wasser und Eis genannt werden. Es wird beobachtet, dass zwischen Gefrieren und Tauen eine Hysterese vorliegt, d. h. beim Abkühlen gefriert dasselbe Porenwasser bei niedriger Temperatur als es später beim Aufheizen schmilzt. Nachdem das Wasser sich stärker zusammenzieht, kommt es bei sinkender Temperatur zum Saugeffekt und bei steigender Temperatur zum herauspressen. Der zweite Effekt ist aber aufgrund der Hysterese geringer ausgeprägt. Sobald externe Wasserquellen vorliegen, kommt es durch Frost-Tau-Wechsel zu einer Sättigung des Probekörpers [94].

Grübl [46] hat unterschiedliche thermische Ausdehnung der Zementsteinmatrix, des Porenwassers und Poreneises berücksichtigt und in seinem Modell vorgestellt. Während die Zementsteinmatrix einen Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_T$  von  $10 - 24 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  aufweist, besitzt das Eis einen Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_T = 50 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  als unterer Grenzwert. Bei auftretender Temperaturdifferenz von 15 K führt es rechnerisch zur Zugspannungen im Beton, die in der Größenordnung von Beton liegen. Nach der Modellvorstellung von Grübl führen unterschiedliche Dehnverhalten dazu, dass beim Abkühlen das Eis wesentlich stärker kontrahiert. Bei längerer Befrostung bildet sich Zwischenraum aus, welches zum Transport von ungefrorenem Wasser aus kleineren Poren führt. Beim Erwärmen dehnt sich das Eis wesentlich stärker aus, was eine Zugbeanspruchung der Zementsteinmatrix hervorruft. Die unterschiedlichen Temperatureausdehnungskoeffizienten von Eis und Zementsteinmatrix spielen allerdings keine entscheidende Rolle beim Frostscha den, aber sie dürfen bei einer endgültigen Betrachtung nicht vernachlässigt werden.

### 2.5.3 Mikroeislinnen

In seiner ersten Theorie ging der Powers [73] von einer Schädigung der Zementsteinstruktur aufgrund der hydraulischen Drücke, die während Eisbildung entstehen. Durch die spätere Beobachtungen kam der Powers [74] zum Erkenntnis, dass nicht alle Schaden nur auf die 9 % Volumenausdehnung des Eises zurückzuführen sind.

Während des Gefriervorganges bildet sich zunächst Eis in den größeren Kapillarporen und das Gelwasser bleibt ungefroren. Da der Dampfdruck über unterkühltes Wasser größer ist als über den Eis, Abbildung 2.15, kommt es zu einem Transport von ungefrorenem Wasser zum Eis in größeren Kapillarporen oder zur Betonoberfläche bis das Gleichgewicht sich einstellt [58].



**Abbildung 2.15: Dampfdruck über unterkühltes Wasser und Eis**

Litvan [58] geht in seiner Theorie von Potentialunterschieden zwischen Eis und Wasser aus, wobei der Wassertransport über die Gasphase erfolgen kann. Litvan ist der Auffassung, dass das Porenwasser in situ nicht gefrieren kann und an das makroskopischen Eis angelagert wird. Powers [75] geht davon aus, dass das ungefrorene Wasser an das bereits vorhandene Eis in den Kapillarporen eindiffundieren kann und dort einfriert. Dies führt zur Druckerhöhung auf die Porenwandungen. Zusätzlich dazu findet eine Entwässerung der Gelporen statt, wodurch die Schwindspannungen hervorgerufen werden.

Everett und Haynes [31] haben die Grenzflächenspannung gekrümmter Eis-Wassergrenzflächen am Poreneingang für die Beschreibung der Transportvorgänge in Betracht gezogen. Sie gehen davon aus, dass zwischen dem Porenwasser und dem Eis in den feineren Poren eine gekrümmte Grenzfläche sich ausbildet. Aufgrund der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Eis entsteht eine Saugspannung, die zum Transport von Wasser aus kleineren Poren zum Eis in den größeren Poren führt.

Setzer [92] hat die Wirkung der Grenzflächenspannung zwischen Zementsteinmatrix und Porenwasser bzw. Zementsteinmatrix und Poreneis mit zwischenliegenden sorbierten Wasserschicht in seinem Modell beschrieben. Das Modell von Setzer zeigt auch, dass sich auch innerhalb einer Pore das Gleichgewicht zwischen Wasser und Eis einstellen kann. Aus dem Grunde steht dem Wassertransport nur der kurze Weg über flüssigen Wasserfilm zwischen Porenwand und Eis zur Verfügung, was der von Litvan vorgeschlagener Transportprozess erheblich beeinträchtigt. Es wird angenommen, dass das Wasser an das Eis in den benachbarten größeren Poren transportiert wird und dort gefriert. Es können sich in Abhängigkeit vom Porensystem, Abkühlgeschwindigkeit erhebliche Unterdrücken und lokale Spannungen ausbilden. Die detaillierte Beschreibung des Modells findet in dem Kapitel 2.7 „Mikroeislinienmodell“ statt.

#### **2.5.4 Osmose**

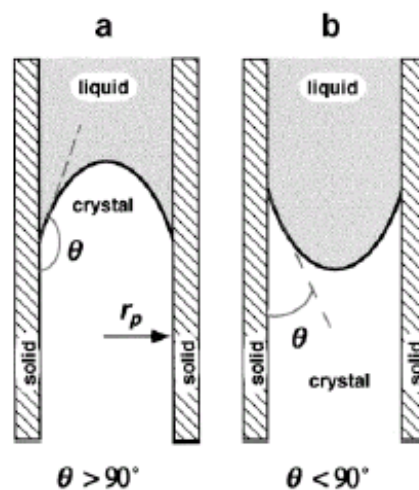
Die Porenlösung des Zementsteins enthält gelöste Stoffe wie Kalziumhydroxid, Natrium- und Kaliumhydroxid. Während der Eisbildung scheiden diese Stoffe aus und erhöhen damit die Konzentration der Restlösung, somit wird eine Gefrierpunktniedrigung bewirkt. Es führt auch dazu, dass der Sättigungsdampfdruck über die Porenlösung abgesenkt wird. Da die Porenlösung in kleineren Poren erst bei tieferen Temperaturen einfriert, kommt es zu einem Konzentrationsgefälle und somit zum Wassertransport. Ein osmotischer Druck wird nur dann aufgebaut und zum Schaden führen, wenn die konzentrationsausgleichende Vorgänge durch eine semipermeable Scheidenwand ablaufen. Die konzentrationsausgleichenden Prozesse können zur Verstärkung des Wassertransportes führen, da die Wasserumverteilung in gleicher Richtung verläuft.

### 2.5.5 Perkolationstheorie nach Scherer

Der Gefrierprozess und deren Verlauf wurde vom Scherer [86], [87] mit der Perkolationstheorie beschrieben. Scherer geht allgemein von einem Gefrierprozess aus, der durch heterogene Nukleation ausgelöst wird. Die heterogene Nukleation wird an einem Knoten betrachtet und verbreitet sich wie ein Netzwerk in den porösen Körper. Es werden zwei Fälle unterscheiden, indem der Gefrierprozess durch heterogene Nukleation auf der Oberfläche des Probekörpers ausgelöst wird und der Gefrierprozess durch heterogene Nukleation von innen des Probekörpers ausgeht.

Wenn der Gefrierprozess von der Oberfläche ausgelöst wird, wandert der Eisfront in den Probekörper hinein. Dies hervorruft die Spannung im Probekörper, die mit dem Trocknungsschwinden zu vergleichen sind. Sobald der Gefrierprozess im inneren des Probekörpers anfängt, kommt es zur mechanischen Schädigung.

Die Dynamik, mit der des Kristallwachstums in die Pore verläuft, konnte Scherer in bezug auf den Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen Kristall und Porenwand beschreiben. Man sollte dabei zwischen zwei Bereichen unterscheiden, wo  $\theta > 90^\circ$  und  $\theta < 90^\circ$  ist, Abbildung 2.16.



**Abbildung 2.16:** Abhängigkeit des Kristallwachstums und des Kontaktwinkels  $\theta$  zwischen Kristall und Porenwand für zylindrische Pore [87]

Die Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel  $\theta$  und der Krümmung  $\kappa_{cl}$  von Kristalloberfläche wurde wie folgt berechnet [86]:

$$\kappa_{cl} = -\frac{2 \cos(\theta)}{r_p} \quad (\text{Gl. 2.38})$$

Mit Hilfe der Laplace-Gleichung lässt sich der Kapillardruck im Kristall ausrechnen:

$$p_c - p_l = -\frac{2\gamma_{cl} \cos(\theta)}{r_p} \quad (\text{Gl. 2.39})$$

Demzufolge ist die erforderliche Unterkühlung  $\Delta T$  für das Eindringen des Kristalls in die Pore mit dem Radius  $r_p$

$$\Delta T \approx -\frac{2\gamma_{cl} \cos(\theta)}{r_p \Delta S_{fv}} \quad (\text{Gl. 2.40})$$

Wenn  $\theta > 90^\circ$ , dann ist  $\cos(\theta) < 0$  und in dem Kristall findet eine Druckerhöhung statt, Gl. 2.39. Der Trippelpunkt wird dann um  $\Delta T$  verschoben, Gl. 2.40. Dementsprechend ist weiteres Eindringen des Kristalls in die Pore nur dann möglich, wenn die Unterkühlung  $\Delta T$  überschreitet.

Für den Fall  $\theta < 90^\circ$  ist  $\cos(\theta) > 0$  und es findet keine Verschiebung des Trippelpunktes statt. Demzufolge erfolgt ein ungestörtes Eindringen des Kristalls in die Pore, wobei dieser Fall bei der Eisbildung in porösen Materialien wenig von Bedeutung ist.

## 2.6 Schadenmechanismen

Die Schadensursachen von zementgebundenen Baustoffen sind meistens mit der neunprozentigen Eisdehnung verbunden. Weiter spielen auch die verschiedenen Gefrier- und Transportvorgänge eine entscheidende Rolle, die zu Spannungen in der Zementsteinmatrix und nach dem Überschreiten der Zugfestigkeit von Beton zur Schädigung führen. Grundsätzlich werden zwischen makroskopischen und mikroskopischen Schädigungsmechanismen unterschieden.

### 2.6.1 Makroskopische Schadensmechanismen

Die makroskopischen Schadensmechanismen beschreiben Schaden am Beton bzw. Zementstein, die infolge Konzentrationsunterschieden, Temperaturgradienten sowie unterschiedlichen thermischen Ausdehnungsverhalten der Bestandskomponenten im Beton auftreten können.

#### Schichtenweises Gefrieren

Springenschmidt und Blümel [61] haben ein Modell zum schichtenweisen Gefrieren von Beton bei Anwesenheit von Tausalzen beschrieben. Die Anwendung von Tausalzen führt dazu, dass zwischen der Betonoberfläche und innenliegenden Schichten sich ein Salzgradient bildet. Die Befrostung von Betonbauteilen hat den Effekt, dass



die Oberfläche stärker als der Kern abgekühlt wird und demzufolge ein Temperaturgradient sich ausbildet. Durch Überlagerung des Temperatur- und Salzgradienten kann es vorkommen, dass an der Oberfläche und im Kern das Eis gebildet wurde und Zwischenschicht ungefroren bleibt. Beim Gefrieren der Zwischenschicht kommt es zum Eisdruck und die obere Schicht wird gesprengt.

#### „Closed Container“ nach Fagerlund

Im einfachsten Fall kann man Zementstein als „closed container“ ansehen, der hohle Bereich mit undurchlässiger Wand mit Innenradius  $r$  und Aussenradius  $R$  darstellt [33]. Das gesamte verdampfbare Wasser, gefrierbar und nicht gefrierbar, ist in einem geschlossenen Container enthalten. Beim Gefrieren baut sich infolge der Eisbildung der Druck  $p$  auf, der von der Absenkung der Gefriertemperatur  $\Delta T$  abhängig ist.

$$p \approx 10 \cdot \Delta T \quad \text{in MPa} \quad (\text{Gl. 2.41})$$

Wenn ausreichend Expansionsraum vorhanden ist, können die entstehenden Drücke von der Matrix aufgenommen werden. Daraus hat Fagerlund einen kritischen Sättigungsgrad  $S_{CR}$  abgeleitet [32].

$$S_{cr} = \frac{S_{f, cr}}{1 - k_{\theta} * (1 - S_{f, cr})} \quad (\text{Gl. 2.42})$$

$S_{f, cr}$ : effektive Sättigungsgrad

$k_{\theta}$ : Anteil des nicht gefrierbaren Wassers bei der Temperatur  $\theta$

In seinem Modell geht Fagerlund davon aus, dass das Wasser in situ gefrieren kann, weil die Porenwand undurchlässig ist. Der Unterschied bei diesem Modell im Vergleich zum Modell mit dem hydraulischen Druck liegt darin, dass das Wasser in die leeren Porenräume abfließt. Fagerlund schlägt dieses Modell für die Anwendung auf poröse Zuschläge, auf das Gefrieren des Wassers in der Kontaktzone zwischen Zuschlag und Zementsteinmatrix, auf die Hochleistungsbetone mit extrem niedrigerem  $w/z$ -Wert sowie auf das Gefrieren des Wassers in tieferen Rissen und auf das Gefrieren des grünen Betons.

#### Dilatationsverhalten bei der Eisbildung infolge einer Unterkühlung

Erbaydar [30] hat ein Modell zum Dilatationsverhalten bei der Eisbildung infolge einer Unterkühlung vorgestellt. Als Modell wurde eine sphärische Pore mit 100 nm Innendurchmesser verwendet, die teilweise oder komplett wassergefüllt ist und mit einer

Schale bestimmter Dicke umhüllt ist. Wenn bei der Eisbildung nicht ausreichend Expansionsraum vorliegt, wird ein Druck auf die Porenwand ausgeübt. Da aber das umgebende Medium wasserdurchlässig ist, herrscht im Inneren der Pore geringerer Druck während der Eisbildung. Die zeitliche Volumenänderung kann wie folgt beschrieben werden.

$$\frac{dV_{ges}}{dt} = \frac{dV_{zu}}{dt} - \frac{dV_{ab}}{dt} \quad (\text{Gl. 2.43})$$

$dV_{ges}$ :	gesamte Volumenänderung
$dV_{zu}$ :	Volumenzunahme infolge Eisbildung
$dV_{ab}$ :	Volumenkontraktion infolge Wasserverlust

Im Falle einer spontanen Eisbildung kommt es zur Wärmeentwicklung und die Temperatur der Porenlösung wird bis zur Gleichgewichtstemperatur erhöht. Aufgrund der entstehenden Wärme kann das gesamte Eis sich nicht sofort bilden. Es entsteht einen Wassertransport. Das Weiterwachsen des Eises ist dann von den Faktoren wie die Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Masse der Zementsteinmatrix abhängig. Die Eisbildung in 100 nm-Pore verläuft sehr schnell, so dass die Pore nach  $10^{-7}$  s komplett mit Eis gefüllt wird. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist dabei 10 m/s. Aufgrunddessen kommt es zu erheblichen Spannungen, die zum Teil deutlich über den Berstdruck liegen. Mit dieser Hypothese kann der zeitliche Vorgang der Eisbildung gut beschrieben werden, jedoch nicht die Koppelung der beiden Phänomene Eisbildung/Druckerzeugung und Wasserbewegungen, da die Eiswachstumsrate und damit die Druckerzeugung wesentlich höher sind als die Wasserbewegungen infolge des entstandenen Drucks. Ein Druckabbau mit wachsendem Schalenradius kann nicht stattfinden, da davon ausgegangen werden muss, dass die Modellkugel von mehreren solchen Kugeln umgeben ist, so dass durchschnittlich eher ein einheitlicher Druck in der Matrix entsteht.

Die beschriebene Modellvorstellung über die spontane Eisbildung im Zementstein kann nach Angaben von Erbaydar für die Spannungsverhältnisse nicht maßgebend sein. Aus dem Grunde hat Erbaydar eine Modifizierung des Modells vorgenommen. Er schlägt ein Modell vor, das nicht als eine mit Wasser gefüllte Kugel vorstellt, sondern eine größere Hohlkugel, die in ihrer Schale wassergefüllte Poren enthält und in der Mitte eine Luftpore besitzt. Es wird auch angenommen, dass die Außenschale wasserundurchlässig ist und das Wasser aus den Poren nur in Richtung der Luftpore abfließen kann. Im Falle einer Eisbildung kommt es zur Eisdehnung, die auf die Ze-

mentsteinmatrix übertragen wird. Die Zementsteinpartikel erfahren dann eine Kontraktion und stehen dabei unter Druckspannung, die auch den ganzen Körper erfährt. Durch vorhandenen Expansionsraum, in diesem Fall Luftpore, kommt es dazu, dass der entstehende Überdruck durch die Wasserbewegungen abgebaut wird. Die Messungen der Längenänderung infolge spontaner Eisbildung haben gezeigt, dass man zwei Bereiche unterscheiden kann. Solange die Dehnung  $\varepsilon_{sp}$  im Bereich bis zu  $1 \text{ ‰}$  liegt, beträgt die spontane Ausdehnung etwa 15 % von der Ausdehnung, was infolge 9 % Eisdehnung möglich ist. Die restliche 85 % Dehnung wurden durch Wassertransport unterdrückt. Im Bereich oberhalb von  $1 \text{ ‰}$  entspricht die gemessene Dehnung der errechneten Dehnung und somit findet sofortige Eisbildung statt und der Wassertransport ist dann stark behindert. Dieser Effekt wurde vor allem bei den Proben mit einem w/z-Wert oberhalb von 0,6 beobachtet.

## 2.6.2 Mikroskopische Schadensmechanismen

Die mikroskopischen Schadensmechanismen beschreiben Schaden am Beton bzw. Zementsteinmatrix, die aufgrund der Spannungen in der Zementsteinmatrix und Mörtelgefüge infolge der Eisbildung und Transportvorgänge sich aufbauen können.

### Hydraulischer Druck

Die wichtigste Schadensursache ist die 9 % Volumenausdehnung des Wassers infolge des Phasenüberganges Wasser-Eis, die einen Druck in der Zementsteinmatrix erzeugt. Powers [73], [74] geht von einer Eisfront aus, die sich von außen nach innen wandert. Infolge der fortschreitenden Eisfront wird das Wasser dann vorangetrieben, wodurch der Druck aufgebaut wird. Powers bezeichnet es als hydrostatischer Druck. Wenn nicht ausreichend Ausweichraum für Wasser vorliegt, baut sich der Druck auf und sobald die Zugfestigkeit der Zementsteinmatrix überschritten wird, kommt es zum Schaden.

Die Größe des hydraulischen Drucks hängt von solchen Faktoren wie die Weglänge des verdrängten Wassers bis zum Expansionsraum, Menge an gefrierbarem Wasser und Abkühlgeschwindigkeit. Powers hat die maximale Strecke berechnet, die vom Ort der Eisbildung bis zum Expansionsraum ohne Zerstörung überwunden werden kann und führte damit der Begriff Abstandsfaktor.

### Kapillarer Effekt

Wenige Jahre nach dem Erscheinen der Theorie vom hydraulischen Druck, kommt Powers [75] selbst zum Erkenntnis, dass nicht alle Frostschäden auf diese Theorie zurückzuführen sind. Er konnte beobachten, dass die Zementsteinproben sich nicht nur ausdehnen, sondern auch eine Kontraktion des Probekörpers auftreten kann.

Die Ursache für solche Erscheinungen ist mit so genanntem kapillarem Effekt zu erklären, der durch die Absenkung des Gefrierpunktes in Gelporen charakterisiert ist. Während des Gefriervorganges gefriert das Wasser zuerst in großen Kapillarporen, wobei das Gelwasser flüssig bleibt. Die Transportvorgänge, die dabei entstehen, wurden im Kapitel 2.5 detailliert beschrieben. Sobald diese Transportvorgänge bzw. die Wasserumverteilung in der Zementsteinmatrix behindert werden, kommt es zur Spannungen im Gefüge und somit zum Schaden. Powers stellte Theorie der Eislin sen, in der er davon ausgeht, dass auf das makroskopisch gebildeten Eis das Wasser aus den Gelporen heraustransportiert wird und gefriert. Als Folge ist der stetig ansteigende Druck auf die Porenwandung. Durch Wassertransport entstehen die Schwindspannungen.

### Kristallisation

Bei Anwesenheit von gelösten Salzen kann es vorkommen, dass die gelöste Phase aus einer übersättigten Lösung ausscheidet und sich auskristallisiert. Sobald der Kristallisationsprozess durch Porengeometrie behindert wird, können sich lokale Kristallisationsdrücke ausbilden. Es werden drei Arten von Kristallisationsdrücke unterschieden:

- a) hydrostatischer Kristallisationsdruck
- b) linearer Wachstumsdruck
- c) Kristallisationsdruck infolge Hydratation

## **2.7 Mikroislinsenmodell**

Setzer hat in 70-er Jahren die Transportvorgänge in porösen Baustoffen mit einem thermodynamischen Modell beschrieben [91], [92] und vor kurzem verbessert [93], [94], [95]. In seinem Modell berücksichtigt er die Oberflächenwechselwirkungen zwischen Zementsteinmatrix und Porenwasser bzw. Poreneis. Aufgrund dieser Oberflächenwechselwirkungen unterscheidet sich das Verhalten des Porenwassers erheblich von Eigenschaften des freien Wassers, was der Grund für die Absenkung des

Gefrier- und Schmelzpunktes ist. Um Thermodynamik dabei richtig zu beschreiben, wurde die adsorbierte Wasserschicht berücksichtigt. Die Änderung der Oberflächenwechselwirkungen verursacht Drücke in der Matrix. Aufgrund der geänderten Oberflächenwechselwirkungen zwischen Eis und Wasser entsteht eine Druckdifferenz durch die Eisbildung.

$$\Delta p = -\frac{(\gamma_{s,i} - \gamma_{s,w})}{R_H} \quad (\text{Gl. 2.44})$$

Beim jedem Grad der Unterkühlung ergibt sich dann in einer gerade gefrierenden Pore der Druck:

$$\Delta p \approx -1,22 \frac{\text{MPa}}{\text{K}} \Delta T \quad (\text{Gl. 2.45})$$

Der, so entstandene, Unterdruck führt dazu, dass das Porenwasser aus den feineren Gelporen an das bereits gebildete Eis in größeren Poren transportiert wird. Dies führt zur Mikroislinsenbildung sowie zu Schwinderscheinungen im Gelporenbereich und zu einer Kontraktion.

Für den Druck in der ungefrorenen Flüssigkeit gilt dann folgendes:

1. Der Druck ist negativ ( $v \leq 0$ ).
2. Er ist unabhängig von der Porengröße, da die Krümmungen aller Grenzflächen zwischen Flüssigkeit und Eis bzw. Flüssigkeit und Wasserdampf durch die Tripelpunkt-Bedingung definiert sind. Die einzige Bedingung ist, dass die Porenflüssigkeit noch ungefroren sein muss.
3. Der Druck ist unabhängig von der Frost-Tau-Hysterese. Jedoch wird der Druck nur in den Poren ausgeübt, in denen flüssiges Wasser enthalten ist. Daher ist die Menge des ungefrorenen Wassers und sein Verhältnis zum Poreneis entscheidend dafür, welche lokalen Spannungen innerhalb der Mikrostrukturen erzeugt werden.

Im Zusammenhang mit diesen Überlegungen stellt Setzer ein Mikroislinsenmodell vor. Das Modell ist in der Abbildung 2.17 graphisch dargestellt und wird folgendermassen beschrieben.

Während der **Abkühlphase** steigt mit abnehmender Temperatur der Druckunterschied zwischen der Porenlösung und der Umgebung. Demzufolge wird das Wasser

aus den Gelporen herausgedrückt und an das Eis in größeren Poren hintransportiert und einfriert.

Beim **Aufheizen** nimmt der Druckunterschied in wassergefüllten Poren ab und das Gel expandiert. Da die Mikroeislinen noch zu diesem Zeitpunkt gefroren sind, kann das Volumenzuwachs infolge Gelexpansion nur durch Wasser aus externen Quellen gedeckt werden. Wenn externe Wasserquellen vorhanden sind, wird das Wasser hineingesaugt, was zur künstlichen Sättigung führt.

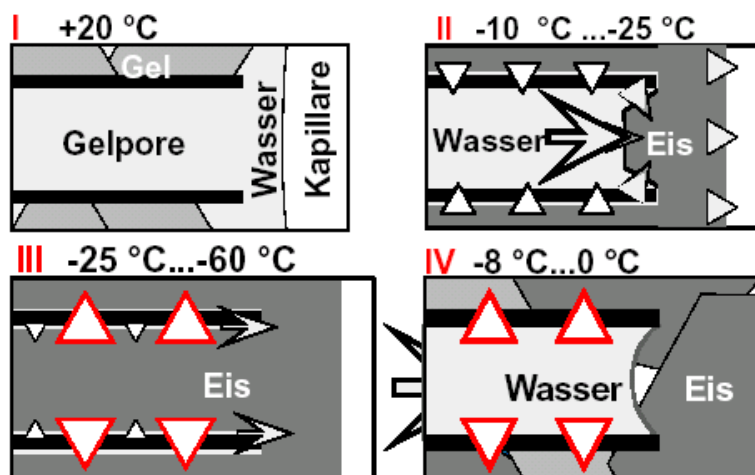


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des Eislinienmodells. I) zeigt eine Gelpore und den Randbereich einer Kapillare, die teilweise gesättigt ist bei 20°C. II) Abkühlen nach -20°C, in dem Wasser aus dem Gel herausgesaugt wird und an makroskopisches Eis hintransportiert wird. III) entspricht dem Gefrieren des Gelporenwassers. IV) Beim Aufheizen ist der Druck reduziert, das Gel expandiert. Da die Mikroeislinen immer noch gefroren sind, kann Wasser nur von äußeren Quellen eingesaugt werden. [94].

## 2.8 Chemisches Schrumpfen

Chemisches Schrumpfen ist ein Phänomen, bei dem das gesamte Volumen von Hydratationsprodukten kleiner als das Volumen von den Ausgangsstoffe Wasser und Zement ist.

$$V_{Hydrat.} < V_{Anfang} = V_{Wasser} + V_{Zement} \quad (\text{Gl. 2.46})$$

Der Grad des chemischen Schrumpfens kann definiert werden:

$$S_{hy} = \left( 1 - \frac{V_{hy}}{V_{za} + V_{wa}} \right) \times 100 \quad (\text{Gl. 2.47})$$

$S_{hy}$ :	Grad des chemischen Schrumpfens in %
$V_{za}$ :	Volumen von Zement am Anfang
$V_{wa}$ :	Volumen des Wassers am Anfang
$V_{hy}$ :	Volumen von Hydratationsprodukten

Bereits 1947 haben Powers und Brownard [72] nachgewiesen, dass das Volumen der Hydratationsprodukte von Zementstein geringer ist als das der Ausgangsprodukte. Sie haben das Feststoffvolumen des Gels formal zusammengesetzt aus dem Volumen des unhydratisierten Zements und dem Volumen des gebundenen Wassers, das sich wiederum aus chemisch gebundenem und absorbiertem Wasser zusammensetzt. Das spezifische Volumen des gebundenen Wassers ist danach  $860 \text{ kg/m}^3$  im Gegensatz zu einem  $1000 \text{ kg/m}^3$  des freien Wassers. Um diese Werte zu ermitteln, haben Powers und Brownard Zementstein systematisch getrocknet und wieder befeuchtet und in einem Pyknometer vermessen. Die Daten sind inzwischen in die Standardliteratur eingegangen [104], [115]. Durch spätere Untersuchungen konnte Feldman [37], [38], [39] nachweisen, dass eine Trocknung des Zementsteines bei  $105^\circ\text{C}$  kann zu einer Zerstörung von Hydraten führen. Somit erwies sich eine Trocknung bis 12 % relativer Feuchte am geeigneten.

Chemische Schrumpfung hat großen Einfluss auf die Volumenveränderungen in der Mikrostruktur, „Mikrostrukturschwinden“, und auf die Volumenänderung durch äußeres Schrumpfen, autogenes Schrumpfen. Das Verhältnis zwischen chemischem Schrumpfen und autogenem Schwinden ist in der Abbildung 2.18 graphisch dargestellt. Die Abbildung zeigt deutlich, dass die chemische Schrumpfung größtenteils in das innere Schrumpfen übergeht und die Größe der autogenen Schrumpfung verhältnismäßig klein ist.

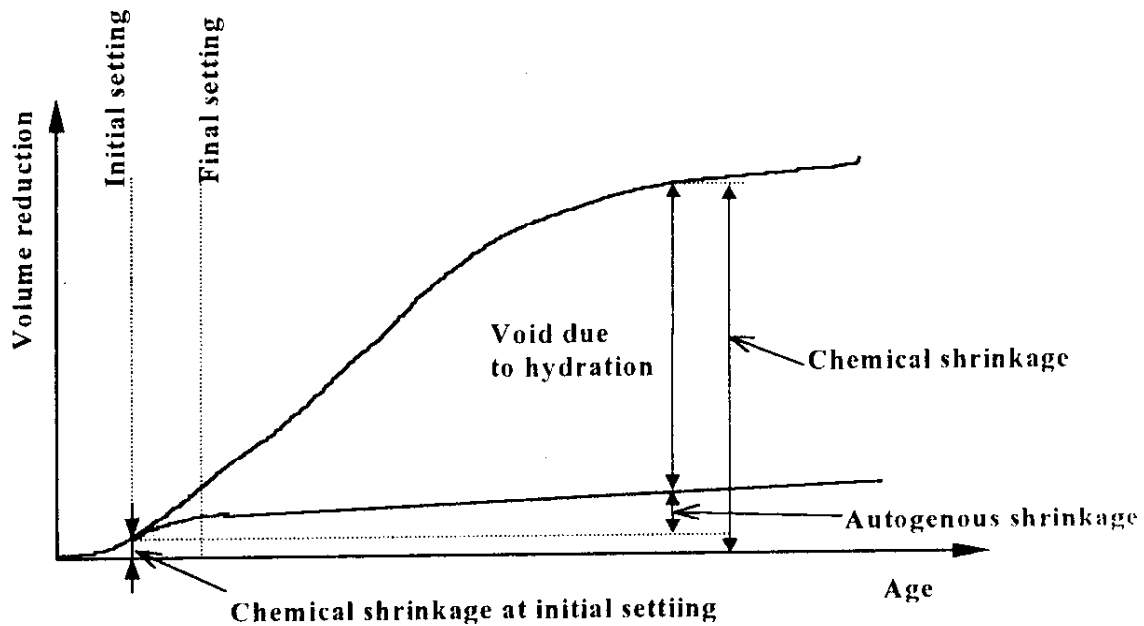


Abbildung 2.18: Vergleich zwischen dem chemischen Schrumpfen (chemisches Mikrostrukturschwinden) und dem autogenen Schwinden (aus [114]).

Die Höhe des chemischen Schrumpfens des Zementsteins ohne Verdunstung des Porenwassers und ohne Wasseraufnahme aus externen Quellen kann folgendermaßen beschrieben werden. Die Verdeutlichung dieser Beziehung ist in der Abbildung 2.19 vorgestellt.

$$S_{hy} = S_p + S_{as} + \Delta S_{hy} \quad (\text{Gl. 2.48})$$

- $S_p$ : Porosität vom Zementstein infolge chemischer Schrumpfung in %  
 $S_{as}$ : Größe des autogenen Schwindens in %  
 $\Delta S_{hy}$ : Größe der chemischen Schrumpfung bis zum Abbinden

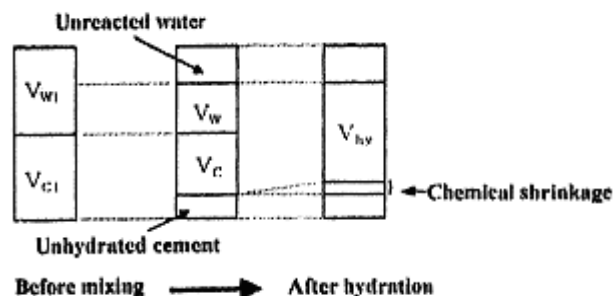


Abbildung 2.19: Die Höhe des chemischen Schrumpfens [114].

Besonders große Rolle spielt das autogene Schwinden bei hochfesten Betonen, in denen der  $w/z$  - Wert sehr niedrig ist [6], [114]. Wie die Untersuchungen zeigen,



ca. 60 % des Gesamtschwindens bei hochfesten Betonen auf das autogene Schwindens zurückzuführen ist, während bei Normalbetonen dieser Anteil nur ca. 20 % beträgt [6]. Autogenes Schwinden kann durch die Verringerung des Gehaltes von  $C_3A$ - und  $C_4AF$ -Klinkerphasen sowie durch die Erhöhung des  $C_2S$ -Gehaltes verringert werden. Die meistens durchgeführten Untersuchungen beziehen sich nur auf die Veränderung der äußeren Abmessungen und die Veränderung der Porenstruktur infolge des chemischen Schrumpfens wird vernachlässigt. Wobei die weiteren Ergebnisse dieser Arbeit deutlich zeigen, dass die innere Schrumpfung eine bedeutende Rolle, insbesondere beim Frostwiderstand, spielt.

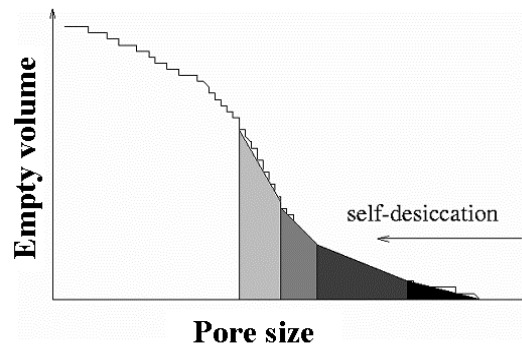
### Selbstaustrocknung

Die Hydratation vom Zementstein, die nur mit dem Anmachwasser bzw. durch Verbrauch des Kapillarporenwassers verläuft, ist mit dem Austrocknen der Zementsteingefüge verbunden. Dieses Phänomen wird als Selbststaustrocknung bezeichnet.

Betrachtet man den Verlauf des Hydratationsprozesses von Zementstein, der mit den externen Wasserquellen nicht in Verbindung steht, wird die sogenannte „Le Chatellier contraction“ beobachtet [50]. „Le Chatellier contraction“ ist eine unvermeidliche Folge der Bildung der Gasphase in gesättigter Pore als Folge der Hydratation. D. h., dass es mit bei der fortschreitenden Hydratation zur Ausbildung des leeren Porenvolumens kommt und der Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes mit dem Wasser abnimmt.

Die Selbststaustrocknung führt zur Entleerung von größeren Kapillarporen und somit mit dem fortschreitenden Hydratationsgrad zum größeren leeren Porenvolumen im Zementsteingefüge. Das entstehende leere Porenvolumen lässt sich mit Hilfe von Kelvin- und Laplacegleichung ermitteln [50]. Ist kein freies Wasser (Kapillarwasser) im Zementstein vorhanden, kommt der Hydratationsprozess zum Stillstand. Der quantitative Verlauf des entstehenden leeren Porenvolumens in Bezug auf die Porengrößenverteilung ist in der Abbildung 2.20 dargestellt.

Der Selbststaustrocknungseffekt führt dazu, dass das im Zementstein vorhandene Wasser konsumiert wird. Demzufolge baut sich der Unterdruck im Gefüge auf und der Dampfdruck bzw. die relative Feuchte im Zementstein nimmt ab [10], [114]. Besonders stark nimmt die relative Feuchte bei Betonen mit niedrigerem  $w/z$ -Wert ab und erreicht nach 28 Tagen bis zu 75 %. [114].



**Abbildung 2.20:** Zusammenhang zwischen entstehendem leeren Porenvolumen infolge der Selbsttrocknung und der Porengrößenverteilung [11].

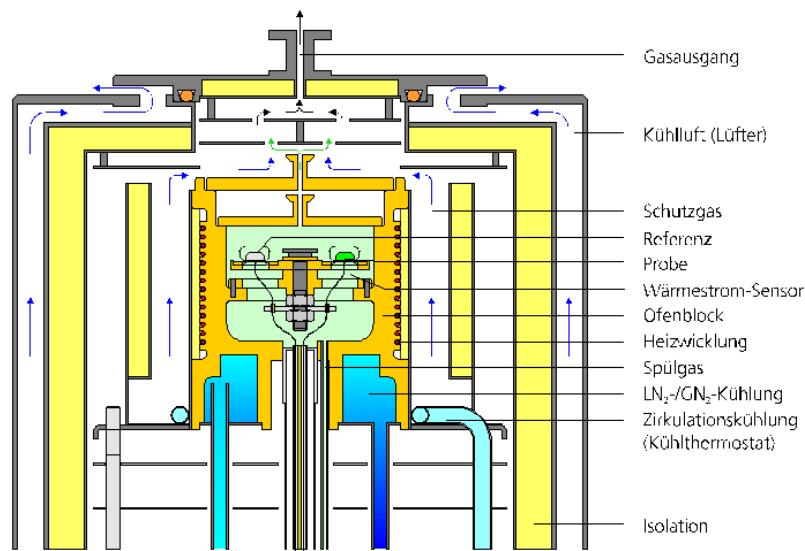
Der Effekt der Selbsttrocknung ist sehr eng mit dem Hydratationsgrad verbunden. Die wichtigen Einflussfaktoren für den Verlauf des Hydratationsprozesses sind die Klinkerzusammensetzung (Kapitel 2.1.2) und die Mahlfineinheit des Zementes. Durch die Veränderung der Mahlfineinheit des Zementes wird der Hydratationsgrad beeinflusst, so dass bei Zementen mit höherer Mahlfineinheit die Hydratation schneller verläuft [122].

### 3 Messmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messmethoden angewendet, die es ermöglichen, einen Zusammenhang zwischen den Phasenübergängen, Transportvorgängen des Porenwassers im Zementstein und der Mikrostruktur des Zementsteines darstellen. Es wurden hauptsächlich die dynamische Differenzkalorimetrie, Messungen der Längenänderung und Quecksilberdruckporosimetrie benutzt.

#### 3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die meist angewendete und seit Jahren bewehrte Methode zur Beschreibung der Eisbildung im Zementstein ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Für die Untersuchungen wurde eine DSC 204 Phönix der Firma Netzsch verwendet. Der Aufbau wird schematisch in der Abbildung 3.1 dargestellt.



**Abbildung 3.1:** Schematisch dargestellter Ofenaufbau DSC 204 Phönix (Netzsch)

Das Gerät ist mit einem Ofen ausgestattet, der die Messungen im Temperaturbereich zwischen  $-170^{\circ}\text{C}$  und  $700^{\circ}\text{C}$  ermöglicht. Die Kühlung des Ofens kann entweder mit Kaltgas (Stickstoff) oder mit flüssigem Stickstoff erfolgen. Dabei können Kühlraten zwischen  $0,1\text{ K/min}$  und  $40\text{ K/min}$  gefahren werden.

Das Messprinzip der dynamischen Differenzkalorimetrie ist, dass während der Messung die Differenz der Energiezufuhr zu einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen wird, siehe Gl. 3.1. Die Substanz und das Referenzmaterial werden dabei einem geregelten Temperatur-Programm unterworfen.

$$\Phi = \Phi_{OP} - \Phi_{OR} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

$\Phi$ : Wärmestromdifferenz  
 $\Phi_{OP}$ : Wärmestrom zur Probe  
 $\Phi_{OR}$ : Wärmestrom zum Referenzmaterial

Der Ofen wird mit konstanter Heizrate aufgeheizt bzw. abgekühlt. Dabei fließen die Wärmeströme in die Probe ( $\Phi_{OP}$ ) und in die Referenzprobe ( $\Phi_{OR}$ ). Bei thermischer Symmetrie der Anordnung sind die Beträge beider Wärmeströme gleich und die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der Referenzprobe ist Null. Wird in der Probe infolge einer Reaktion bzw. eines Phasenüberganges Wärme freigesetzt oder verbraucht, so ändert sich die Temperatur der Probe. Die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  wird von null verschieden und es folgt eine Änderung des vom Ofen in die Probe fließenden Wärmestroms um  $\Delta\Phi_{OP}$ . Diese Wärmestromänderung ist proportional zur gemessenen Temperaturdifferenz  $\Delta T(t)$  und ist gleich von der Probe aufgenommenen Reaktionswärmestrom  $\Phi_r(t)$ , wenn keine Verluste auftreten:

$$\Delta\Phi_{OP}(t) = \Phi_r(t) = -K \cdot \Delta T(t) \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Die Enthalpie und die Phasenumwandlungstemperaturen können mit Hilfe einer Kalibrierung quantifiziert werden.

## 3.2 Längenänderung

### 3.2.1 Allgemeines

Unter thermischer Dehnung versteht man die Längen- bzw. Volumenänderung eines Körpers infolge einer Veränderung seiner Temperatur. Bei einer thermischen Belastung eines homogenen Körpers kann das Dehnungsverhalten anhand der Temperaturveränderung näherungsweise mit einer linearen Gesetzmäßigkeit beschrieben werden. Die Voraussetzung dafür ist, dass innerhalb dieses Temperaturbereichs keine Strukturveränderungen bzw. Phasenübergänge stattfinden. Die thermische Dehnung kann mit folgender Formel beschrieben werden.

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Dabei beschreibt  $\varepsilon$  die relative Längenänderung des Körpers infolge der Temperaturänderung  $\Delta T$ . Der Proportionalfaktor  $\alpha$  wird als thermischer Ausdehnungskoeffizient bezeichnet und ist materialabhängig.

Die Ursache der thermischen Dehnung liegt darin, dass in einem Festkörper jedes einzelne Atom um einen Gleichgewichtspunkt schwingt. Eine thermische Belastung führt dazu, dass der mittlere Gleichgewichtsabstand sich ändert. Dies hat zur Folge, dass der Körper sich entweder ausdehnt oder zusammenzieht.

### 3.2.2 Messmethode

Dilatometrie ist eine Messmethode, um die Längenänderung eines Festkörpers unter thermischer Belastung zu bestimmen. Dabei wurde diese Methode verwendet, um eine Korrelation zwischen den Phasenübergängen und den Transportvorgängen im Zementstein zu beschreiben. Die Messungen erfolgten mit dem Dilatometer 402 C der Firma Netzsch. Das Dilatometer ist mit einem Tieftemperaturofen ausgestattet und ermöglicht Messungen zwischen  $-180^{\circ}\text{C}$  und  $500^{\circ}\text{C}$ . Der Ofen wird vakuumdicht abgeschlossen. Die Kühlung des Ofens kann entweder mit Kaltgas (Stickstoff) oder mit flüssigem Stickstoff erfolgen. Dabei können Kühlraten zwischen  $0,1\text{ K/min}$  und  $50\text{ K/min}$  gefahren werden. Es können Proben mit einer Länge von  $25\text{ mm}$  und einem Durchmesser bis zu  $6\text{ mm}$  gemessen werden.

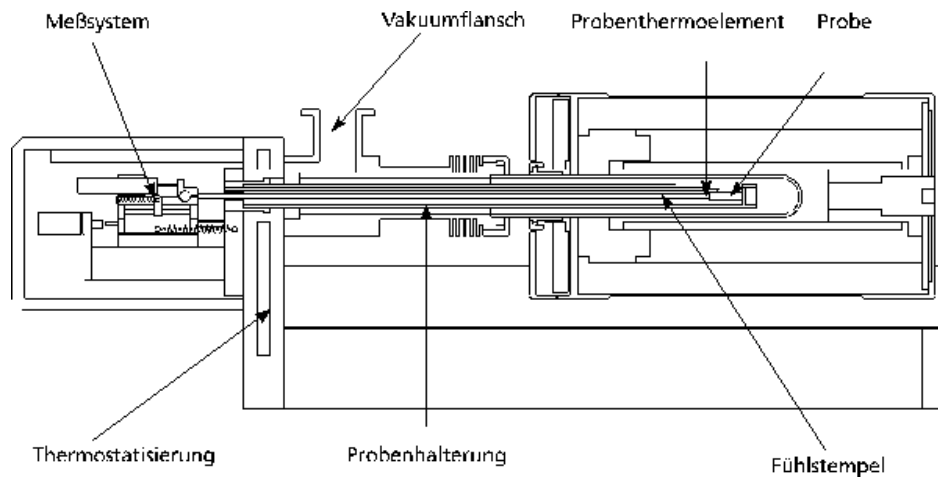
Unter Dilatometrie versteht man die (meist qualitative) Untersuchung der thermischen Längenänderung eines Festkörpers, wobei die in entgegengesetzter Richtung zur Längenänderung wirkende Kraft möglichst klein sein soll, so wird mit Dilatometer im allgemeinen die lineare thermische Ausdehnung einer Probe als Funktion der Temperatur gemessen. Als charakteristischer Wert für die Längenänderung wird der Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha$  bezeichnet.

$$\alpha(T) = \frac{1}{l_0} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right) \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Oft wird auch die relative Längenausdehnung  $\varepsilon$  verwendet.

$$\varepsilon = \frac{l(T) - l(T_0)}{l_0} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Der Aufbau vom eingesetzten Dilatometer 402 C sieht wie folgt aus, Abbildung 3.2.



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung Dilatometer 402 C (Fa. Netzsch)

In einem Ofen liegt die Probe auf einer Auflage. Eine Schubstange aus demselben Material wie die Auflage (Quarzglas, Aluminiumoxid) überträgt die thermische Ausdehnung der Probe auf einen Wegaufnehmer, der die Verschiebung misst. Der Wegaufnehmer ist mit der Auflage fest verbunden. Da sich beim Aufheizen auch die Auflage und die Schubstange gleichartig verlängern, wird die Probenausdehnung relativ zum Material der Auflage gemessen. Die tatsächliche thermische Verlängerung der Probe ist dann gleich dem vom Wegaufnehmer gemessenen Wert zuzüglich der Ausdehnung eines Stücks Auflagematerials derselben Länge, wie sie die Probe aufweist. Aus dem Grunde wurde das Dilatometer vor der Messung mit einer speziellen Probe aus gleichem Material wie die Probenhalterung kalibriert. Die Kalibrierdaten fließen dann in die Messdaten ein, so dass die tatsächliche Ausdehnung der Probe angegeben wird.

### 3.3 Quecksilberdruckporosimetrie

Die Quecksilberdruckporosimetrie ist eine bekannte und häufig verwendete Methode für die Bestimmung der Porengrößenverteilung von Festkörpern im Bereich von Makro- und Mesoporen [22]. Die Quecksilberdruckporosimetrie arbeitet nach dem Prinzip der druckabhängigen Quecksilberintrusion.

Quecksilber ist eine nicht benetzende Flüssigkeit. Insofern kann Quecksilber nur unter Druck in die Poren des Zementsteins eindringen. Dementsprechend wird Quecksilber in eine poröse Probe eingepresst und für jede Druckstufe wird das von der Probe aufgenommene Quecksilbervolumen  $V_{\text{Hg}}$  als Funktion des aufgewendeten Drucks  $p_a$  über einen Computer registriert. Mit Hilfe der Washburn-Gleichung kann

aus dem Druck die entsprechende Porenweite unter Annahme eines zylindrischen Porenmodells berechnet werden.

$$r_p = \frac{2\gamma}{p_a} \cdot \cos \Theta \quad (\text{Gl. 3.6})$$

$r_p$ :	Porenradius	in m
$\gamma$ :	Oberflächenspannung des Quecksilbers (0,48 N/m bei 293 K)	in N/m
$p_a$ :	aufgewendeter Druck	in Pa
$\theta$ :	Kontaktwinkel zur Feststoffoberfläche	in grad

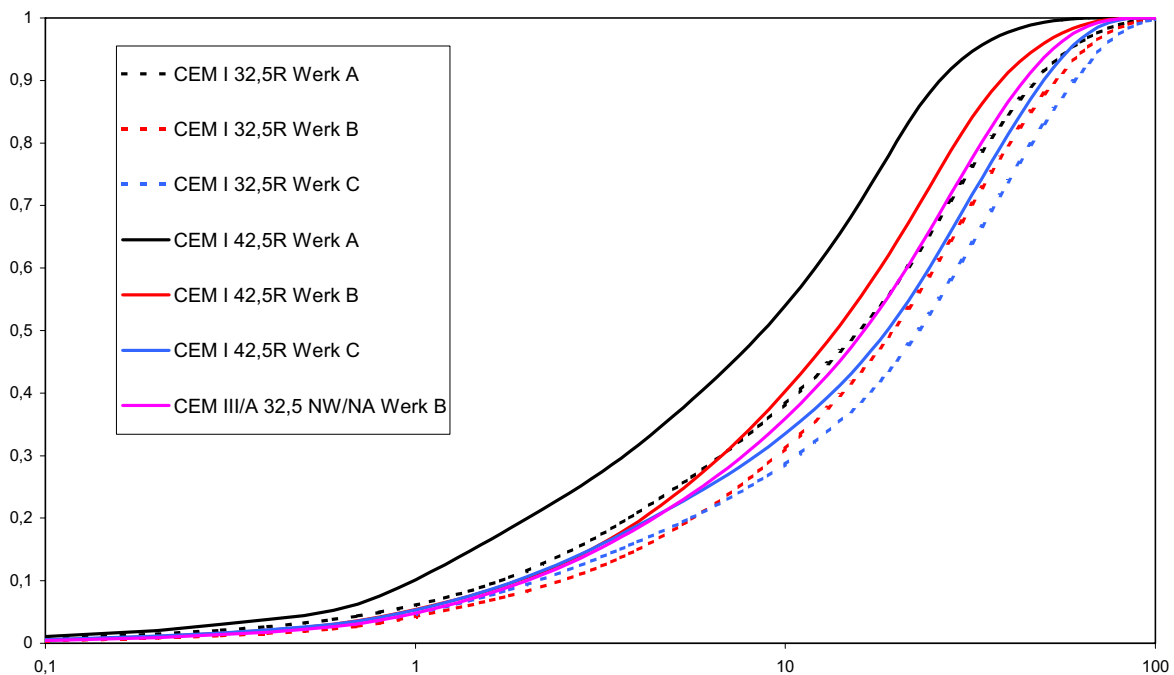
Die Messungen erfolgten mit dem Porosimeter der Firma Carlo Erba. Der Messbereich des Porosimeters liegt zwischen 0,15 und 2000 bar, was einer Porenradienverteilung zwischen  $5 \cdot 10^{-5}$  bis  $3,8 \cdot 10^{-9}$  m entspricht. Die Auswertung wurde mit der Washburn-Gleichung vorgenommen. Vor der Prüfung wurden die Proben bis zu einer Gewichtskonstanz gefriergetrocknet.

Da die Porenradien meistens einen großen Bereich umfassen, wird für die graphische Darstellung von  $r_H$  eine logarithmische Skalierung gewählt.

## 4 Materialien und Lagerung

### 4.1 Materialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Untersuchungen an Zementsteinproben mit Portlandzementen CEM I 32,5R und CEM I 42,5R und mit Hüttensandzement CEM III/A 32,5 NW/NA durchgeführt. Dabei wurden Portlandzemente dreier verschiedener Herkunftsorte verglichen. Begleitend wurden chemische und granulometrische Untersuchungen der verwendeten Zemente durchgeführt.



**Abbildung 4.1:** Korngrößenverteilung der verwendeten Zemente.

Die Korngrößenverteilung wurde mit einem Laser-Granulometer bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.1 graphisch dargestellt. Die Zemente aus Werk B und C weisen vergleichbar gleiche Korngrößenverteilung auf. Der Zement B weist nur einen größeren Kornanteil im Bereich zwischen 10 und 100 µm auf als der Zement C. Der Zement A zeigt dagegen feinere Korngrößenverteilung über den ganzen Bereich als die bei den anderen Zementen. Die Messungen der Mahlfinheit nach DIN 196-6 [23] haben auch gezeigt, dass der Zement A die feinste und der Zement C die größte Korngrößenverteilung haben, Tabelle 4.1. Die Ergebnisse der beiden Untersuchungen bestätigen sich damit gegenseitig.



**Tabelle 4.1: Mahlfineinheit der verwendeten Zemente nach DIN 196-6**

Zement	CEM I 32,5R			CEM I 42,5R			CEM III/A 32,5 NW/NA
	Werk A	Werk B	Werk C	Werk A	Werk B	Werk C	Werk B
Spez. Oberfläche in cm <sup>2</sup> /g	3580	3150	2530	3820	3260	3130	3150

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Zemente ist in der Tabelle 4.2 zusammengefasst.

**Tabelle 4.2: Zusammensetzung der verwendeten Zemente**

Bestandteile von Zement	SiO <sub>2</sub> in M %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in M %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in M %	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in M %	CaO in M %	MgO in M %	Na <sub>2</sub> O in M %	K <sub>2</sub> O in M %	SO <sub>3</sub> in M %	Cl <sup>-</sup> in M %	Glühverlust in M %	Hüttensand in M %	Reindichte in g/cm <sup>3</sup>
CEM I 32,5R, Werk A	21,15	4,06	3,26	0,11	65,48	1,13	0,74	0,48	3,29	0,03	2,96	-	3,09
CEM I 32,5R, Werk B	20,90	2,38	2,50	0,04	65,92	1,62	0,27	0,97	3,06	-	2,26	-	3,07
CEM I 32,5R, Werk C	23,47	3,33	1,34	0,05	66,77	1,05	0,35	0,65	2,76	0,05	1,65	-	3,08
CEM I 42,5R, Werk A	21,04	3,90	4,28	0,09	66,01	0,87	0,19	0,58	2,42	0,01	2,68	-	3,13
CEM I 42,5R, Werk B	20,76	3,94	2,50	0,04	63,66	1,51	0,32	1,36	3,26	0,04	2,56	-	3,05
CEM I 42,5R, Werk C	23,31	3,50	1,04	0,05	66,48	1,23	0,40	0,56	2,85	0,04	1,90	-	3,06
CEM III/A 32,5 NW/NA, Werk B	27,59	10,84	1,40	0,11	50,65	5,67	0,49	1,18	2,89	0,05	2,96	43,08	2,92

Die genannten Zemente wurden für die Herstellung von Zementsteinproben verwendet. Es wurden Zementsteinproben mit w/z-Werten von 0,4 und 0,6 hergestellt und untersucht. Durch den Vergleich konnte der Einfluss der Kapillarporen auf die Transportvorgänge und auf die Eisbildung untersucht werden.

In bezug auf die chemische Analyse der verwendeten Zemente wurde eine Berechnung der Klinkerphasenzusammensetzung nach der Formel von Bogue vorgenommen.

$$\begin{aligned}
 C_3S &= 4,017 \text{ CaO} - 7,602 \text{ SiO}_2 - 6,719 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,430 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \\
 C_2S &= 8,60 \text{ SiO}_2 + 1,08 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 5,07 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3,07 \text{ CaO} \\
 C_3A &= 2,650 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,692 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \\
 C_4(A,F) &= 3,043 \text{ Fe}_2\text{O}_3
 \end{aligned}$$

Die berechnete Klinkerphasenzusammensetzung ist in der Tabelle 4.3 aufgeführt.

**Tabelle 4.3: Klinkerphasenzusammensetzung der verwendeten Zemente nach Bogue**

Klinkerphasen	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> (A,F)	C <sub>2</sub> S
CEM I 32,5R, Werk A	5,24	60,40	9,92	15,11
CEM I 32,5R, Werk B	6,21	66,64	7,61	9,69
CEM I 32,5R, Werk C	6,56	57,18	4,08	24,19
CEM I 42,5R, Werk A	3,09	65,49	13,02	10,96
CEM I 42,5R, Werk B	6,21	57,93	7,61	15,85
CEM I 42,5R, Werk C	7,52	56,24	3,16	24,44

## 4.2 Herstellung und Lagerung

Wie oben schon erwähnt wurden die Proben aus den Zementen CEM I 32,5R, CEM I 42,5R sowie CEM III/A 32,5 NW/NA mit den w/z-Werten von 0,4 und 0,6 hergestellt.

Die Schalung besteht aus Kunststoffplatten. Die Platten wurden vor dem Einschalen mit Teflonspray behandelt und dann zusammenschraubt. Damit konnten die Zementsteinplatten mit den Abmessungen 5 x 60 x 100 mm hergestellt werden.

Die Herstellung von Zementstein erfolgte nach folgendem Ablauf:

Wasser und Zement wurden auf einer Präzisionswaage auf 0,01 g abgewogen. Das demineralisierte Wasser wurde in den Mischtroger gefüllt und der Zement langsam zugegeben. Der Troger wurde dann in die Mischmaschine eingesetzt.

Wasser und Zement wurden zuerst 90 s auf Stufe 1 gemischt. Danach wurde der Mischer für 15 s angehalten, um den am Rand haftenden Zement in die Mischung zu bringen. Anschließend wurde 90 s weiter gemischt.

Der fertige Zementleim wurde in die Schalung eingefüllt und bei Proben mit w/z-Wert von 0,4 zuerst 20 s am Rütteltisch und dann durch stochern verdichtet. Der Zementleim mit  $w/z = 0,6$  wurde ausschließlich durch stochern verdichtet.

Die Schalung wurde von allen Seiten verschlossen und in einer Klimakammer gelagert. Nach 24 h wurden die Zementsteinproben ausgeschalt. An allen Seiten wurden Ränder von 1,0 cm abgeschnitten. Die Reststücke wurden dann auf erforderlichen Abmessungen zugeschnitten. Die weitere Hydratation der Proben erfolgte in verschiedenen Klimaboxen, unter Wasser und versiegelt. In den Klimaboxen wurde eine Luftfeuchtigkeit mit Hilfe von Salzlösungen nach DIN 50008, T. 1 [20] eingestellt. Damit konnte der erforderliche Sättigungsgrad der Zementsteinproben erreicht werden. Die Klimaboxen wurden dampfdicht, korrosionsbeständig und nicht wasserabsorbierend hergestellt. Bei der versiegelten Lagerung wurden die Proben nach dem Ausschalen in eine wasserdampfundurchlässige Folie eingepackt und bis zur Messung in der Folie gelagert. Damit kann eine zusätzliche Aufnahme bzw. Abgabe des Wassers verhindert werden.

Die Proben wurden nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und einem Jahr mit den verschiedenen, oben dargestellten Messmethoden untersucht.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Phasenübergänge im Zementstein

Die Eisbildung im Zementstein ist durch starke Unterkühlungseffekte des Porenwassers geprägt. Es sollen mehrere Temperatur- bzw. Porenbereiche unterschieden werden, in denen die Eisbildung durch verschiedene Faktoren beeinflusst wird. Man soll grundsätzlich zwischen der Eisbildung in den Kapillarporen und Gelporen unterscheiden. Dies kann auch zu unterschiedlichen Transportmechanismen führen. In den weiteren Kapiteln werden diese Einflussfaktoren detailliert beschrieben.

#### 5.1.1 Eisbildung im Zementstein

Grundsätzlich hängt die Eisbildung im Zementstein sehr stark davon ab, welchen Sättigungsgrad die Proben aufweisen und in wieweit das Gefrieren des Porenwassers durch die Oberflächenkräfte beeinflusst wird. Der Einfluss der Oberflächenkräfte hängt mit dem Porenradius zusammen. Je kleiner die Poren werden, desto größer wird die Unterkühlung [94]. Durch den Einfluss der Oberflächenkräfte wird außerdem die Beweglichkeit des Wassers verringert und das Wasser wird strukturiert. Die Unterkühlung erreicht in Gelporen bis zu  $-60^{\circ}\text{K}$ .

Die Untersuchungen der Eisbildung im Zementstein wurden an Zementsteinproben mit Zementen CEM I 32,5R und CEM III/A 32,5R NW/NA sowie w/z-Werten von 0,4 und 0,6 durchgeführt. Die Proben wurden bei verschiedenen Feuchten gelagert und wiesen daher zum Zeitpunkt der Messung einen unterschiedlichen Sättigungsgrad auf. Anschließend wurden diese Proben mittels DSC im Temperaturbereich zwischen  $20^{\circ}\text{C}$  und  $-60^{\circ}\text{C}$  untersucht.

Durch den Vergleich der verschiedenen w/z-Werte konnte das breite Spektrum der Poren, zwischen einigen und hunderten Nanometern abgedeckt werden. Durch die Lagerung in verschiedenen Feuchtebedingungen konnten auch verschiedene Porenbereiche mit Wasser gefüllt werden. Je höher die Lagerungsfeuchte ist, desto größer sind die Poren, die mit Wasser gefüllt werden.

Eine Abschätzung des Füllungsgrades wurde mit der Kelvin-Gleichung vorgenommen. Diese Gleichung wurde für die zylindrischen Poren von Stockhausen [110] um ein Term  $f(p/p_0)$  in der Abhängigkeit vom Dampfdruck empirisch korrigiert, Gl. 5.1.

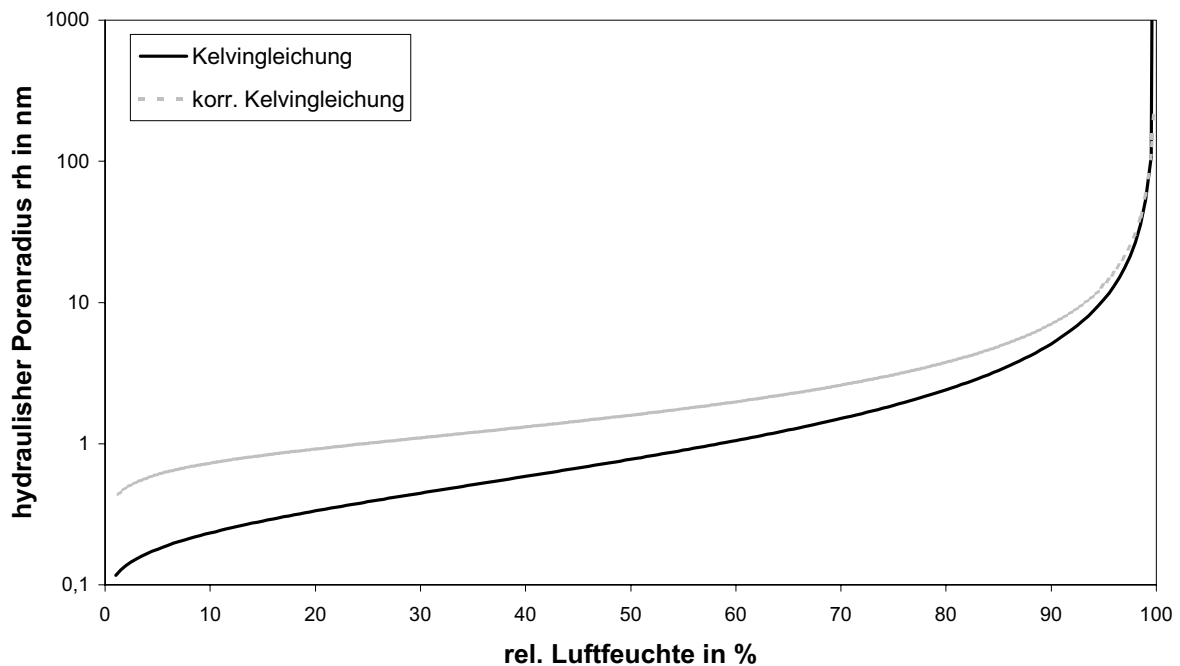
Diese Korrektur ist aufgrund der Änderung der Oberflächenenergie bei unterschiedlichen Feuchten notwendig.

$$R_h = - \frac{V_m \cdot \Phi_{lg}}{RT \cdot \ln(p/p_0)} \cdot \exp(f(p/p_0)) \quad (\text{Gl. 5.1})$$

für Zylinderporen :  $f(p/p_0) = 0,671 - 0,38 \cdot \ln(0,186 - \ln(1 - p/p_0))$

$R_h$ : hydraulischer Radius in m  
 $V_m$ : molares Volumen in  $\text{m}^3/\text{mol}$   
 $\Phi_{lg}$ : Grenzflächenenergie in N/m  
 $R$ : universelle Gaskonstante ( $8,314 \text{ J/K mol}$ )  
 $T$ : absolute Temperatur in K

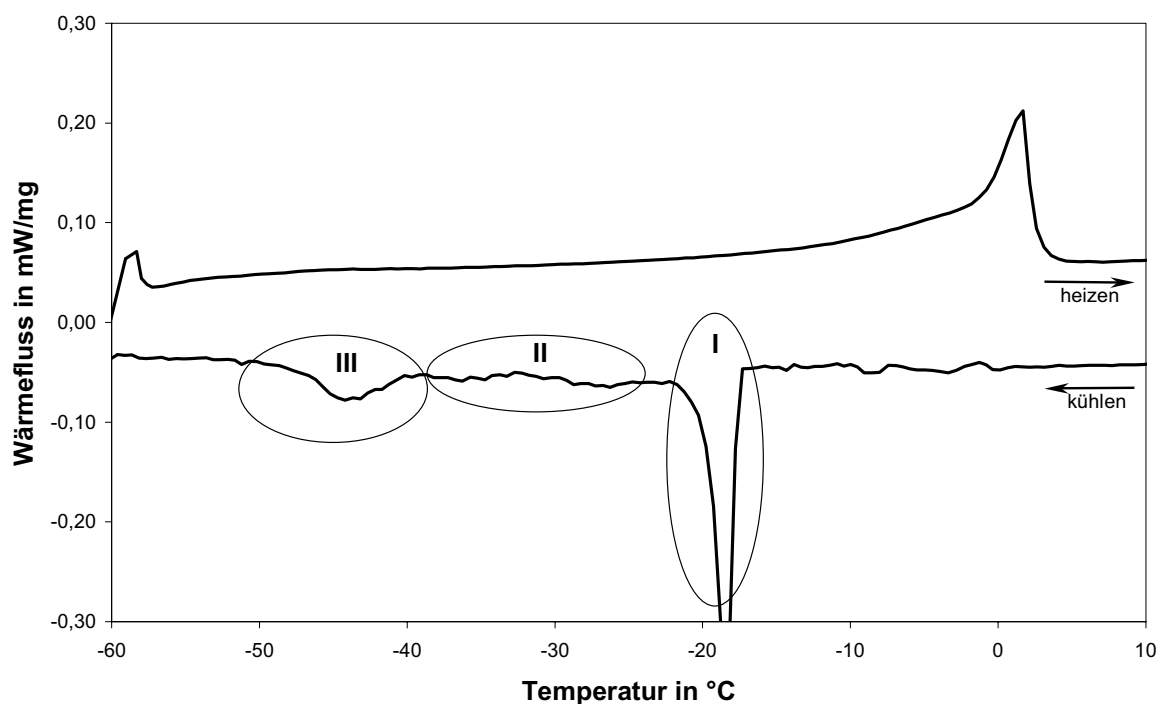
Die graphische Darstellung, der nach der Gleichung 5.1 berechneten Daten findet in der Abbildung 5.1 statt. Diese Darstellung zeigt deutlich, dass infolge der unterschiedlichen Lagerung Porenbereiche zwischen einigen Nanometern und einigen Mikrometern durch Kondensation gefüllt werden. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass bei hohen Feuchten oberhalb von 91 % r. F. das Wasser in den feinen Kapillarporen vorhanden ist. In dem Feuchtebereich zwischen 91 % r. F und 60 % r. F liegt das kondensierte Wasser in Gelporen vor. Unterhalb dieses Feuchtebereichs wird angenommen, dass das Wasser an der Oberfläche der Gelporen adsorbiert. Seine Struktur ist gestört.



**Abbildung 5.1:** Zusammenhang zwischen der relativen Luftfeuchte und dem Porenradius

In welchem Zusammenhang der Füllungsgrad des Porensystems mit der Eisbildung steht, wurde mittels der DSC-Messungen untersucht. Dabei wurden die o.g. Proben in einem Temperaturzyklus von 20°C auf – 60°C abgekühlt und wieder erwärmt. Die schematische Darstellung einer solchen Messung ist in Abbildung 5.2 zu finden (eine komplette Darstellung der Messergebnisse ist im Anhang zu sehen).

Das Gefrier- und Schmelzvorgang unterscheiden sich deutlich voneinander. Es wird eine Hysterese zwischen beiden Vorgängen beobachtet. Der Gefriervorgang ist dabei ein statistischer Prozess und das System befindet sich dann in einem metastabilen Zustand. Beim Gefrieren bilden sich mehrere Bereiche aus, in denen die Eisbildung stärker oder schwächer ausgeprägt ist. Das Schmelzen ist dagegen thermodynamisch stabil. Beim Schmelzen wird dagegen ein kontinuierlicher Phasenübergang beobachtet.



**Abbildung 5.2: Eisbildung im Zementstein**

Die Eisbildung kann in Zementstein in mehrere Bereiche unterteilt werden, Abbildung 5.2.

#### Bereich I:

Der erste Phasenübergang ist im Bereich zwischen – 10°C und – 20°C zu finden. Dieser Phasenübergang ist typisch für die kleinen Proben. Dieser Phasenübergang ist mit einer starken Unterkühlung des Kapillarporenwassers verbunden. Die Eisbil-

dung verläuft schlagartig und ist mit heterogener Nukleation zu erklären. Diese Eisbildung wird hauptsächlich bei den Proben mit einer Feuchtelagerung oberhalb von 91 % r. F. beobachtet. Ausnahmen sind die Proben mit Hochofenzementen, wobei teilweise die Eisbildung auch bei den Proben mit 91 % r. F. vorliegt. Dieses Verhalten kann mit den veränderten Eigenschaften des Porenwassers sowie veränderter Porenstruktur bei diesen Zementen erklärt werden.

#### Bereich II:

Die weitere Eisbildung liegt im Bereich zwischen  $-23^{\circ}\text{C}$  und  $-39^{\circ}\text{C}$  und ist entweder mit der fortschreitenden Eisbildung oder mit heterogener Nukleation zu erklären. Der Gefrierprozess wird in diesem Bereich durch Oberflächenkräfte beeinflusst und setzt für gleiche Zementarten und Feuchtelagerungen bei der gleichen Temperatur ein. Dieses Eis wird in größeren Gelporen gebildet. Die einzelnen Bereiche sind je nach Zementart unterschiedlich ausgeprägt.

#### Bereich III:

Bei allen untersuchten Proben findet ein Phasenübergang im Bereich von  $-40^{\circ}\text{C}$  statt. Dieses ist auf eine homogene Nukleation zurückzuführen. Der Phasenübergang findet in feineren Gelporen unter 2 nm statt und ist bei den Proben mit HOZ-Zement aufgrund höheren Gelwasseranteil stärker ausgeprägt.

Wenn im Bereich I der Gefrierprozess mehr der Statistik unterliegt und die Gefrier-temperatur im Bereich zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$  bewegt, so wird im Bereich II die Temperatur mehr von den Oberflächenkräften beeinflusst. Dabei wurde festgestellt, dass die Gefriertemperatur im Feuchtebereich  $p/p_0 < 0,91$  vom Zementstein bzw. vom verwendeten Zement abhängt, Abbildung 5.3. Diese Daten zeigen deutlich, dass für die jeweilige Zementart der Gefrierprozess bei einer bestimmten Temperatur beginnt. Dabei wirken diese Oberflächen stabilisierend und führen zur heterogenen Nukleation. Dies ist nur dann möglich, wenn zumindest lokale Stellen vorliegen, die eisanziehend sind.

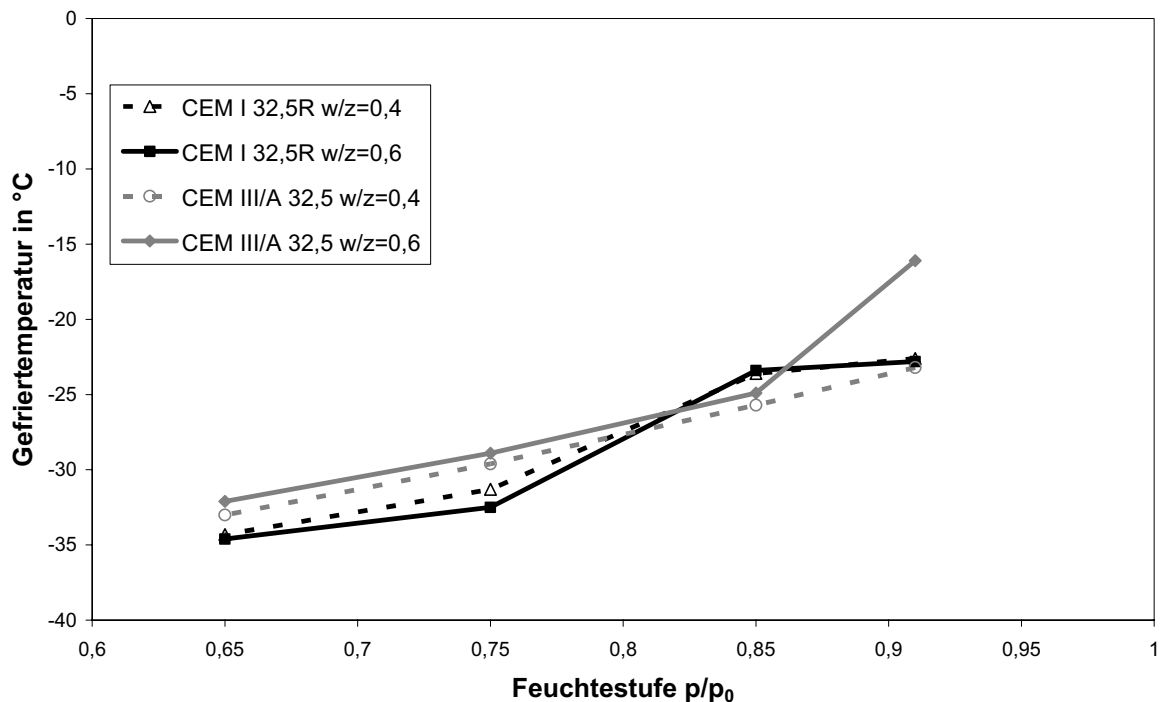


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der Gefriertemperatur von der Feuchtestufe.

### 5.1.2 Einfluss der Zusammensetzung der Porenlösung

Das Gefrierverhalten der Porenlösung im Zementstein wird durch die Oberflächenkräfte erheblich beeinflusst. Das Vorhandensein von Salzenionen in der Porenlösung führt auch zur Verschiebung der Schmelz- bzw. der Gefriertemperatur.

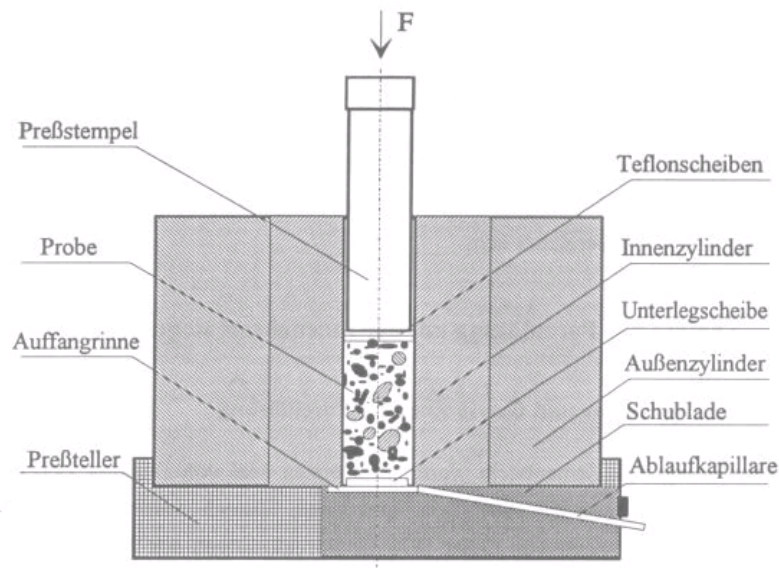
Die kalorimetrischen Messungen haben gezeigt, dass der Gefrierprozess der Porenlösung bis  $-20^{\circ}\text{C}$  ein statistischer Prozess ist und nicht von den Oberflächenkräften beeinflusst wird. Die Schmelzprozesse bei feuchten Zementsteinproben verlaufen kontinuierlich und bei ca.  $0^{\circ}\text{C}$  wird das komplette Poreneis geschmolzen. Auch hier konnten Unterschiede in den Gefrier- und Schmelzprozessen der Porenlösung unterschiedlich gelagerten Proben festgestellt werden. Bei den Proben mit einer versiegelten Lagerung konnten die Gefrier- und Schmelzprozesse früher als bei wassergelagerten Proben beobachtet werden. Dabei konnte man feststellen, dass die Porenstruktur der beiden Proben vergleichbar ist. Aus dem Grund wurden zusätzliche Untersuchungen direkt an der Porenlösung durchgeführt.

#### Versuchsverlauf

Es wurden Zementsteinproben mit Portlandzement CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach dem Verfahren wie im Kapitel 4.2 hergestellt. Nach dem Ausschalen wurden die Proben



28 Tage in der Folie bzw. unter Wasser gelagert. Im Alter von 28 Tagen wurde die Porenlösung aus den Zementsteinproben herausgepresst und untersucht. Das Herauspressen der Porenlösung wurde mit einem speziellen Versuchsaufbau durchgeführt, Abbildung 5.4.

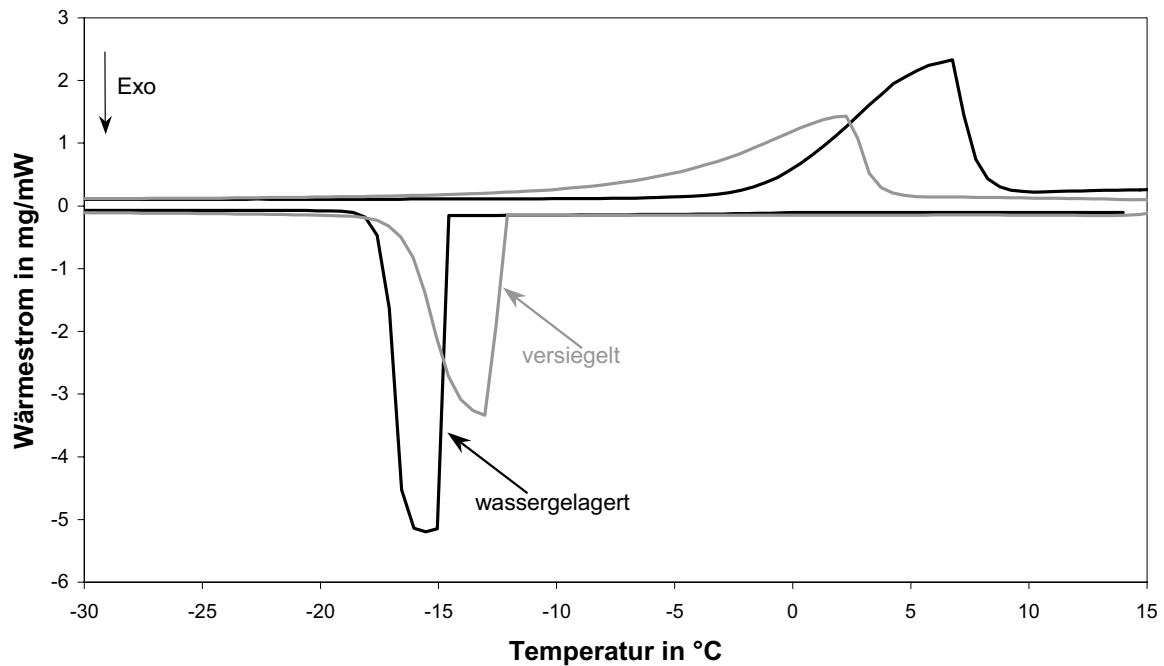


**Abbildung 5.4:** Presseeinrichtung zur Gewinnung der Porenlösung

Diese Versuchseinrichtung ermöglicht einen Druckaufbau bis zu  $500 \text{ N/mm}^2$ . Dabei wird die Porenlösung aus den Kapillarporen herausgepresst. Anschließend wurde das Gefrierverhalten der gewonnenen Porenlösung kalorimetrisch untersucht. Begleitend zu den kalorimetrischen Messungen wurde eine Massenspektrometrie (ICP-OES) der Porenlösung durchgeführt. Dabei wurde der Gehalt der Alkalienionen in der Porenlösung bestimmt.

### Ergebnisse

Die kalorimetrischen Messungen, Abbildung 5.5, zeigen deutliche Unterschiede im Gefrierverhalten der herausgepressten Porenlösungen. Beide Lösungen weisen eine deutliche Unterkühlung auf. Die Gefriertemperatur der Porenlösung aus versiegelten Proben liegt um ca.  $2^\circ\text{K}$  höher als bei der „wassergelagerten“ Lösung. In der Schmelzkurve liegt diese Differenz sogar bei ca.  $5^\circ\text{K}$  und zwar so, dass der Schmelzprozess der „versiegelten“ Lösung früher einsetzt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Zementsteinproben beobachtet, deren Porenlösung in den Kapillarporen ein vergleichbares Gefrier- und Schmelzverhalten aufweist. Das zeigt, dass das Gefrierverhalten der Porenlösung in den Kapillarporen mehr durch die Eigenschaften der Porenlösung und weniger bzw. kaum durch die Oberflächkräfte beeinflusst wird.



**Abbildung 5.5:** DSC-Messungen der Porenlösung von Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 wasser- und versiegeltgelagert.

Die Unterschiede wurden nicht nur in der Gefrier- und Schmelztemperatur beobachtet, sondern auch die Enthalpie der „wassergelagerten“ Lösung ist mit 345,2 J/g höher als bei der „Versiegelten“ mit 270,5 J/g. Diese Differenz tritt aufgrund der unterschiedlichen Alkaliengehaltes in der Lösung auf, Tabelle 5.1.

Die höhere Gefrieretemperatur wird bei der „versiegelten“ Lösung durch mehrfach erhöhte Kalium- und Natriumionenkonzentration begünstigt, die als Nukleatoren in diesem Fall dienen. Beim Aufheizen führt diese erhöhte Ionenkonzentration zum früheren Schmelzen des Eises. Die Abnahme der Enthalpie bei der „versiegelten“ Lösung kann ebenfalls auf die erhöhte Ionenkonzentration zurückgeführt werden. Die Enthalpie von Kaliumionen ist negativ und dementsprechend wirkt sie der Porenlösung entgegen.

Diese Veränderungen der Alkalienionenkonzentration in der Porenlösung können folgendermaßen erklärt werden. Die Wasserlagerung der Zementsteinproben hat einen Effekt, dass aufgrund hoher Löslichkeit von KOH und NaOH ein Konzentrationsgradient zwischen der Porenlösung und dem Wasser vorliegt und die Ionen heraustransportiert werden. Durch die versiegelte Lagerung wird dagegen die Erhöhung der  $K^+$ - und  $Na^+$ -Gehaltes in der Porenlösung beobachtet, da kein Ionentransport vor-

liegt. Der niedrigere  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt bei versiegelter Lagerung ist durch die geringere Löslichkeit des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei hohen pH-Werten zu erklären.

**Tabelle 5.1: Eigenschaften der Porenlösung von PZ-Zementsteinproben mit w/z = 0,6, wasser- und versiegeltgelagert.**

Messwerte	CEM I 32,5R w/z = 0,6	
	wassergelagert	versiegelt
PH-Wert	12,19	13,26
$\text{Na}^+$ in mg/l	120	2200
$\text{K}^+$ in mg/l	490	15000
$\text{Ca}^{2+}$ in mg/l	610	53
$\text{Mg}^{2+}$ in mg/l	< 2	< 2
Enthalpie in J/g	345,2	270,5
Onset in °C	-1,4	-6,2
Gefriertemperatur in °C	-15,2	-12,9

### 5.1.3 Einfluss der Fremdoberflächen auf die Eisbildung

Die Unterkühlung ist einer der wichtigsten Einflussfaktoren, die für die Schädigung verantwortlich ist. Beim Vorliegen des makroskopischen Eises kommt es zum Aufbau des Unterdruckes im Gelporenwasser. Der Unterdruck steigt mit jedem Grad Unterkühlung und kann teilweise die Festigkeit der Matrix übersteigen. Mit der Unterkühlung ist auch ein anderer Faktor verbunden. Dabei ist die Wachstumsgeschwindigkeit des Eises um so stärker, je höher die Unterkühlung ist. Die Eisbildung kann hohe kurzzeitige Drücke hervorrufen. Um diese Einwirkungen zu minimieren, muss die Unterkühlung unterdrückt werden.

Der effektivste Weg die Unterkühlung zu höheren Temperaturen zu verschieben, ist die Anwendung von Nukleatoren. Als effektive Nukleatoren haben sich Agl und Cholesterol [8],[55],[66] erwiesen.

In Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen mit Cholesterol durchgeführt. Dabei wurden Zementsteinproben CEM I 42,5R w/z = 0,6 verwendet. Die Proben wur-

den 28 Tage im Wasser gelagert und dann mit Hilfe der kalorimetrischen Messungen untersucht. Die Größe der Proben betrug dabei  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ .

Die Proben wurden vor der Messung mit Cholesterol behandelt. Es wurde ungestörtes und „gestörtes“ Cholesterol verwendet. Als „gestörtes“ Cholesterol wird Cholesterol bezeichnet, der aufgeschmolzen wurde. Dabei wurde die Probe in das „geschmolzene“ Cholesterol eingetaucht, so dass die Oberfläche nach dem Abkühlen mit einer gleichmäßigen Schicht aus Cholesterol bedeckt ist. Das ungestörte Cholesterol wurde auf die Oberfläche gestreut.

Die DSC-Messungen zeigen eine deutliche Unterdrückung der Unterkühlung unter Einwirkung von Cholesterol, Abbildung 5.6. Es wurde eine Verschiebung der Gefrier-temperatur um  $8^\circ\text{K}$  bei Einwirkung von ungestörtem Cholesterol und um bis zu  $11,5^\circ\text{K}$  bei „gestörten“ Cholesterol gemessen. Die Unterkühlung lag dabei entsprechend bei  $9^\circ\text{K}$  und bei  $5,5^\circ\text{K}$ . Am effektivsten wurden die Wirkungen von geschmolzenen Cholesterol sichtbar. Diese Auswirkungen können im Gegensatz zum ungestörten Cholesterol auf die Veränderung der Oberflächeneigenschaften durch Erhitzen zurückgeführt werden. Die Kristallstruktur wurde durch den Schmelzprozess nicht verändert, was auch durch röntgenographischen Untersuchungen bestätigt wurde. Die Proben mit „gestörtem“ Cholesterol zeigen zwar die kleinste Unterkühlung, die aber keine schlagartige, sondern eine mehr stetige Eisbildung darstellt. Für dieses Verhalten können solche Faktoren wie niedrigere Eiwachstumsgeschwindigkeit bei der kleineren Unterkühlung sowie der eingestellte Temperaturgradient in der Probe verantwortlich sein [66].

Die Aufheizphase zeigt bei allen Proben zwei Schmelzpeaks, diese bilden sich möglicherweise aufgrund von Temperaturgradienten in der Probe aus. Das Schmelzen setzt bei behandelten Proben früher und stärker ein. Der erste Schmelzpeak bei diesen Proben ist auch nicht so stark ausgeprägt. Dies deutet auf ein früheres Schmelzen im Inneren der Probe hin.

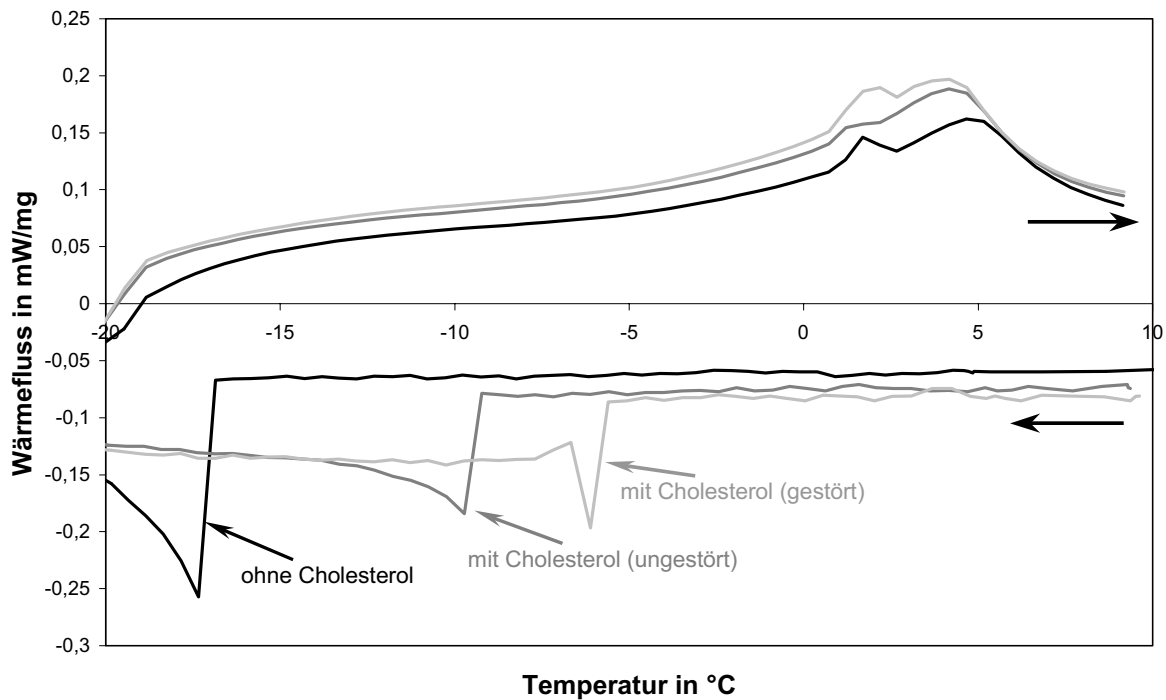


Abbildung 5.6: Einfluss von Cholesterol auf die Gefrieretemperatur

## 5.2 Thermische Dehnung, Schädigungsmechanismen und Transportvorgänge im Zementstein

Das folgende Kapitel stellt die Ergebnisse der thermischen Ausdehnung von Zementstein in Abhängigkeit des Feuchtegehaltes für Temperaturbereiche zwischen 20°C und – 60°C. kann In einem porösen System wie Zementstein führt die Feuchte zu folgenden Effekten. Zum Einem wird durch unterschiedliche Feuchtegehalte der charakteristische Parameter, Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  für den Probekörper, verändert. Und zum Anderem führt der Phasenübergang Wasser zu Eis zusätzlich zu einer schlagartigen Volumenänderung. Darüber hinaus führt die Eisbildung in zementgebundenen Baustoffen zu verschiedenen Schädigungs- und Transportmechanismen.

Mit diesem Kapitel soll gezeigt werden, von welchen Faktoren und inwieweit diese Mechanismen beeinflusst werden. Die wichtigsten Einflussfaktoren der Eisbildung werden im Anschluss detailliert erläutert.

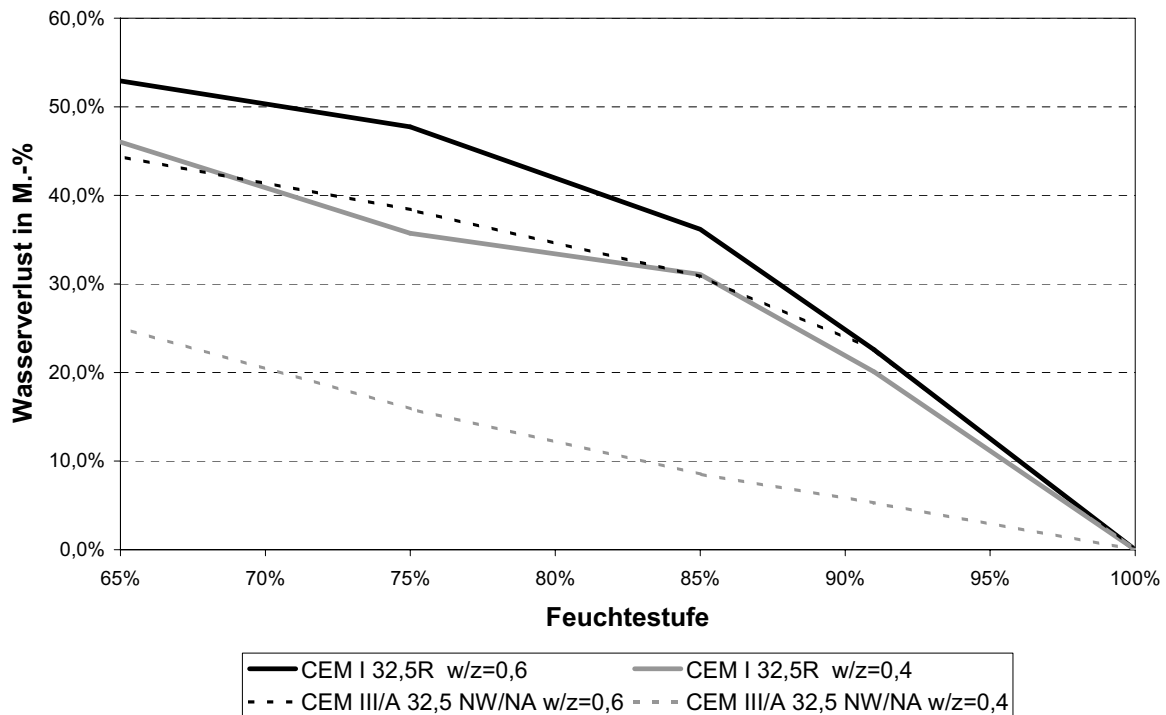
### 5.2.1 Messbedienungen und Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen des Einflusses der Eisbildung auf die thermische Dehnung der Zementsteinproben wurden mit dem Dilatometer 402 C der Firma Netzsch durchgeführt (Kap. 3.2). Mit diesem Dilatometer kann die thermische Dehnung der feuchten

Zementsteinproben exakt gemessen werden. Dabei werden die Proben in eine vakuumdicht abgeschlossene Kammer eingebaut und einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen. Die Messungen wurden mit der Temperaturänderungsrate von 2 K/min durchgeführt. Diese Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeit ermöglicht, dass sich bei den Proben mit einer Querschnittsfläche von 5 x 5 mm<sup>2</sup> quasi stationäre Bedingungen während der Messung einstellen und somit ist eine gute Korrelation zu den DSC-Messungen gegeben.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Lagerungsbedingungen wurden an Zementsteinproben durchgeführt, die bis zum Alter von 28 Tagen sofort nach dem Ausschalen in der Klimakammer vorgelagert wurden. Dabei wurden die Klimakammer mit 100 %, 91 %, 85 %, 75 % und 65 % r. F. benutzt. Zusätzlich wurde die jeweilige Klimakammer in bestimmten Zeitabständen mit Stickstoff gespült, um die Karbonatisierung der Proben zu verhindern. Da die Proben sofort nach dem Ausschalen in der Feuchteammer gelagert wurden, wurden sehr hohe Wasserverluste beobachtet, .

Die Messungen wurden an den Proben mit PZ- und HOZ-Zementen sowie w/z-Werten von 0,4 und 0,6 durchgeführt. Der Wasserverlust hat je nach Probenart bis zu 52 M.-% in Bezug auf den Anmachwassergehalt betragen. Die Proben mit Portlandzement haben größere Wasserverluste als die Proben mit Hochofenzement erlitten. Das kann mit dem höheren Gelwasseranteil der HOZ-Proben zusammenhängen, so dass bei der Trocknung in der jeweiligen Feuchte entsprechend weniger Wasser verdunsten kann. Diese Lagerung hat auch ermöglicht, dass man die Entwicklung der Porosität mit dem Alter verfolgen kann. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird zuerst der Einfluss des Feuchtegehaltes auf die Eisbildung und die Transportvorgänge vorgestellt. Danach wird der Einfluss der Porosität und des Zementartes erläutert.



**Abbildung 5.7:** Wasserverlust durch Feuchtelagerung bezogen auf das Anmachwasser nach 28 Tagen

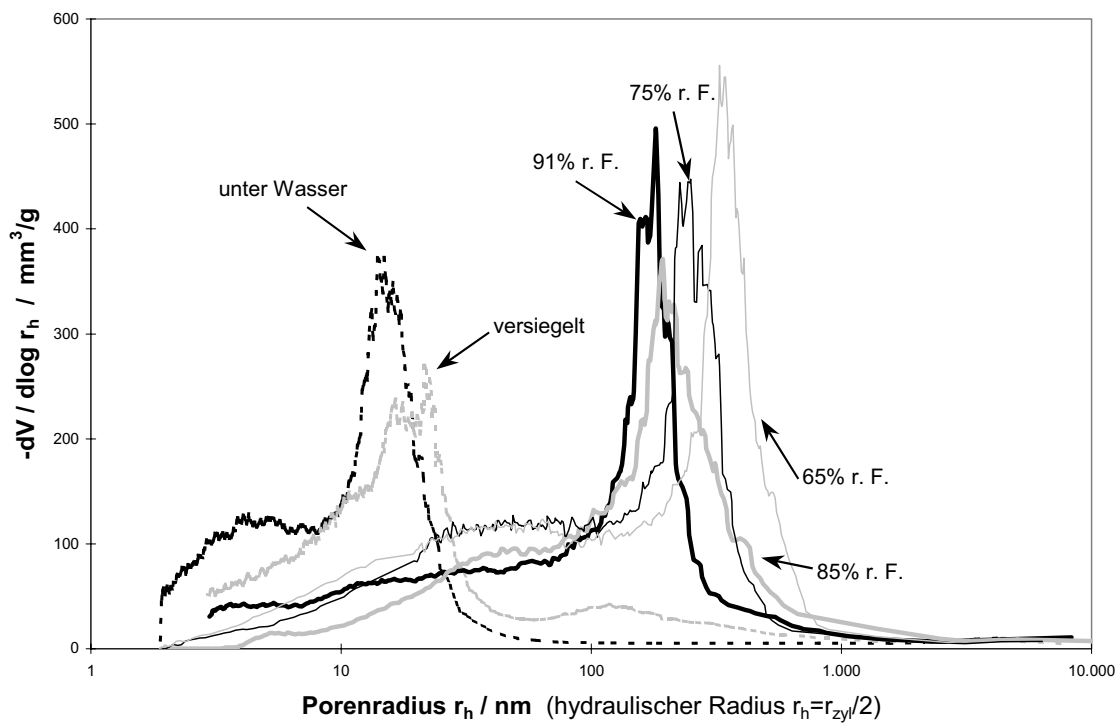
## 5.2.2 Dehnungsverhalten der Zementsteinproben mit unterschiedlichem Feuchtegehalt

Die Faktoren Eisbildung und Transportvorgänge im Zementstein und die damit verbundene Schädigung des Körpers hängen entscheidend vom Sättigungsgrad und Porensystem des Körpers ab. Um die Zusammenhänge zwischen diesen Faktoren festzustellen, wurden die Proben unter verschiedenen Feuchtebedingungen gelagert und dann auf Porosität, Eisbildung und Transportvorgänge infolge Eisbildung untersucht.

### Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die Porenentwicklung

Grundsätzlich konnte aufgrund der Feuchtelagerung direkt nach dem Ausschalen eine Vergrößerung der Porenstruktur bei den Proben beobachtet werden, die in der Feuchteammer gelagert wurden. Dieses Phänomen wird durch den Wasserentzug der fortschreitenden Hydratation hervorgerufen. So konnte eine Verschiebung des Porenpeaks zu größeren Poren bewirkt werden. Der Einfluss der einzelnen Feuchtestufen kann für Proben mit dem Zement CEM I 32,5R und  $w/z = 0,6$  folgendermaßen beschrieben werden.

Die Porenradienverteilung an Zementsteinproben CEM I 32,5R  $w/z = 0,6$  nach 28 Tagen ist in der Abbildung 5.8 graphisch dargestellt. Die Lagerung dieser Proben erfolgte zwischen 65 % und 91 % relativer Luftfeuchte sowie unter Wasser und versiegelt. Aufgrund des höheren  $w/z$ -Wertes lag in den Proben reichlich Überschusswasser vor, das zur Hydratation nicht einbezogen wird. Eine Feuchtelagerung direkt nach dem Ausschalen führte somit zur verstärkten Ausbildung von Kapillarporen. Die Porosität dieser Proben ist deutlich höher als der Proben mit einem niedrigeren  $w/z$ -Wert. Es wurden Peaks zwischen 150 nm und 350 nm beobachtet, wobei mit sinkender Feuchte eine Verschiebung des Peaks zu höheren Radien erfolgte und damit zur Erhöhung der Porosität führte. Die Lagerung unter Wasser und in Folie führten zur Bildung eines dichteren Porensystems. Der Anteil an Kapillarporen ist relativ gering. Bei versiegelten Proben kommt es durch inneres Schrumpfen wie bei den Proben mit  $w/z = 0,4$  zur Ausbildung leichter Peaks bei 100 nm.



**Abbildung 5.8:** Porenradienverteilung CEM I 32,5R  $w/z = 0,6$  nach 28 Tagen bei unterschiedlicher Lagerung

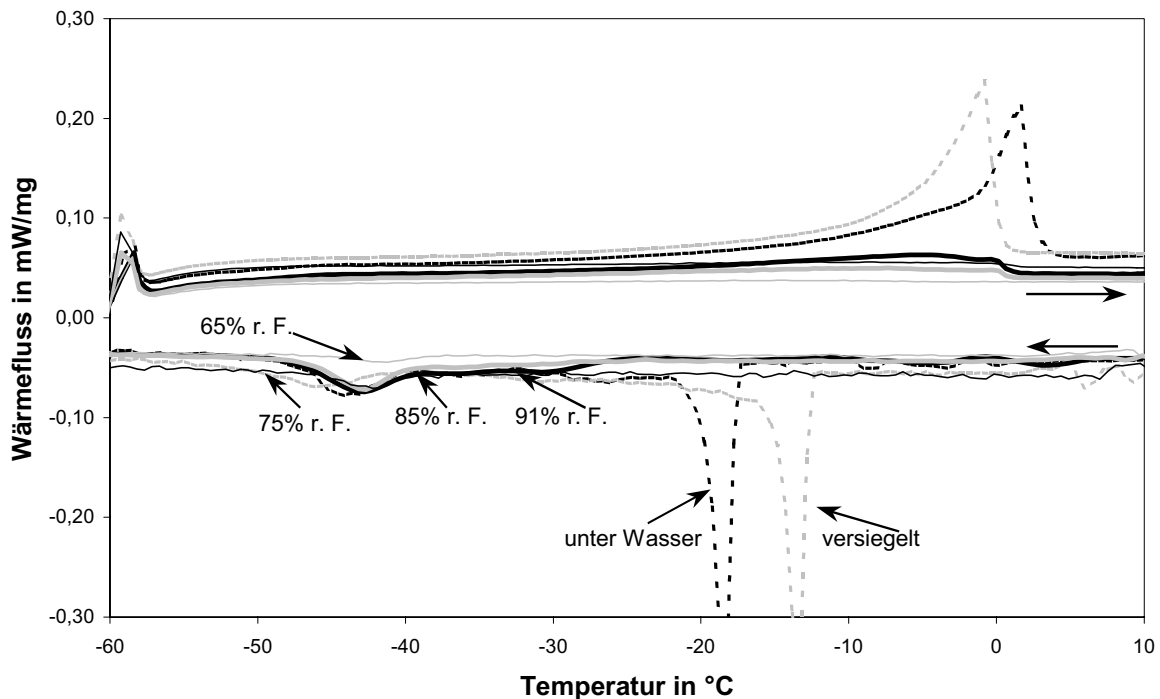
### Eisbildung und Transportvorgänge

Die Untersuchungen zur Beschreibung der Transportvorgänge im Zementstein infolge der Eisbildung wurden anhand gleichzeitig durchgeführter DSC-Messungen und der Messungen der Längenänderung durchgeführt.



Die kalorimetrischen Messungen von CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen sind in der Abbildung 5.9 graphisch dargestellt.

So wurde bei den wassergelagerten und versiegelten Proben eine starke Eisbildung zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Diese Phasenübergänge sind mit heterogener Nukleation in Mikrokapillarporen zu erklären. Bei weiterem Abkühlen findet bei wassergelagerten Proben sowohl zwischen  $-24^{\circ}\text{C}$  und  $-33^{\circ}\text{C}$  als auch zwischen  $-33^{\circ}\text{C}$  und  $-39^{\circ}\text{C}$  die Eisbildung statt, die mit heterogener Nukleation oder mit fortschreitender Eisbildung zu erklären ist. Bei  $-39^{\circ}\text{C}$  kommt es zur homogenen Nukleation. Die versiegelten Proben zeigen einen Phasenübergang bei  $-13^{\circ}\text{C}$ , der gleichgroß wie bei wassergelagerten Proben ist, aber um  $5^{\circ}\text{K}$  früher stattfindet. Dies ist mit den Eigenschaften des Porenwassers in Mikrokapillarporen zu erklären. Bei diesen Proben wird eine kontinuierlich abnehmende Eisbildung beobachtet, die bis  $-39^{\circ}\text{C}$  verläuft. Die homogene Nukleation findet bei  $-40^{\circ}\text{C}$  statt und ist auch stärker ausgeprägt als bei wassergelagerten Proben. Dies wurde ebenso bei Proben mit einem w/z-Wert von 0,4 beobachtet und kann mit dem größeren Anteil an feineren Gelporen, die während der Hydratation entstehen, erklärt werden. Die Eisbildung bei den Proben mit einer Lagerung unter 91 %, 85 %, 75 % und 65 % relativer Luftfeuchte beginnt jeweils bei  $-26^{\circ}\text{C}$ ,  $-28^{\circ}\text{C}$ ,  $-36^{\circ}\text{C}$  und  $-39^{\circ}\text{C}$ . Während des Gefrierprozesses werden die Phasenübergänge in einzelnen Bereichen hervorgehoben. In der Auftauphase ist eine deutliche Abnahme des Wassergehaltes in den Proben, Fläche des Schmelzpeaks, mit abnehmender Feuchte zu sehen. Der Schmelzprozess bei versiegelten Proben fängt früher als bei wassergelagerten Proben an, und das Schmelzen ist bis  $0^{\circ}\text{C}$  abgeschlossen. Dieses Verhalten wurde schon im Kapitel 5.1.2 näher erläutert.



**Abbildung 5.9:** DSC-Messungen CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen bei unterschiedlicher Lagerung

Mittels der Messungen der Längenänderung konnte bei den unterschiedlich gesättigten Proben entweder eine Expansion oder Kontraktion der Proben während der Eisbildung beobachtet werden. Die Expansion der Probe wird aufgrund der 9 % - Volumendehnung des Eises hervorgerufen, wenn keine Ausweichmöglichkeiten für die Eisdehnung vorhanden sind. Ist ausreichend Expansionsraum vorhanden, ist das Frostschwinden dominant. Es kommt zu einer Kontraktion der Probe. Dabei wird das ungefrorene Gelwasser an das makroskopischen Eis durch entstehenden Unterdruck hintransportiert.

Die Messungen der Längenänderung unterschiedlicher feuchten Proben haben gezeigt, dass das Dehnverhalten sehr gut mit der Eisbildung korreliert, Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11. Als Erstes konnte festgestellt werden, dass die thermische Dehnung der Proben vom Sättigungsgrad beeinflusst wird. Der Wärmeausdehnungskoeffizient für die Proben mit dem Zement CEM I 32,5R und w/z = 0,6 lagen zwischen  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$ , bei wassergelagerten Proben und  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$  bei feuchtegelagerten Proben.

Die Eisbildung und die damit verbundene Transportvorgänge beeinflussen drastisch das thermische Dehnverhalten der Proben. Die wassergelagerten Proben zeigen hauptsächlich eine Expansion infolge der Eisbildung. Die versiegelten Proben

weisen hingegen eine kleinere Expansion der Probe als die Wassergelagerten auf. Dies ist mit einem niedrigeren Porenwassergehalt und dem vorhandenen Expansionsraum in Kapillarporen verbunden. Die feuchtegelagerten Proben zeigen hauptsächlich eine Kontraktion der Probe, die sowohl durch thermische Belastung als auch durch Frostschrumpfung hervorgerufen wird. Unterhalb von  $-20^{\circ}\text{C}$  wird bei allen Proben ein Gefrieren des Gelwassers in „situ“ beobachtet. In einzelnen Fällen kann es zum Frostschrumpfen durch erste Eisbildung in Gelporen, keine makroskopische Eisbildung, hervorgerufen werden. Damit wird die Funktion des Mikroeilinsenmodells auch in feineren Gelporen gewährleistet, wenn ausreichend Expansionsraum in größeren Poren vorhanden ist.

Die Messungen der Längenänderung von CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen sind in der Abbildung 5.10 und in der Abbildung 5.11 graphisch dargestellt. Wie schon die DSC-Messungen gezeigt haben, wird bei versiegelten und wassergelagerten Proben eine starke schlagartige Eisbildung in Kapillarporen beobachtet. Diese Eisbildung bewirkt bei der Längenänderung eine spontane Expansion zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$ . Die Eisbildung tritt allerdings früher als bei kalorimetrischen Messungen auf. Dies kann durch ein höheres Volumen der Proben erklärt werden [30]. Bei wassergelagerten Proben erfolgt danach eine kontinuierliche Dehnung der Probe, die durch unterschiedlichen Wassergehalt in den bestimmten Porenbereichen stärker oder schwächer ausgeprägt ist. Dabei gefriert das Wasser in situ. Die Eisbildung in den versiegelten Proben ist mit den wassergelagerten Proben vergleichbar. Die versiegelten Proben weisen dagegen eine kleinere spontane Expansion als die Wassergelagerten auf. Die Dehnung fällt auch beim weiteren Abkühlen kleiner aus. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass der Kapillarwasseranteil niedriger ist als bei wassergelagerten Proben. Zusätzlich können sich bei diesen Proben aufgrund des chemischen Schrumpfens Hohlräume ausbilden, die nicht wassergefüllt sind und demzufolge einen Expansionsraum für die Eisdehnung darstellen. Dies ermöglicht zu Einem, dass die Eisdehnung makroskopisch nicht beobachtet wird. Zu Anderem kann es zum Gelwassertransport an gebildete Eis führen. Der Einfluss des chemischen Schrumpfens wird im Kapitel 5.3 näher erläutert.

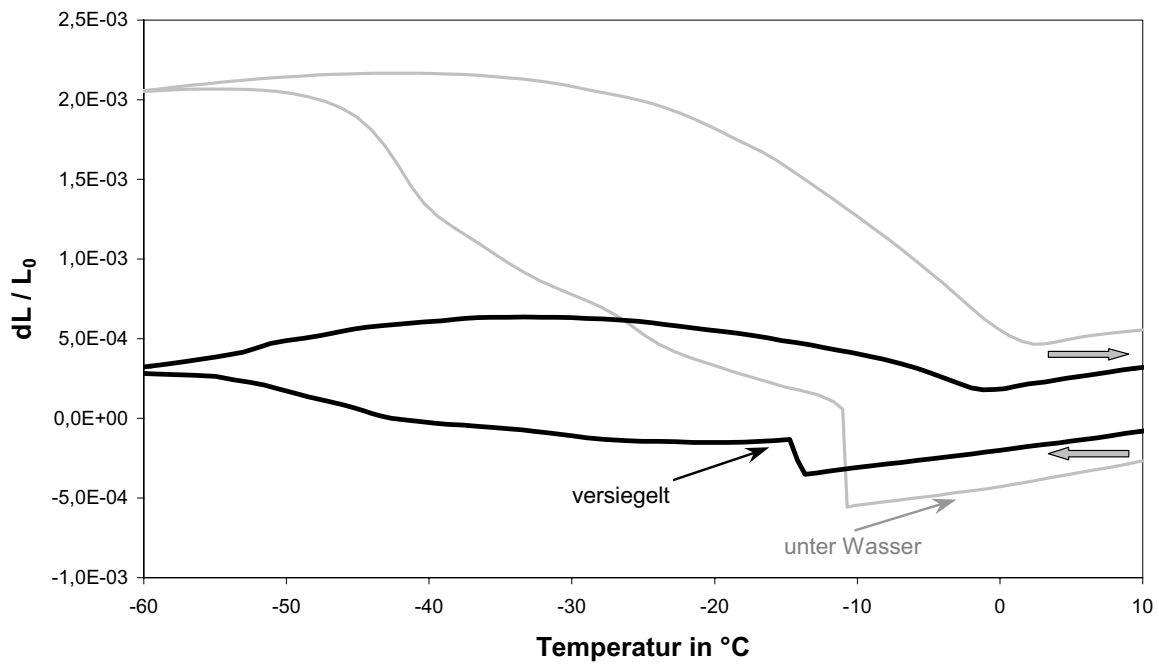


Abbildung 5.10: Längenänderung CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen bei unterschiedlicher Lagerung

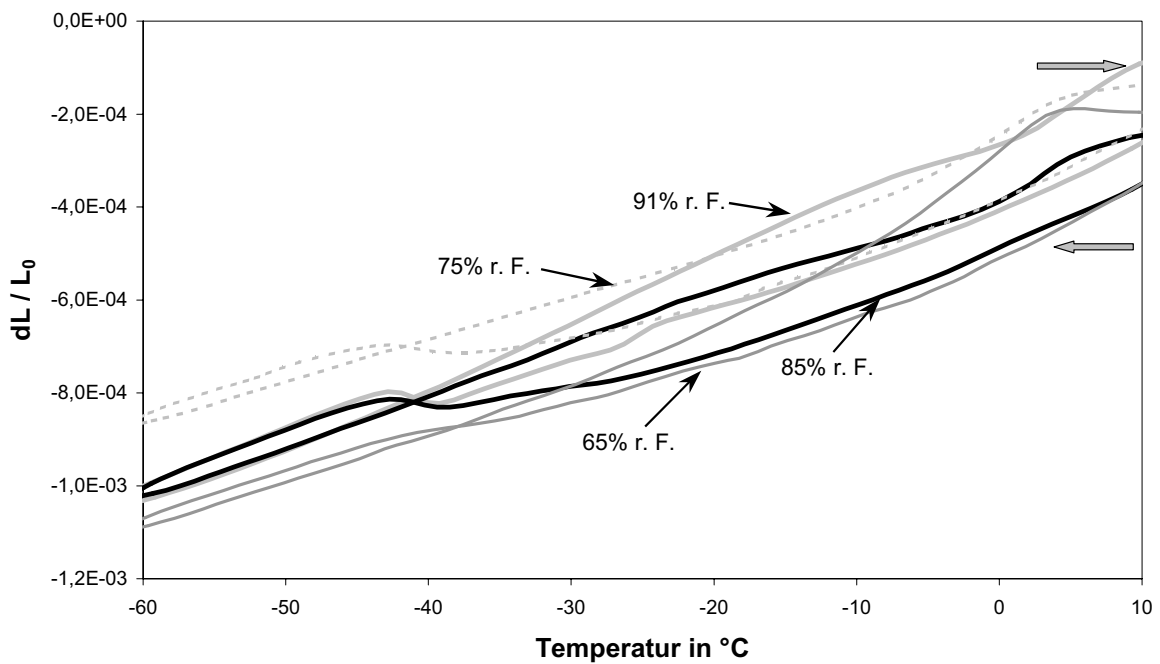


Abbildung 5.11: Längenänderung CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen bei unterschiedlicher Lagerung

Die Proben mit 91 % r. F. zeigen bei  $-23^{\circ}\text{C}$  eine rasche Kontraktion, die mit der ersten Eisbildung korreliert und mit dem Frostschrumpfen zu erklären ist. Bis  $-40^{\circ}\text{C}$  findet dann ein Frostschrumpfen und bei  $-40^{\circ}$  eine Dehnung der Probe statt. Die Proben mit einer Lagerung unterhalb von 91 % r. F. zeigen bis zur ersten Eisbildung eine lineare Kontraktion der Probe, die später durch die Eisdehnung überlagert wird.

In der Auftauphase wird beim Eisschmelzen eine Kontraktion der Probe beobachtet. Nach dem Aufheizen treten bei wassergelagerten und versiegelten Proben irreversible Dehnungen auf, die auf eine Schädigung der Zementsteinstruktur hindeuten. Dies wird an anderer Stelle diskutiert. Proben mit einer Feuchtelagerung unter 91 % r. F. zeigen nach dem Befrieren keine irreversible Längenänderung.

### **5.2.3 Einfluss unterschiedlicher Porensysteme auf das Dehnungsverhalten des Zementsteins**

Ein wichtiger Einflussfaktor auf die Eisbildung und die Transportvorgänge im Zementstein ist die Porosität. Dabei ist der Einfluss der Oberflächenkräfte um so größer, je kleiner der Porenradius ist. Dies führt dazu, dass die Phasenübergänge erst bei tieferen Temperaturen stattfinden können. Die Porosität hängt entscheidend von solchen Faktoren wie Zementart, w/z-Wert und Alter der Probe ab.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen der Porosität und deren Auswirkungen auf die Eisbildung und Transportvorgänge in Bezug auf die Veränderung des w/z-Wertes und bei der Verwendung unterschiedlicher Zementarten durchgeführt. Weiterhin wurde der Einfluss des Alters der Probe auf ihre Porosität untersucht, der im Kapitel 5.2.4 diskutiert wird.

Die Messungen wurden an den Proben mit zwei w/z-Werten von 0,4 und 0,6 vorgenommen. Damit konnte insbesondere der Einfluss der Kapillarporen berücksichtigt werden, deren Anteil bei  $w/z = 0,6$  stark ausgeprägt ist. Es wurden auch zwei Zementarten wie Portland- und Hochofenzement in Betracht gezogen. Bei der Verwendung von HOZ-Zementen konnte der Einfluss der Zusatzstoffe auf die Wechselwirkungen zwischen Zementsteinmatrix und Porenwasser untersucht werden. Für die Auswertung wurden nur die Proben einbezogen, die bis zur Prüfung unter Wasser gelagert wurden. Dadurch wurde ein möglichst hoher Hydratationsgrad erreicht und das Porensystem wurde gut ausgebildet.

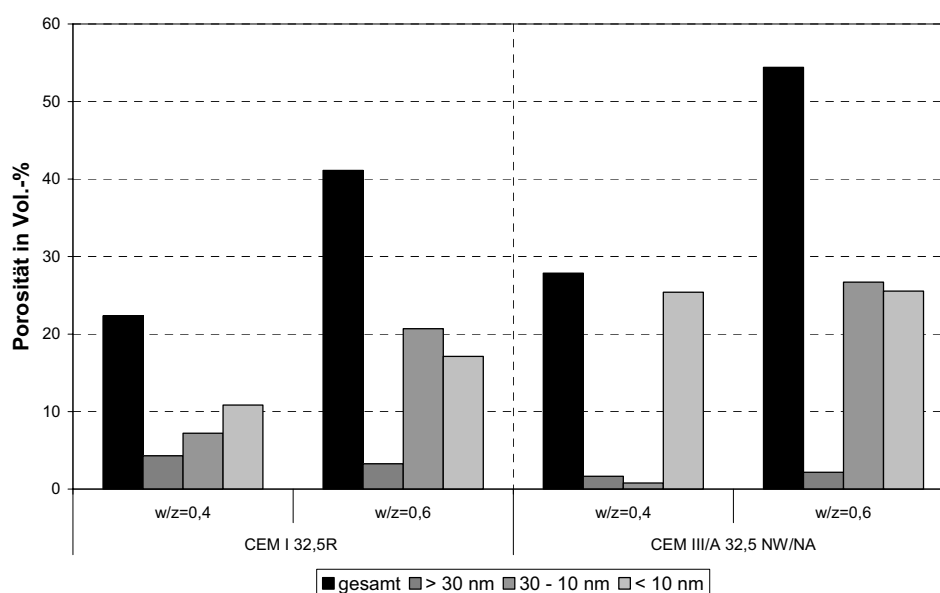
Die Untersuchungen des Einflusses der Mischungszusammensetzung auf die Porosität sowie auf die Eisbildung und die Transportvorgänge haben folgende Ergebnisse gebracht.

Als Erstes konnten aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzung der Proben deutliche Unterschiede in der Porenradienverteilung festgestellt werden, Abbildung 5.12.

Die Proben mit w/z-Wert von 0,4 weisen allgemein eine dichtere Porenstruktur als die Probe mit w/z = 0,6 auf. Die Porosität liegt bei den PZ-Proben mit einem w/z-Wert von 0,4 bei 22 Vol.-% und bei einem w/z-Wert von 0,6 bei 41 Vol.-%. Die HOZ-Proben zeigen allgemein eine höhere gesamte Porosität. Dabei liegt die Porosität bei den Proben mit w/z = 0,4 bei 27 Vol.-% und mit w/z = 0,6 bei 54 Vol.-%.

Die Proben mit einem w/z-Wert von 0,6 weisen einen stark ausgeprägten Porenbereich zwischen 10 und 30 nm. Dabei wird einen Bereich  $r_h > 10$  nm bei DSC-Messungen für die spontane Eisbildung bis  $-20^\circ\text{C}$  verantwortlich gemacht. Der Gelporenbereich,  $r_h < 10$  nm, ist insbesondere bei den Proben mit Hochofenzement stark vertreten. Allgemein zeigen die Proben mit Hochofenzement einen höheren Anteil an Gelporen. Dies wird auch bei den kalorimetrischen Messungen und bei den Messungen der Längenänderung wiedergegeben.

Mit der Quecksilberdruckporosimetrie können allerdings die feineren Gelporen,  $r_h < 2$  nm, nicht erfasst werden, so dass die Auswertung der Porosität beeinflusst wird.

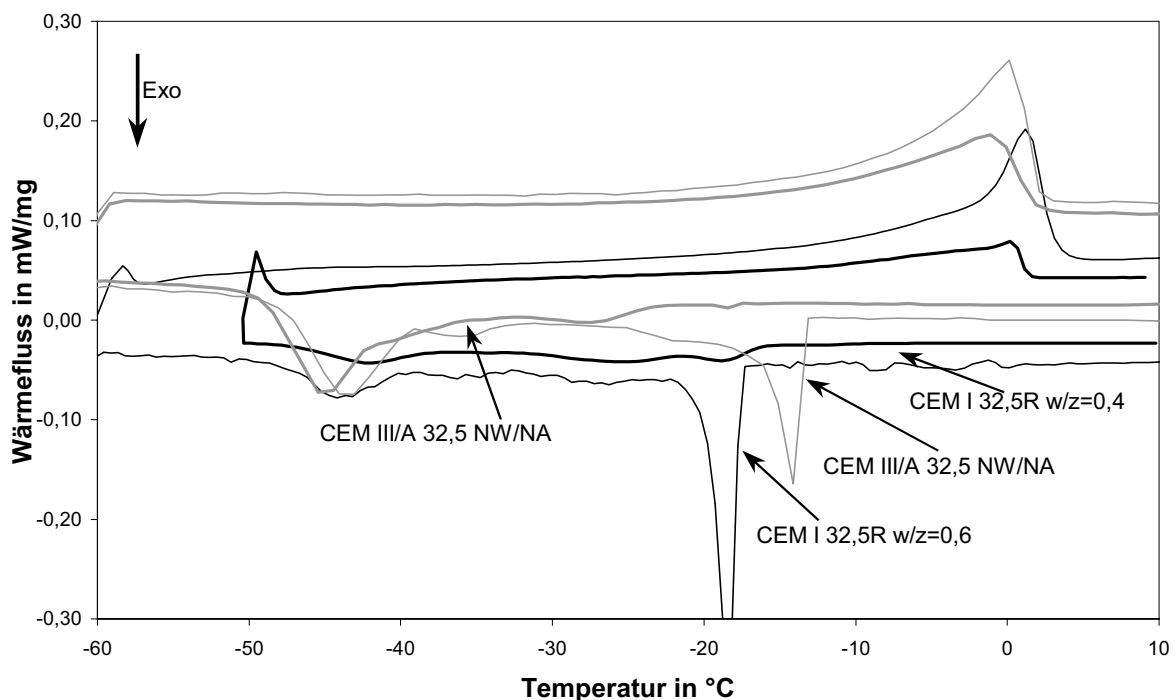


**Abbildung 5.12:** Porosität der wassergelagerten Zementsteinproben aus den Zementen CEM I 32,5R und CEM III/A 32,5 NW/NA mit w/z-Werten von 0,4 und 0,6 nach 28 Tagen.

Die kalorimetrischen Messungen zeigen eine gute Korrelation zu der Porenradienverteilung der jeweiligen Zementsteinproben, Abbildung 5.13.

Die Eisbildung in den Zementsteinproben mit Portlandzement kann man allgemein in drei Bereiche unterteilen.

- Der erste Phasenübergang liegt zwischen  $-15^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$  und ist mit dem Gefrieren des unterkühlten Wassers in den Kapillarporen zu erklären. Hierbei konnte beobachtet werden, dass teilweise bis zu  $-20^{\circ}\text{C}$  das Wasser in den Poren mit  $r_h > 10\text{ nm}$  gefrieren kann. Die Eisbildung kann auf die heterogene Nukleation zurückgeführt werden. Bei den Proben mit  $w/z = 0,4$  ist dieser Phasenübergang aufgrund kleiner Kapillarporosität deutlich reduziert.
- Der zweite Bereich zwischen  $-23^{\circ}\text{C}$  und  $-27^{\circ}\text{C}$  ist durch heterogene Nukleation in den größeren Gelporen oder die fortschreitende Eisbildung charakterisiert. Dabei gefriert das Wasser in den Poren mit  $r_h < 10\text{ nm}$ .
- Bei  $-39^{\circ}\text{C}$  kommt es infolge homogener Nukleation bei allen Proben zur Eisbildung in den Poren mit  $r_h < 4\text{ nm}$ .



**Abbildung 5.13:** DSC-Messungen an wassergelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R und CEM III/A 32,5 NW/NA mit  $w/z = 0,4$  und  $w/z = 0,6$  nach 28 Tagen.

Die Eisbildung in den Zementsteinproben aus Hochofenzement findet in einem breiten Temperaturbereich statt. Diese Eigenschaft wird auf den hohen Anteil der Meso-

gelporen zurückgeführt. Die Proben mit  $w/z = 0,6$  haben zwei ausgeprägte Phasenübergänge. Der erste Phasenübergang findet zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$  statt und ist mit der Eisbildung in den Kapillarporen verbunden. Der zweite Phasenübergang liegt bei ca.  $-39^{\circ}\text{C}$  und ist mit homogener Nukleation in kleineren Gelporen zu erklären. Dazwischen wurde eine konstante Eisbildung ohne ausgeprägte Peaks beobachtet werden.

Die Proben mit  $w/z = 0,4$  wiesen infolge einer heterogenen Nukleation eine ununterbrochene Eisbildung ab  $-23^{\circ}\text{C}$ . Einen ausgeprägten Phasenübergang findet aufgrund einer homogenen Nukleation bei ca.  $-40^{\circ}\text{C}$  statt. Der Phasenübergang bei  $-39^{\circ}\text{C}$  ist bei Proben mit Hochofenzement deutlich stärker ausgeprägt als bei den Proben mit Portlandzement. Dies ist mit dem höheren Gelporenanteil verbunden. Die Messungen der Quecksilberdruckporosimetrie zeigen bei diesen Proben deutlich größer Gelporenanteil,  $r_h < 10\text{ nm}$ . Das frühere Schmelzen des Poreneises bei hütensandhaltigen Proben korreliert sehr gut mit der Porenradienverteilung.

Durch Vergleich der kalorimetrischen Messungen der wassergelagerten Proben und Messungen der Porenradienverteilung kann der Zusammenhang zwischen der Gefriertemperatur des Porenwassers und dem hydraulischen Porenradius  $r_h$  folgendermaßen zusammengefasst werden, Tabelle 5.2.

**Tabelle 5.2: Zusammenhang zwischen dem hydraulischen Porenradius  $r_h$  und der Gefriertemperatur.**

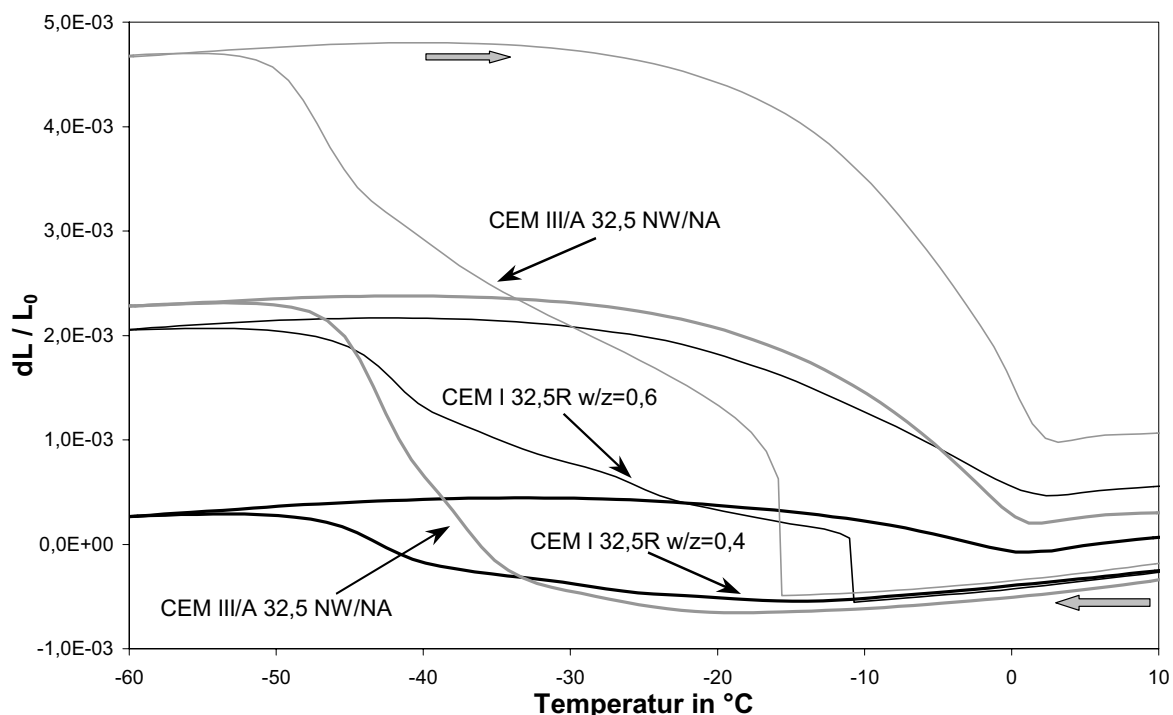
Porenradius	Gefriertemperatur
$r_h > 10\text{ nm}$	bis $-20^{\circ}\text{C}$
$10\text{ nm} > r_h > 4\text{ nm}$	von $-20^{\circ}\text{C}$ bis $-39^{\circ}\text{C}$
$r_h < 4\text{ nm}$	ab $-39^{\circ}\text{C}$

Eine starke Expansion während der Abkühlphase ist für wassergelagerte Zementsteinproben charakteristisch, Abbildung 5.14. Besonders deutlich zeigen die Proben mit  $w/z = 0,6$  eine schlagartige Expansion zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$ , durch eine 9 % - Volumendehnung des Eises in den Kapillarporen. Dies ist sehr gut mit DSC-Messungen korrelierbar. Die festgestellten Differenzen in der Gefriertemperatur zwischen der DSC-Messungen und der Messungen der Längenänderung können durch mehrere Effekte hervorgerufen werden. Als Erstes können die unterschiedlichen Probenmassen einen Einfluss ausüben. Der andere Grund ist, dass die Unterkühlung



ein statistischer Prozess ist. Die Messbedingungen der beiden Verfahren weichen auch leicht voneinander ab.

Das Ausdehnungsverhalten der Proben mit  $w/z = 0,6$  zeigt zwei Bereiche, in denen die Ausdehnung der Proben beim Abkühlen unterschiedlich ist. Der erste Bereich ist bis  $-20^{\circ}\text{C}$ , in dem die Probe sich aufgrund 9 % Volumendehnung des Eises schlagartig ausdehnt. Die weitere Abkühlung der Probe führt nach der spontanen Expansion zu einer stetigen Dehnung, so dass das Gelporenwasser in situ gefriert. Die Proben mit  $w/z = 0,4$  weisen nur eine stetige Dehnung auf. Dabei gefriert das Gelporenwasser in situ.



**Abbildung 5.14:** Messungen der Längenänderung an wassergelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R und CEM III/A 32,5 NW/NA mit  $w/z = 0,4$  und  $w/z = 0,6$  nach 28 Tagen.

Während der Eisbildung zeigen die, aus Hochofenzement hergestellten, Proben eine höhere Ausdehnung als die PZ-Proben. Insbesondere bei Temperaturen unterhalb von  $-20^{\circ}\text{C}$  wird eine viel höhere Ausdehnung der Probe beim Gefrieren des Gelwassers beobachtet. Der Anteil des Gelwassers ist bei diesen Proben entsprechend höher als bei den Proben mit Portlandzement. Dies wurde durch die DSC-Messungen und Porositätsmessungen bestätigt. Die Proben mit Hochofenzement zeigen auch ein anderes Dehnverhalten bis zur Eisbildung, so dass während der Abkühlphase eine Überlagerung der Kontraktion der Zementsteinmatrix mit der Expansion des Wassers

stattfinden kann. Dieses Verhalten von feinporösen Materialien wird im Kapitel 5.2.8 detailliert beschrieben.

In der Aufheizphase ist bei allen Proben die gleiche Tendenz zu beobachten. Sobald das Poreneis zu Schmelzen beginnt, kommt es zu einer Kontraktion der Probe und zwar je mehr das Eis geschmolzen ist, desto stärker ist die Kontraktion der Probe. Wenn das Eis komplett aufgeschmolzen ist, ist bei allen Proben eine irreversible Dehnung zu beobachten, die auf eine Schädigung der Zementsteinstruktur durch die Eisdehnung zurückgeführt wird. Die Proben mit  $w/z = 0,6$  weisen hierbei eine größere irreversible Dehnung als die Proben mit  $w/z = 0,4$  auf und somit auch eine höhere Schädigung der Mikrostruktur. Die Dynamik der Eisbildung in diesen Proben wird im Kapitel 5.2.6 ausgewertet.

#### **5.2.4 Einfluss des Probenalters auf die Transportvorgänge**

Mit diesem Kapitel wird dargestellt, welcher Einfluss das Alter der unterschiedlich gelagerten Proben auf die Porosität und die Feuchteverteilung hat. Dabei wird daraus ergebener Einfluss auf die Eisbildung und Transportvorgänge untersucht. Die einzelnen Ergebnisse werden dann graphisch dargestellt und die komplette graphische Auswertung aller Messungen ist im Anhang zu finden.

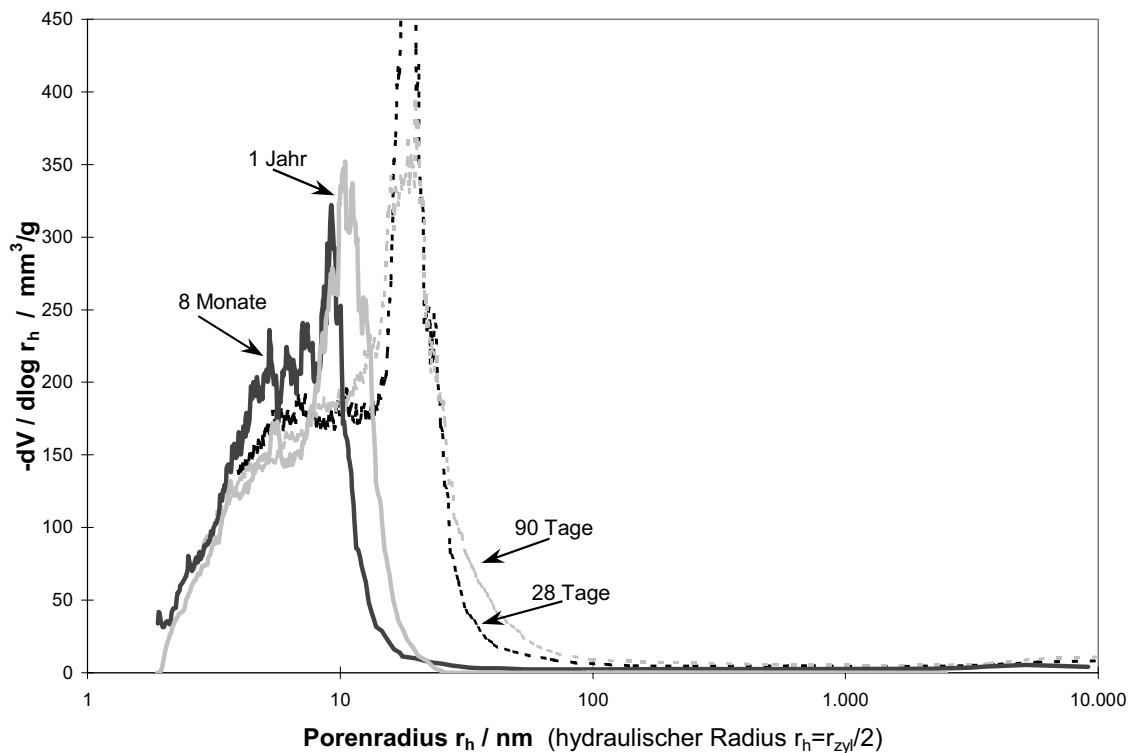
Bei einer Lagerung unter 85 % r. F. wurden keine signifikanten Veränderungen in der Porenstruktur, Feuchteverteilung und thermischen Dehnung mit dem Alter beobachtet. Es wurden nur leichte Veränderungen im Gelporenbereich festgestellt, die größtenteils an die Grenzen der Genauigkeit der Messapparatur stoßen. Damit wird ersichtlich, dass der Hydratationsprozess bei diesen Feuchten entweder zumindest zum Stillstand kommt oder sehr langsam abläuft.

Die höheren Feuchten über 85 % r. F. bewirkten dagegen mit der Zeit deutliche Veränderungen der Porenstruktur und der Feuchteverteilung im Zementstein. Eine Lagerung der Proben mit Portlandzement mit  $w/z = 0,4$  unter Wasser, versiegelt und bei 91% r. F. führt größtenteils zur Verfeinerung der Porenstruktur. Dies führt dazu, dass nach 90 Tagen keine Kapillarporen bzw. kein Kapillarporenwasser vorhanden ist. Diese Verschiebung des Peaks zu kleineren Poren konnte durch Quecksilberdruckporosimetrie bestätigt werden.

Die Proben mit  $w/z = 0,6$  zeigen im hohen Feuchtebereich eine deutliche Verringerung der Kapillarporen bzw. des Kapillarporenwassers, dies wirkt sich günstig auf das

Frostverhalten von Zementstein aus, so dass nach dem Befrosten eine kleinere irreversible Dehnung vorliegt.

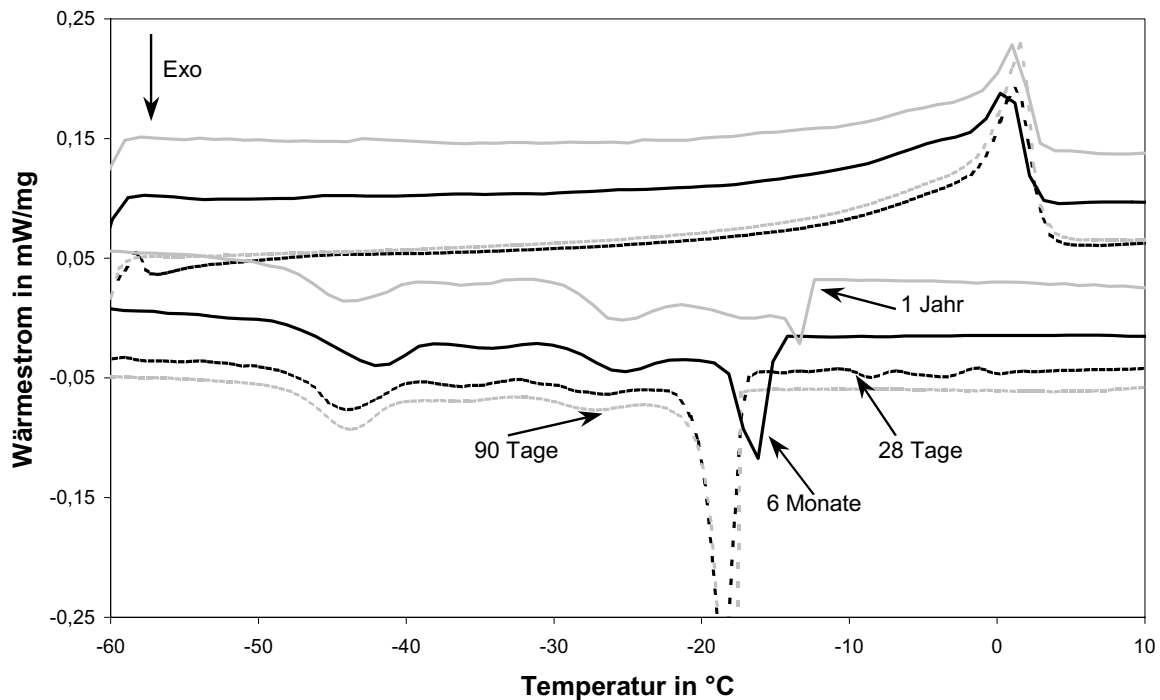
Die Proben mit Hochofenzement zeigen dagegen einen anderen Verlauf des Hydrationsprozesses. Der Anteil an Gelporen unter 10 nm nimmt bei allen Proben mit der Zeit ab. Zusätzlich verringert sich der Kapillarporenanteil bei den Proben mit  $w/z = 0,4$  nach 6 Monaten. Unabhängig von den Lagerungsbedingungen bis zum 90. Tag wird bei den Proben mit  $w/z=0,6$  nur eine leichte Veränderung des Gelporenbereiches festgestellt. Erst nach 6 Monaten kommt es bei allen Lagerungsbedingungen zu signifikanten Veränderungen des Gel- und Kapillarporenbereiches, die auf eine Nachhydratisierung durch Hüttensand zurückzuführen ist, Abbildung 5.15.



**Abbildung 5.15: Porenradienverteilung von wassergelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5NW/NA  $w/z = 0,6$  nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr**

Die Veränderung bzw. die Verminderung der Porosität mit der Zeit führt zur Abnahme des Porenwassergehaltes in der Probe und hat dementsprechend die Auswirkung auf die Eisbildung im Zementstein. Die Größe der Phasenübergänge wird bei beiden Zementarten mit der Zeit kleiner. Insbesondere nimmt der Anteil der Kapillarporen bzw. des Kapillarwassers ab. Dies korreliert mit kleinerem Phasenübergang bis  $-20^{\circ}\text{C}$ . Dagegen wird die Eisbildung zwischen  $-23^{\circ}\text{C}$  und  $-39^{\circ}\text{C}$  verstärkt, die mit

der Verfeinerung des Gelporenbereichs zusammenhängen kann. Die Feuchtelagerung unterhalb von 91 % r. F. führt nach 90 Tagen bei portlandzementhaltigen Proben zu einer kontinuierlichen Abnahme des Gelwassers. Die Proben mit Hochofenzement zeigen erst eine Veränderung nach 6 Monaten, die sehr gut mit der Veränderung der Porenstruktur korreliert.

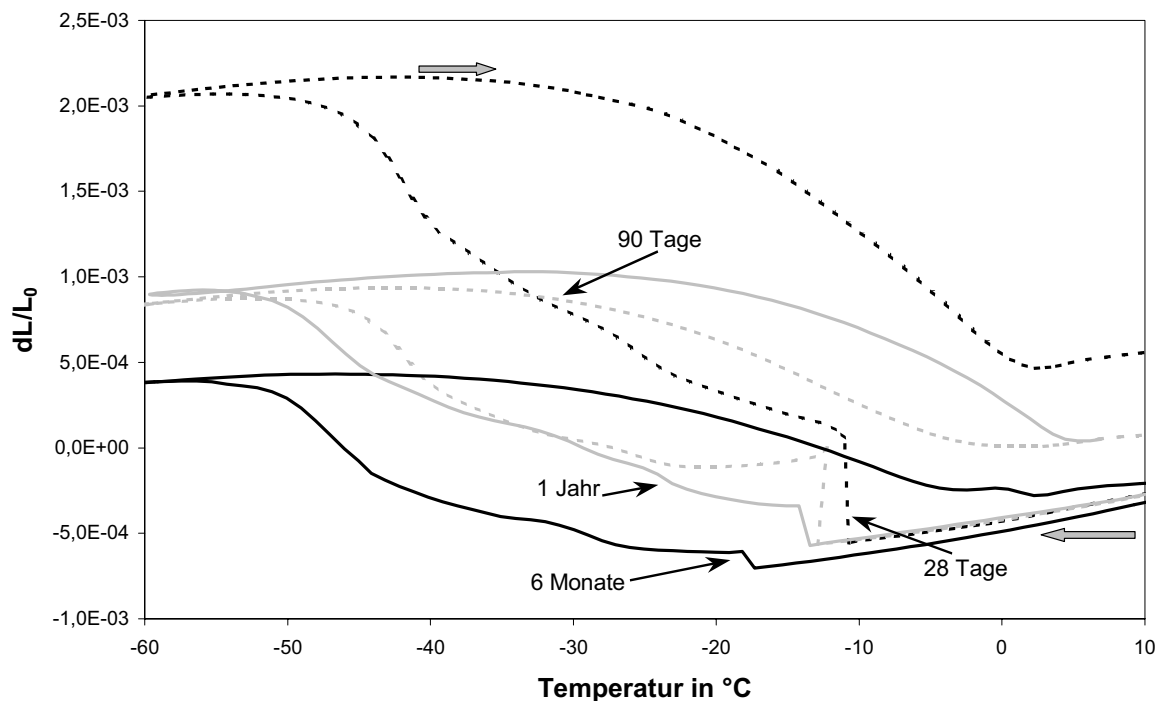


**Abbildung 5.16: DSC-Messungen von wassergelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr**

Die Messungen der Längenänderung zeigen größtenteils, dass mit dem Alter die Hysterese zwischen dem Gefriervorgang und dem Schmelzvorgang kleiner wird. Diese Änderung ist einmal mit der Veränderung der Porenstruktur und insbesondere bei wassergelagerten Proben mit der Abnahme des Porenwassergehaltes mit dem Alter zu erklären. Alle Messungen zeigen eine gute Korrelation zwischen der Längenänderung und der Eisbildung bei DSC-Messungen, (s. Anhang).

Ein starker Einfluss des Alters wird bei wassergelagerten, Abbildung 5.16 und Abbildung 5.17, und die versiegelten Proben (s. Anhang) mit Portlandzement beobachtet. Bei diesen Proben wird die Hysterese zwischen Gefrieren und Schmelzen deutlich kleiner und die irreversible Dehnung nimmt ebenfalls sehr stark ab. Es wird eine deutliche Abnahme der spontanen Expansion bei wassergelagerten Proben beobachtet. Dies ist was auf die Verminderung der Kapillarporen und somit auf die Verringerung des Kapillarporenwassers zurückzuführen. Die Eisbildung in den versiegel-

ten Proben ist mit den wassergelagerten Proben vergleichbar. Die Expansion fällt bei diesen Proben aber deutlich kleiner aus und wird danach von der Kontraktion begleitet. Mit steigendem Alter der Probe wird die Expansion fast nicht mehr beobachtet, da aufgrund des chemischen Schrumpfens Hohlräume gebildet werden, die nicht wassergefüllt. Sie stellen einen Expansionsraum für die Eisbildung dar. Der Gefriervorgang wird durch die Kontraktion der Probe überlagert. Diese Kontraktion ist mit dem Frostschrumpfen zu erklären, so dass ein Transport des Porenwassers aus feineren Poren zum Poreneis in größeren Poren stattfindet.



**Abbildung 5.17: Längenänderung der wassergelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr**

Die wassergelagerten Proben aus HOZ-Zement zeigen zwar eine Verringerung des Kapillarporenwassers mit dem Alter, die gesamte Ausdehnung bleibt aber aufgrund des hohen Gelwassergehaltes erhalten und die Schädigung der Probe nimmt nur leicht ab. Die Lagerung bei einer Feuchte unterhalb von 91 % r. F. bewirkt bei einigen Proben eine irreversible Dehnung nach dem Schmelzen. Dies kann durch Schädigung der Probe hervorgerufen werden. Mit zunehmendem Alter wurde eine Abnahme des Gelwassers bei feuchtegelagerten Proben beobachtet (s. Anhang), was sich durch kleinere Dehnung bei der Längenänderung im entsprechenden Temperaturbereich auswirkt.

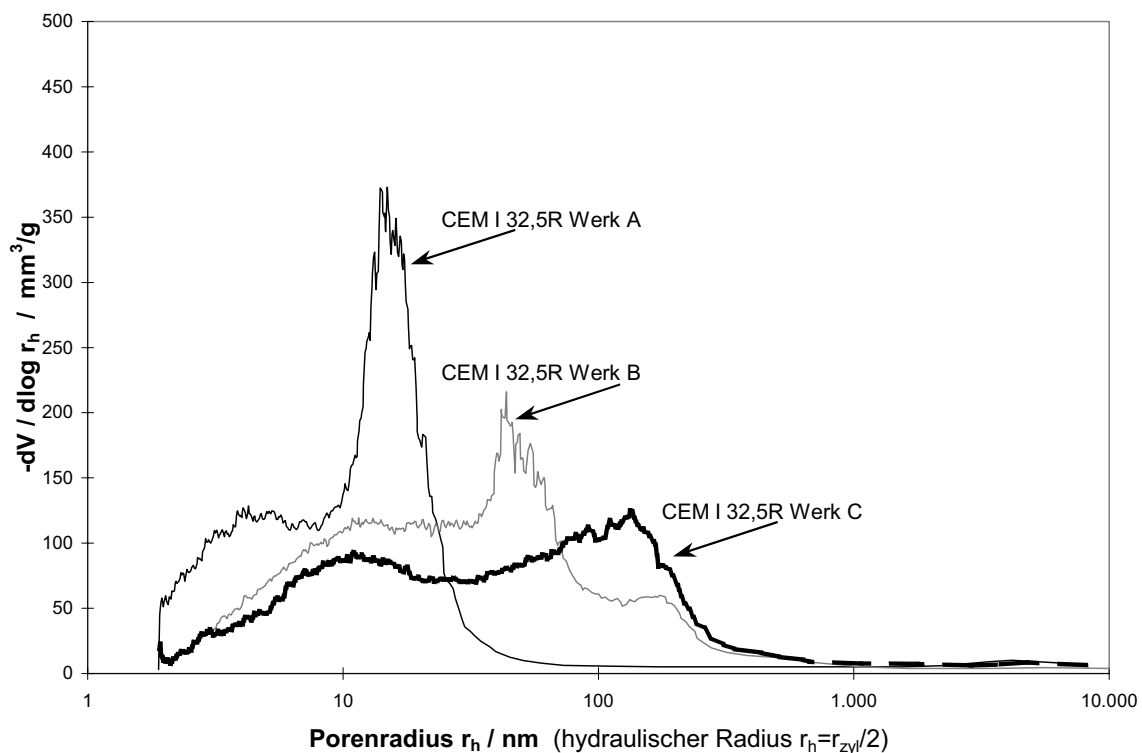
### 5.2.5 Einfluss der Zementzusammensetzung

Der Verlauf der Hydratation hängt auch von der Zementzusammensetzung ab. Die wichtigsten Faktoren dabei sind der Klinkerphasenanteil, die Mahlfineinheit und Partikelgrößenverteilung des Zements. Die Klinkerphasenzusammensetzung gibt an wie die Reaktion zwischen Zement und Wasser verläuft und welche Zementsteinstruktur entsteht. Eine hohe Mahlfineinheit führt zu höherem Wasseranspruch und höherer Schrumpfung den Hydratationsprodukten zu Beginn der Festigkeitsentwicklung [41]. Die Partikelgrößenverteilung im Zement kann auch zur Veränderung der Porenradialverteilung beim Zementstein führen. Wie sich alle diese Faktoren auf die Hydratation und die Transportvorgänge im Zementstein auswirken können, wurde anhand von sechs verschiedenen Portlandzementen unterschiedlicher Herkunft und Normfestigkeit untersucht. Dabei wurden Zemente der Festigkeitsklassen 32,5 N/mm<sup>2</sup> und 42,5 N/mm<sup>2</sup> aus drei unterschiedlichen Herkunftsorten verwendet. Es wurden die Zementsteinproben mit einem w/z-Wert von 0,6 hergestellt und unter Wasser und in der Folie gelagert. Die Messungen der Porenradialverteilung zeigen, dass die Porenstruktur der untersuchten Zementsteine sich insbesondere nach 28 Tagen stark voneinander unterscheidet, Abbildung 5.18 - Abbildung 5.20

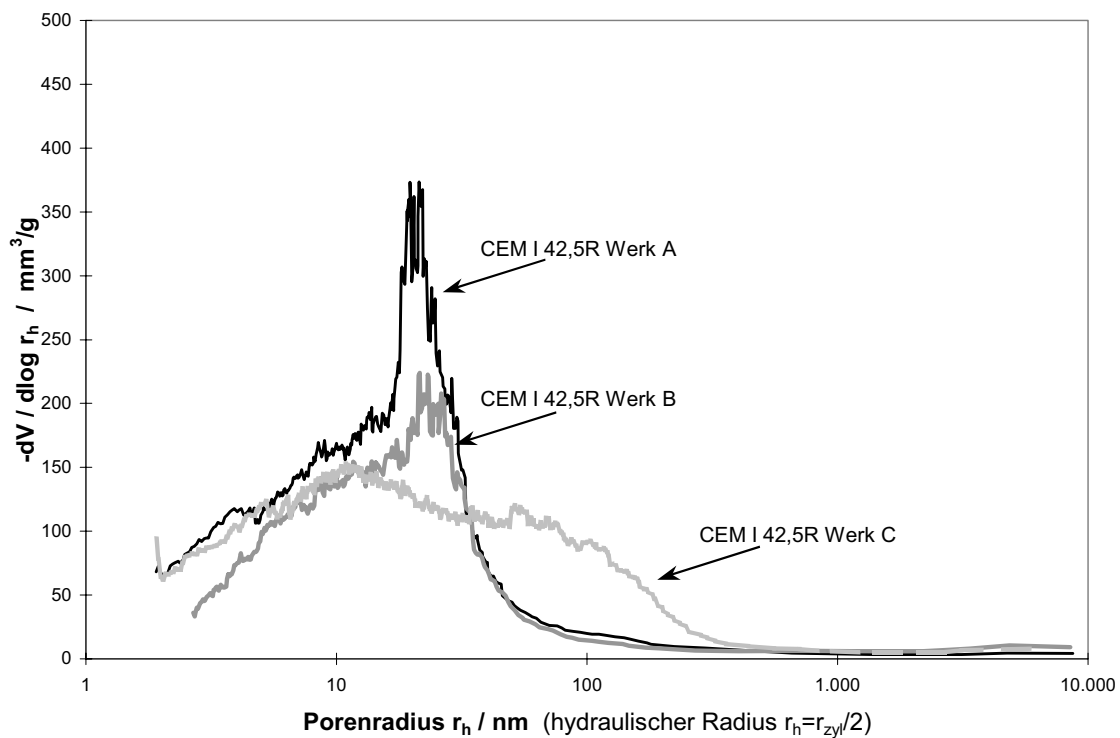
Die Proben mit dem Zement aus dem Werk A zeigen von Anfang an eine dichtere Porenstruktur mit einem ausgeprägten Peak bei 20 nm. Die Proben mit dem Zement aus dem Werk C weisen dagegen eine breitere Porenradialverteilung mit großem Anteil an Kapillarporen auf. Dieses Ergebnis ist mit der niedrigeren Mahlfineinheit und breiteren Partikelgrößenverteilung (Kapitel 4.1) vom Zement aus Werk C erklärbar. Die Unterschiede zwischen den Proben aus Zementen A und B sind nicht so stark ausgeprägt. Im weiteren Verlauf des Hydratationsprozesses, nach 6 Monaten, wird eine vergleichbare Porenradialverteilung bei diesen Zementsteinproben beobachtet. Dies ist mit größerem Nachhärtungspotential der Zemente aus dem Werk B verbunden. Die Zementsteinproben mit Zemente CEM I 32,5R zeigen im Gegensatz zu CEM I 42,5R eine deutliche Verfeinerung der Porenstruktur mit zunehmendem Alter. Die Zemente CEM I 42,5R weisen somit eine relativ geringere Nachhydratisierung nach 28 Tagen auf. Bei versiegelten Proben wird nach 6 Monaten sogar eine Vergrößerung der Porenstruktur mit einem Peak bei 100 nm beobachtet. Dies wird durch chemisches Schrumpfen verstärkt.

Die Differenzen in der Entwicklung der Porenstruktur können nicht nur einem einzelnen Parameter wie der Klinkerphasenzusammensetzung oder die Mahlfineinheit des Zementes zugeordnet werden. Insbesondere ist eine Interaktion beider Parameter ausschlaggebend.

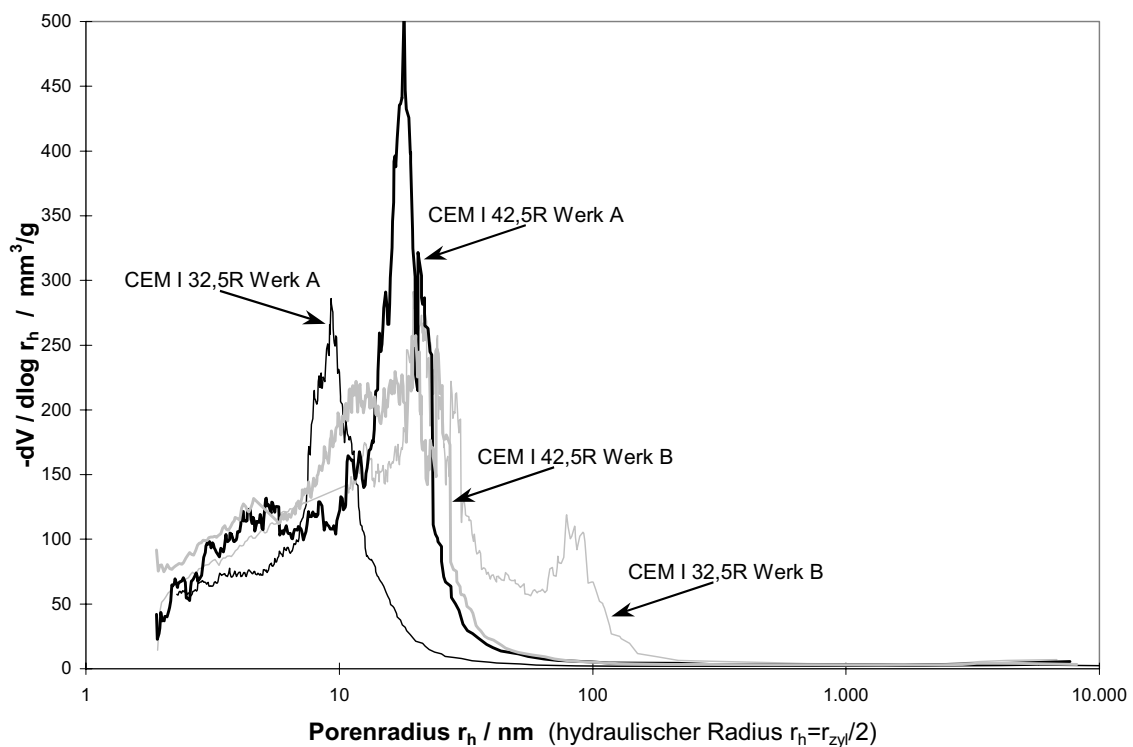
Es werden allerdings Tendenzen beobachtet, so dass im früheren Stadium der Hydratation die Porenradienverteilung im Zementstein mehr durch die Partikelgrößenverteilung der verwendeten Zemente und später durch chemische Reaktion beeinflusst wird. Die hohe Mahlfineinheit und die feine Partikelgrößenverteilung wie es die Ergebnisse der Zementsteine aus CEM I 42,5R zeigen.



**Abbildung 5.18:** Porenradienverteilung von wassergelagerten Zementsteinproben  $w/z = 0,6$  mit Portlandzementen CEM I 32,5 nach 28 Tagen



**Abbildung 5.19:** Porenradienverteilung von wassergelagerten Zementsteinproben  $w/z = 0,6$  mit Portlandzementen CEM I 42,5 nach 28 Tagen



**Abbildung 5.20:** Porenradienverteilung von wassergelagerten Zementsteinproben  $w/z = 0,6$  mit Portlandzementen nach 6 Monaten



### DSC

Die untersuchten Zemente erzeugen bei den Quecksilberdruckporosimetrie zwar deutliche Unterschiede in der Porenradienverteilung im Mesogelporenbereich. Der Einfluss auf die Eisbildung im Zementstein ist aber nicht signifikant. Die Wasserlagerung der Zementsteinproben führt dazu, dass die Zemente aus dem Werk A im Alter von 6 Monaten zusätzlich zur Eisbildung bis  $-20^{\circ}\text{C}$  und bei  $-39^{\circ}\text{C}$  eine Eisbildung zwischen  $-23^{\circ}\text{C}$  und  $-27^{\circ}\text{C}$  zeigen, Abbildung 5.21 - Abbildung 5.23. Dies Verhalten hängt mit der Verfeinerung der Zementsteinstruktur zusammen. Die größeren Kapillarporen wachsen mit C-S-H-Phasen zu und bilden somit kleinere Poren. Die anderen Zementsteinproben zeigen vergleichbares Gefrierverhalten des Porenwassers, wobei nach 6 Monaten keine Veränderung der Eisbildung im Bereich zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $-39^{\circ}\text{C}$  beobachtet wird. Die Proben mit CEM I 42,5R weisen nach 28 Tagen und nach 6 Monaten einen stärkeren Phasenübergang bis  $-20^{\circ}\text{C}$  als die Proben mit CEM I 32,5R auf. Dies korreliert gut mit der Porenradienverteilung bei diesen Proben und bestätigt nochmals die niedrigere Nachhydratisierung dieser Zemente. Der Schmelzvorgang bei den Proben aus CEM I 42,5R beginnt erst bei höheren Temperaturen an und endet auch aufgrund höherer Kapillarporosität später.

Die versiegelten Proben (s. Anhang) zeigen im Gegensatz zu wassergelagerten Proben ein anderes Gefrierverhalten des Porenwassers. Die Proben mit CEM I 42,5R weisen nach 28 Tagen eine niedrigere Eisbildung bis  $-20^{\circ}\text{C}$  als die Proben mit CEM I 32,5R auf. Dieses Verhalten ist mit der Verringerung des Kapillarwassergehaltes, der mit höherem chemischen Schrumpfen in der Anfangsphase verbunden ist. Nach 6 Monaten zeigen alle Proben zusätzliche Phasenübergänge zwischen  $-25^{\circ}\text{C}$  und  $-33^{\circ}\text{C}$  sowie zwischen  $-37^{\circ}\text{C}$  und  $-39^{\circ}\text{C}$ . Nach 6 Monaten wird auch eine deutliche Abnahme des Kapillarwassergehaltes beobachtet.

Durch die DSC-Messungen kann man noch einmal bestätigen, dass die Eisbildung im Zementstein sehr stark von den Lagerungsbedingungen und dem damit verbundenen Hydratationsprozess abhängt.

Die feine Partikelgrößenverteilung bewirkt nicht nur die Ausbildung einer feineren Porenstruktur in den Zementsteinproben, sondern führt auch dazu, dass anteilmäßig im System weniger Kapillarwasser und mehr Gelwasser vorliegt. Demzufolge werden die Transportvorgänge und die Schädigungsmechanismen infolge der Eisbildung erheblich beeinflusst.

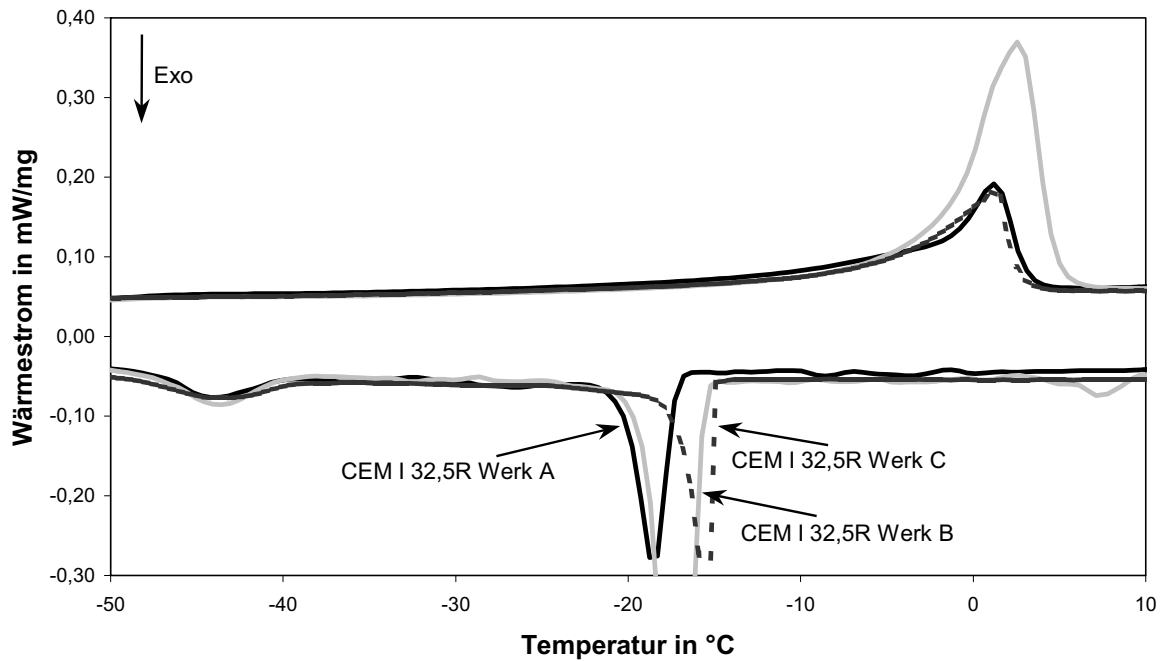


Abbildung 5.21: DSC-Messungen von wassergelagerten Zementsteinproben  $w/z = 0,6$  aus Portlandzementen CEM I 32,5R nach 28 Tagen

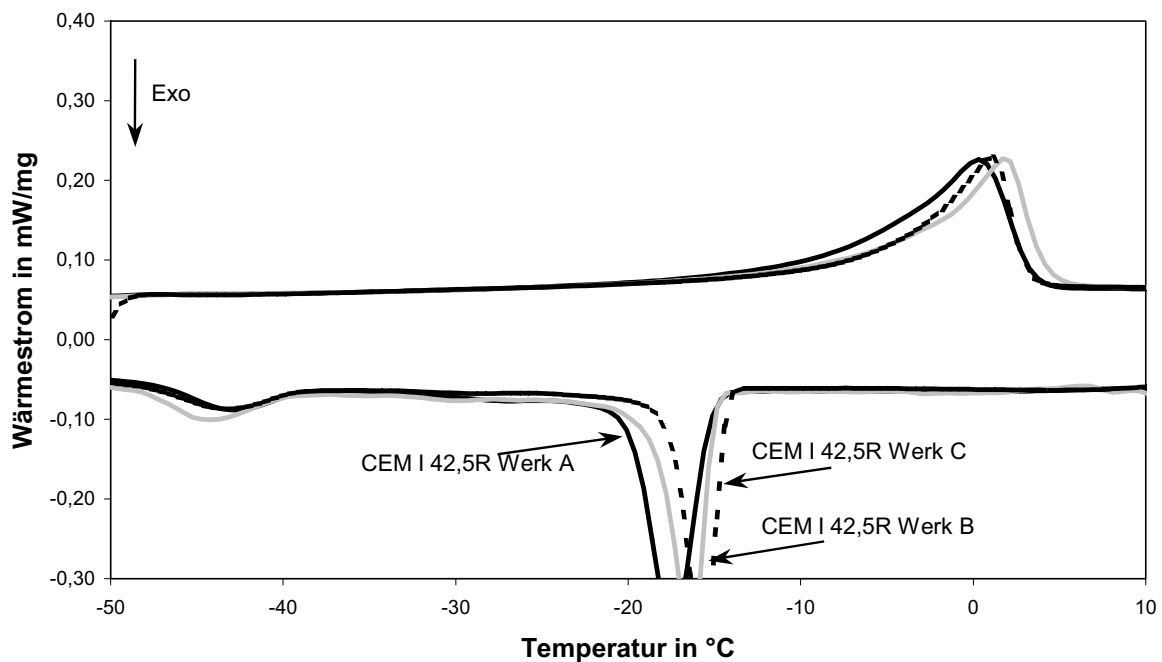
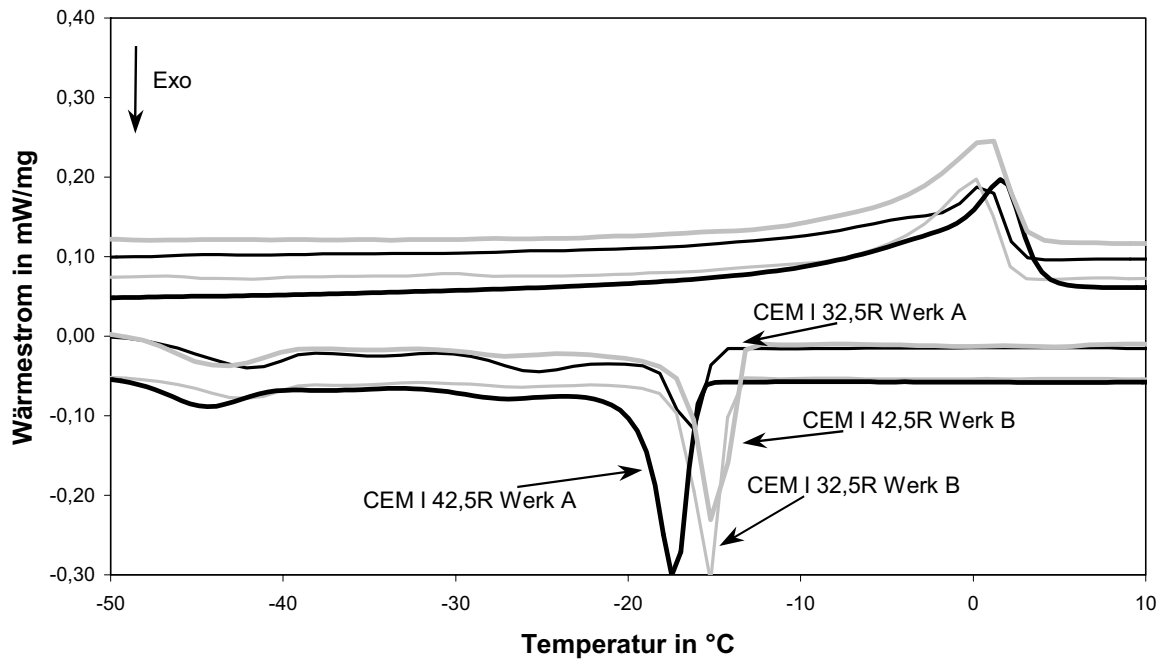


Abbildung 5.22: DSC-Messungen von wassergelagerten Zementsteinproben  $w/z = 0,6$  aus Portlandzementen CEM I 42,5R nach 28 Tagen



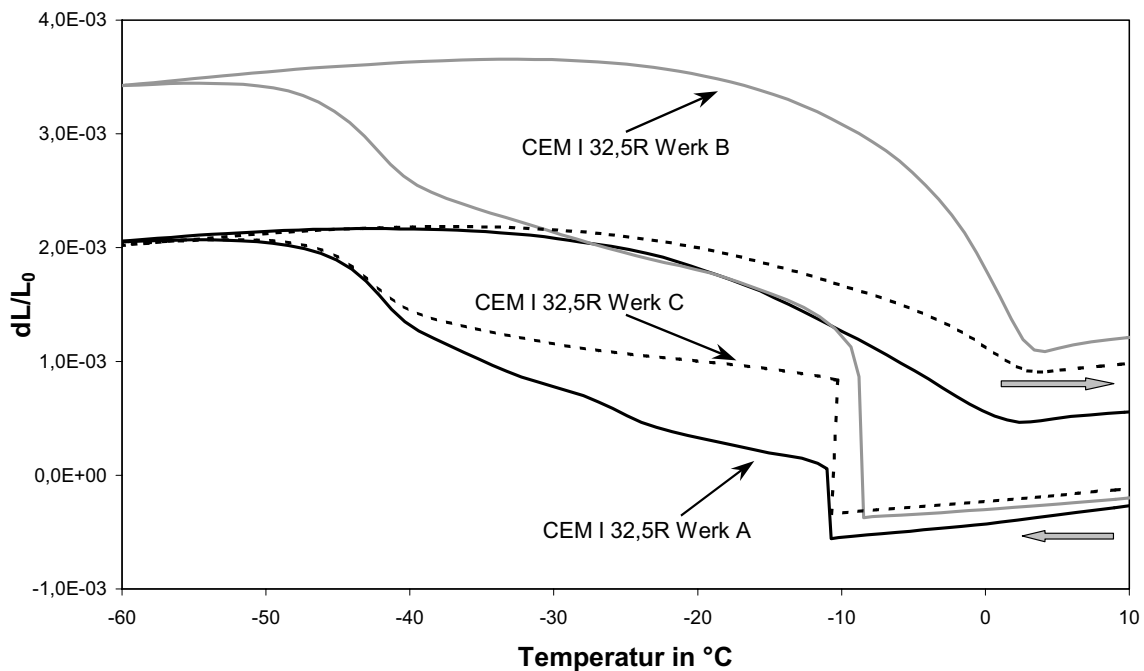
**Abbildung 5.23: DSC-Messungen von wassergelagerten Zementsteinproben w/z = 0,6 aus Portlandzementen nach 6 Monaten**

### Längenänderung

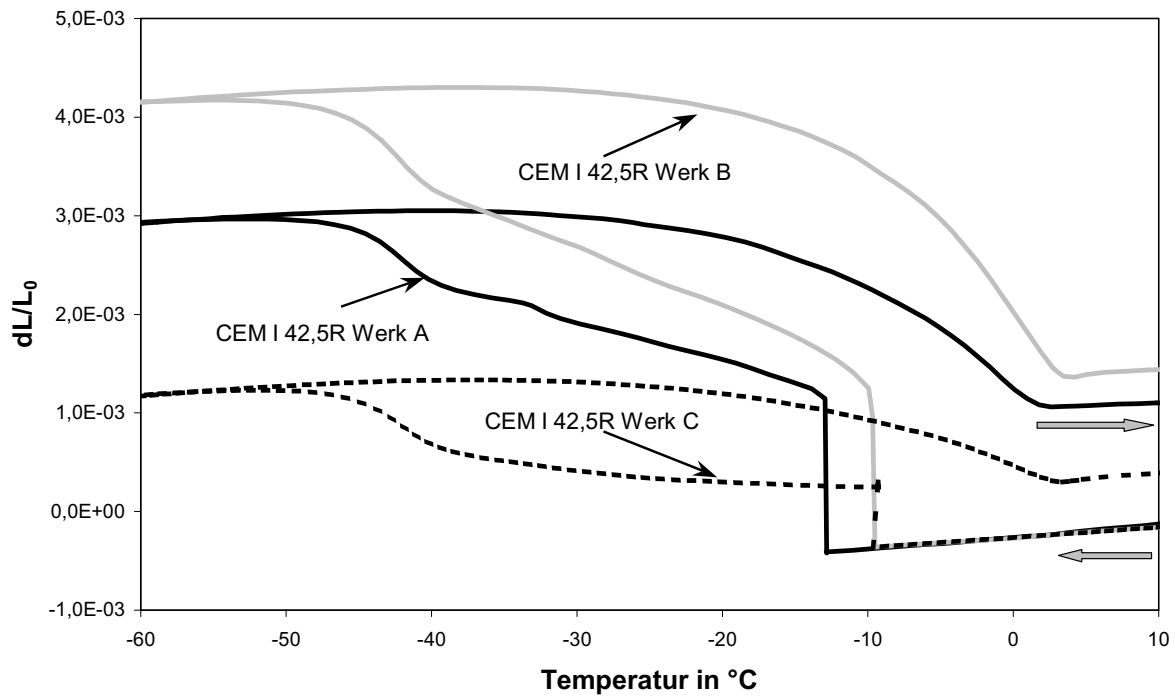
Die beobachteten Ausdehnungen der untersuchten Proben, Abbildung 5.24 - Abbildung 5.26, korrelieren sehr gut mit den Ergebnissen der kalorimetrischen Messungen. Die wassergelagerten Zementsteinproben aus den Zementen CEM I 42,5R der Werke A und B zeigen aufgrund der starken Eisbildung in den Kapillarporen eine Expansion der Proben bis  $-20^{\circ}\text{C}$ . Diese Proben zeigen auch nach der spontanen Eisbildung aufgrund der fortschreitenden Eisbildung in den Gelporen eine weitere Dehnung. Die Proben aus dem Werk C zeigen dagegen eine kleinere Dehnung nach der spontanen Expansion. Dies korreliert mit der Eisbildung und Porenradienverteilung. Diese Proben zeigen auch eine kleinere Hysterese zwischen Gefrier- und Schmelzphase. Die irreversible Dehnung nach dem Auftauen, wird dann größtenteils durch die spontane Expansion der Probe verursacht. Dieses Verhalten ist durch niedrigere und breitere Porenradienverteilung im Übergangsbereich Mikrokapillarporen - Mesogelporen zu erklären und kann durch breitere Partikelgrößenverteilung des Zementes bewirkt werden. Das führt dazu, dass die Eisbildung dann mehr stetig als schlagartig verläuft und die Probe nicht so stark beschädigt wird. Die Proben aus den Werken A und B weisen eine größere Hysterese auf und die irreversible Dehnung ist aufgrund der höheren Dehnung im Gelporenbereich größer als die spontane Expansion. Daraus wird deutlich, dass die breitere Porenradienverteilung im Kapillarporen-

bereich die Schädigung infolge der Eisbildung günstig beeinflusst. Bei 6 Monaten alten Proben ist die Hysterese kleiner und die irreversible Dehnung entsteht dann mehr durch die Eisbildung im Gelporenbereich und nicht durch eine spontane Expansion.

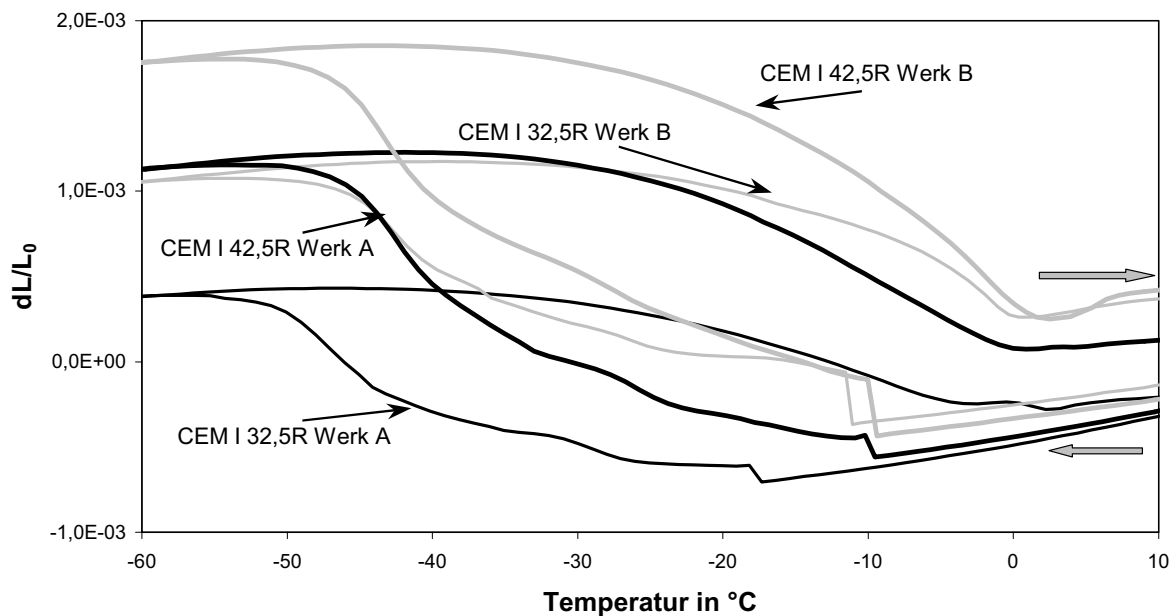
Bei versiegelten Proben (s. Anhang II) wird aufgrund niedrigeren Porenwassergehaltes eine kleinere Hysterese als bei wassergelagerten Proben beobachtet. Es wird nur bei der Zementsteinprobe CEM I 32,5R aus Werk B eine spontane Expansion mit weiterfolgender Dehnung beobachtet. Die anderen Proben zeigen eine spontane Expansion, die aber weiter von einer Kontraktion der Probe gefolgt wird. Insbesondere die Proben aus CEM I 42,5R weisen eine starke Kontraktion der Probe auf. Dieses Verhalten ist nur dann möglich, wenn ein ausreichender Expansionsraum vorliegt, so dass die Eisexpansion unterdrückt wird. Demzufolge weisen die Proben aus CEM I 42,5R eine höhere innere Schrumpfung auf. Dies wird durch die feinere Partikelgrößenverteilung und höhere Mahlfeinheit des Zementes im Gegensatz zu Proben aus CEM I 32,5R begünstigt. Bei 6 Monate alten Proben kann durch Längenänderung keine Unterscheidung der Zementherkunft oder – festigkeitsklasse mehr vorgenommen werden. In der Abkühlphase ist das Frostschrumpfen dominant und die Hysterese zwischen Gefrierphase und Aufheizphase wird sehr klein.



**Abbildung 5.24:** Messungen der Längenänderung von wassergelagerten Zementsteinproben  $w/z = 0,6$  mit Portlandzementen CEM I 32,5R nach 28 Tagen



**Abbildung 5.25:** Messungen der Längenänderung von wassergelagerten Zementsteinproben  $w/z = 0,6$  mit Portlandzementen CEM I 42,5R nach 28 Tagen



**Abbildung 5.26:** Messungen der Längenänderung von wassergelagerten Zementsteinproben  $w/z = 0,6$  mit Portlandzementen nach 6 Monaten

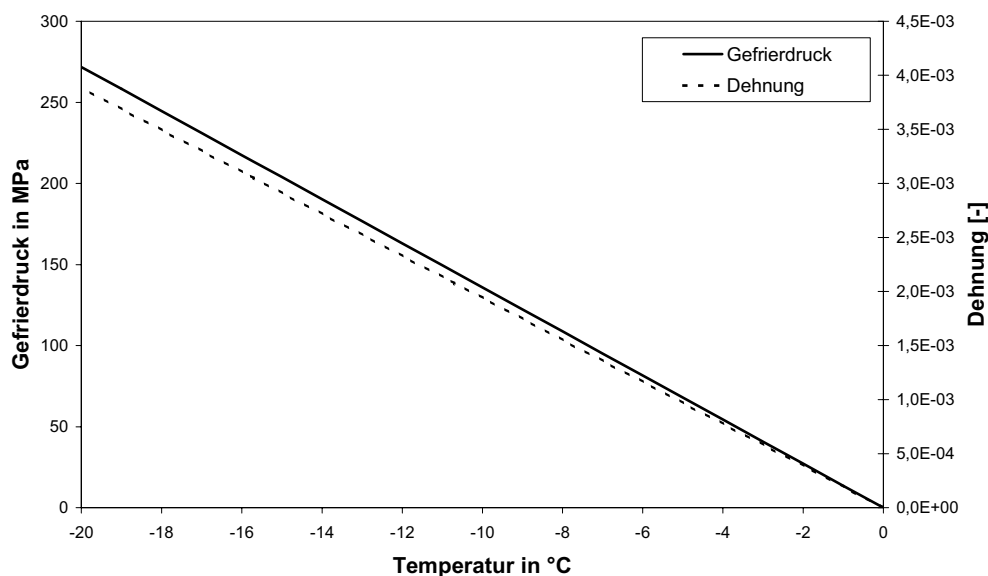
### 5.2.6 Auswirkungen der Eisbildung im Zementstein

Das Gefrieren des Wassers ist mit einer Volumenvergrößerung von ca. 9 Vol.-% verbunden. Die Eisbildung in feinporösen Systemen führt somit zu den Drücken, die die Schädigung des Systems hervorrufen können. In einem System, in dem das Eis in die leeren Porenräume ausweichen kann, können hohe Drücke vermieden werden. Stehen dagegen keine Porenräume zur Verfügung, führt dies zur Zerstörung. Der, in einem ideal starren System, auftretende Gefrierdruck kann nach der Gleichung von Clausius-Clapeyron berechnet werden.

$$\pi = \frac{H_0 \cdot (T - T_0)}{T_0 \cdot \Delta V} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

- $\pi$ : Gefrierdruck in MPa
- $H_0$ : Enthalpie in J/mol
- $T_0$ : Gefriertemperatur in K (273,15 K)
- $T$ : Gefriertemperatur infolge Unterkühlung in K
- $\Delta V$ : Volumenänderung infolge Eisbildung in m<sup>3</sup>/mol

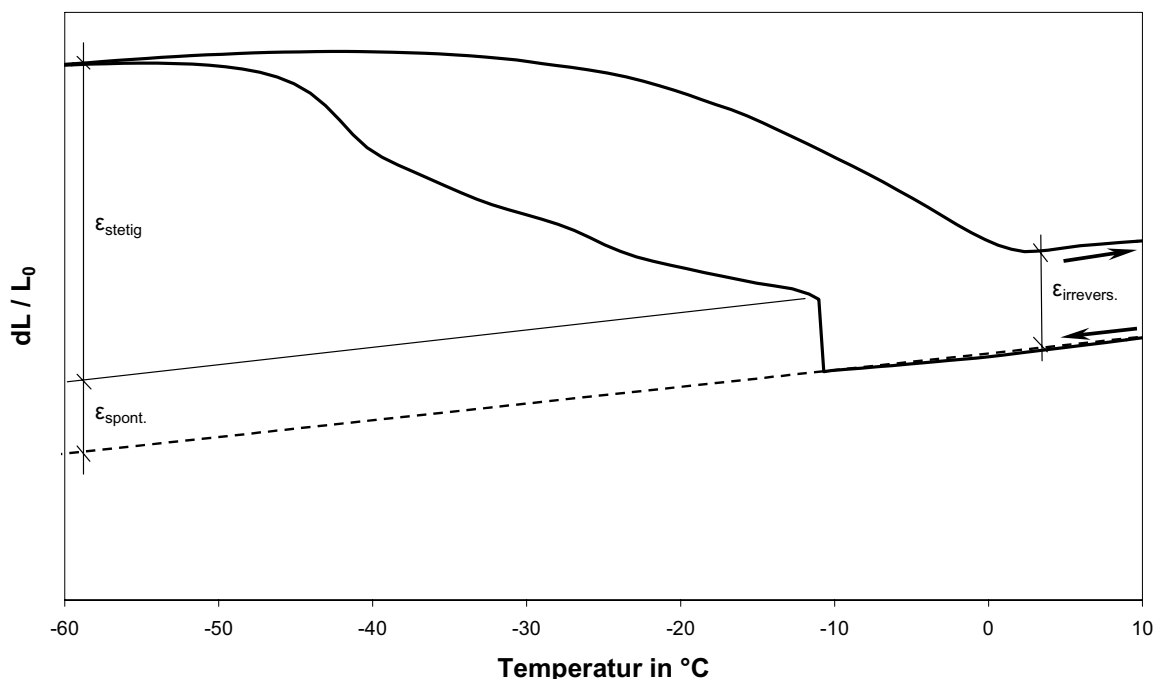
Anhand dieser Formel kann der Gefrierdruck in Abhängigkeit der Gefriertemperatur wie in der Abbildung 5.27 graphisch dargestellt berechnet werden. Die Annahme, dass dieser Druck vollständig auf die Zementsteinmatrix übertragen wird, führt zur folgenden Dehnungen der Matrix, Abbildung 5.27. Die Berechnung wurde unter Annahme der linearen Ausdehnung mit dem E-Modul der Matrix von 70000 MPa [124].



**Abbildung 5.27:** Abhängigkeit des Gefrierdruckes nach Clausius-Clapeyron und der Ausdehnung des Zementsteins bei vollständiger Übertragung

Die Dynamik der Eisbildung wurde in wassergesättigten Zementsteinproben anhand der Längenänderung in Bezug auf die o. g. Annahmen untersucht. Dabei kann das Dehnungsverhalten der wassergesättigten Zementsteinproben bei einer Frost-Tau Belastung wie folgt darstellen, Abbildung 5.28.

Die Abkühlphase kann in drei Bereiche unterteilt werden. Der erste Bereich stellt bis zur Eisbildung meistens eine lineare Kontraktion dar und wird durch thermische Belastung hervorgerufen. Im zweiten Bereich kommt es zur spontanen Eisbildung und schlagartigen Ausdehnung der Probe. Die Eisbildung liegt je nach der Größe der Unterkühlung des Wassers zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$ . Bei den Proben mit  $w/z$ -Werten von 0,4 ist dieser Bereich allerdings nicht deutlich ausgeprägt. Der dritte Bereich nach der spontanen Eisbildung stellt eine stetige Dehnung der Probe dar. Dabei gefriert das Gelwasser in situ. In der Aufheizphase ist bei allen Proben die gleiche Tendenz zu beobachten. Sobald das Poreneis zu schmelzen beginnt, kommt es zu einer Kontraktion der Probe. Je stärker das Eis geschmolzen ist, desto stärker ist die Kontraktion der Probe. Wenn das Eis komplett aufgeschmolzen ist, ist bei allen Proben eine irreversible Dehnung zu beobachten. Die Proben mit  $w/z = 0,6$  weisen eine größere irreversible Dehnung als die Proben mit  $w/z = 0,4$  auf und somit ist auch die Schädigung der Mikrostruktur höher.



**Abbildung 5.28:** Auswertung der Längenänderung an wassergelagerten Zementsteinproben

Die Auswertung wurde dann folgendermaßen vorgenommen. Es wurden die Dehnungen der Proben infolge der Eisbildung bestimmt, d. h. es wurden zwei Bereiche unterschieden. Der erste Bereich wird durch eine schlagartige Expansion  $\epsilon_{\text{spont}}$  der Probe infolge einer spontanen Eisbildung in Kapillarporen bestimmt. Im zweiten Bereich dehnt sich die Probe stetig  $\epsilon_{\text{stetig}}$  aus. Dabei gefriert das Gelwasser in „situ“ mit einer stetigen Expansion der Probe. Die Auswertung wurde dann in Bezug auf die Dehnung der Probe ohne Eisbildung durchgeführt.

Die Auswertung hat deutlich gezeigt, dass die Proben mit Hochofenzement eine viel höhere gesamte Ausdehnung als die Proben mit Portlandzement aufweisen. In Bereichen der spontanen Expansion und der stetigen Ausdehnung fällt die Dehnung auch entsprechend höher aus, Tabelle 5.3. Damit werden die Ergebnisse der Porositätsmessungen und der kalorimetrischen Messungen nochmals bestätigt. Insbesondere wurde eine viel höhere Ausdehnung  $\epsilon_{\text{stetig}}$  bei HOZ-Proben im Gelporenbereich gefunden. Die Schädigung der Proben wurde in Bezug auf die irreversible Dehnung  $\epsilon_{\text{irrevers}}$  ausgewertet. Dies fällt bei HOZ-Proben auch größer aus.

Beim Vergleich der rechnerischen, Abbildung 5.27, und der gemessenen Dehnung infolge spontaner Eisbildung führt zu dem Ergebnis, dass bei den Proben nur ca. 30 % der theoretischen Ausdehnung infolge Eisbildung beobachtet werden kann. Dies ist damit zu erklären, dass die Eisbildung mit starker Wärmeentwicklung verbunden ist und das System auf den Schmelzpunkt erwärmt wird. Die Folge ist, dass es nur ein Teil des Wassers gefrieren kann und somit die Dehnung anteilmäßig übertragen wird. Die leichten Unterschiede zwischen einzelnen Zementarten, können dadurch erklärt werden, dass die Wärme unterschiedlich abgeführt wird.

**Tabelle 5.3: Ausdehnungsverhalten von wassergelagerten Zementsteinproben bei der Frostbelastung**

Probe	w/z-Wert	$\epsilon_{\text{spont}}$ (gemess.)	$\epsilon_{\text{spont}}$ (rech.)	$f_{\text{Übertragung,spont}}$	$\epsilon_{\text{stetig}}$	$\epsilon_{\text{irrevers}}$	$f_{\text{Übertragung,stet}}$
CEM I 32,5R	0,4	-	-	-	0,13 %	0,04 %	0,23
	0,6	0,06 %	0,21 %	0,29	0,26 %	0,09 %	0,11
CEM III/A 32,5 NW/NA	0,4	-	-	-	0,36 %	0,07 %	0,19
	0,6	0,10 %	0,30 %	0,33	0,49 %	0,13 %	0,06



Die irreversible Dehnung der Proben nach dem Aufheizen wird hauptsächlich durch die schlagartige Expansion verursacht. Zusätzlich wird die Restdehnung durch die stetige Eisbildung beeinflusst. Die größte stetige und irreversible Dehnung wird bei den Proben aus Hochofenzement festgestellt. Inwieweit die stetige Eisbildung in der irreversiblen Dehnung wieder zu finden ist, wurde mit Gl. 5.3 ausgerechnet.

$$f_{\text{Übertragung, stet}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{irrevers.}} - \mathcal{E}_{\text{spont.}}}{\mathcal{E}_{\text{stetig}}} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Dabei wurde festgestellt, dass die stetige Eisbildung bei den PZ-Proben eine höhere Restdehnung und dementsprechend eine höhere Schädigung hervorruft, Tabelle 5.3. Dies ist mit unterschiedlichen Mechanismen der Eisbildung in Gelporen sowie mit anderen mechanischen Eigenschaften der Zementsteinmatrix verbunden. Es können auch die Eigenschaften des Porenwassers geändert werden, so dass bei der Abnahme der Enthalpie des Porenwassers in Gelporen eine Abnahme des Gefrierdrucks erfolgt.

Bei den Proben mit w/z-Wert von 0,6 ist der Einfluss der stetigen Dehnung nicht so stark, da das System durch die spontane Eisbildung vorerst geschädigt wird und somit andere Bedingungen für die stetige Eisbildung darstellt.

### 5.2.7 Frostswinden und die Höhe des alpha-Wertes

In einem nanoporösen System können unter dem makroskopischen Gefrierpunkt gleichzeitig Porenwasser, Eis und Wasserdampf koexistieren. Das ist nur dann möglich, wenn sowohl das chemische als auch das mechanische Stabilitätskriterium erfüllt ist.

Das chemische Stabilitätskriterium ist dann erfüllt, wenn das chemische Potential von allen Phasen gleich ist. Beim mechanischen Stabilitätskriterium muss das Stabilitätskriterium der Grenzfläche am Poreneingang erfüllt sein.

$$\Delta p_{AB} = (p_A - p_B) = \sum_i \gamma_i \left( \frac{\partial A_i}{\partial V_A} \right)_{T, \mu} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Entspricht die Druckdifferenz den geometrischen Eigenschaften der nicht benetzenden Phase, dann befinden sich beide Phasen im Gleichgewicht. Sobald das Stabilitätskriterium verletzt wird, kommt es zu einem Phasenübergang bzw. findet das Eiswachstum durch die Perkolation im porösen System statt.

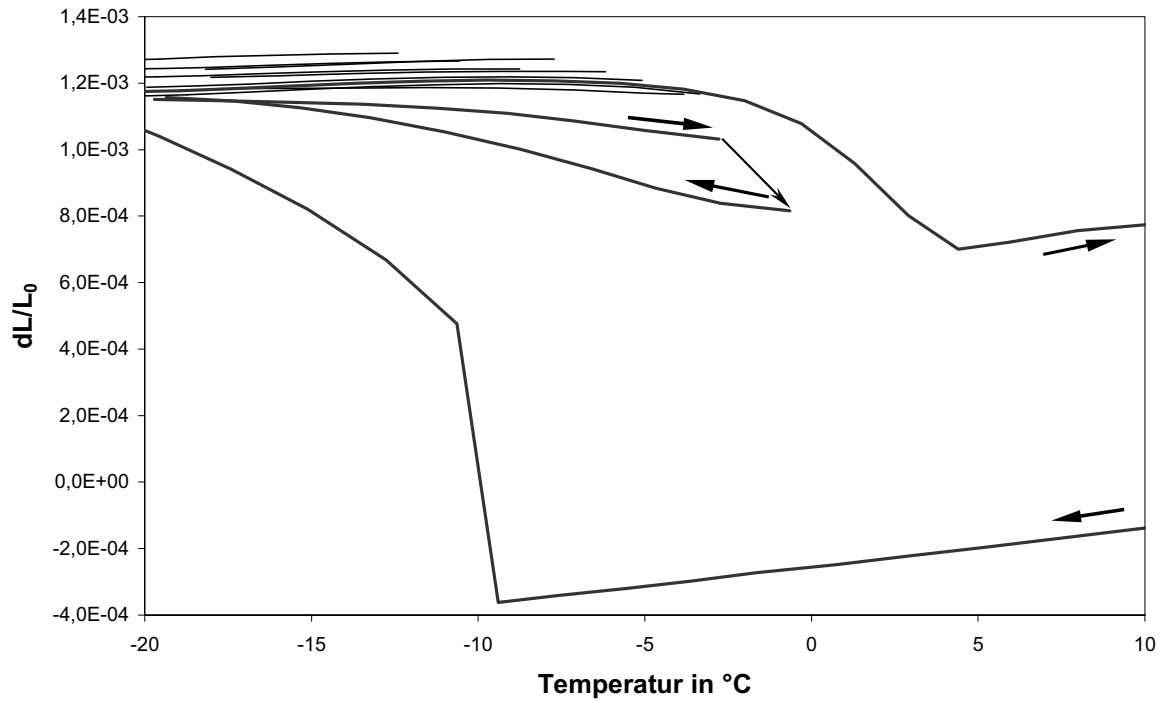
### Aufbau des Unterdruckes

Das Abkühlen des Systems unter dem „bulk“-Punkt führt dazu, dass zwischen der ungefrorenen und festen Phase eine Druckdifferenz aufgebaut wird. Die Druckdifferenz steigt dann mit jedem Grad Unterkühlung. Der entstandene Unterdruck führt dazu, dass das Porenwasser aus den feineren Gelporen an das bereits gebildete Eis in größere Poren transportiert wird. Dies führt zur Mikroeislinienbildung sowie beim Vorliegen von Expansionsraum zu Schwinderscheinungen im Gelporenbereich und zu einer Kontraktion. Das kann mit den Messungen der Längenänderung an wassergesättigten und versiegelten Proben bestätigt werden, Abbildung 5.29 - Abbildung 5.30.

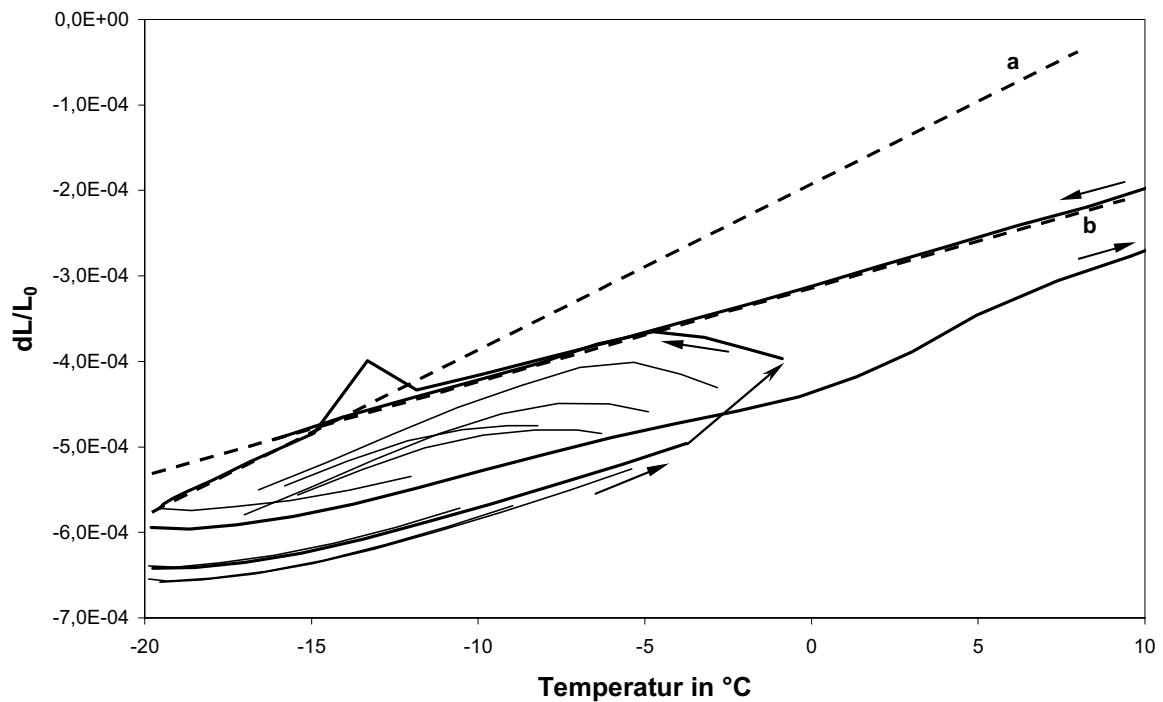
Die Messungen zeigen das Dehnverhalten der Zementsteinproben unter 0°C bei mehreren Frostzyklen. Beim ersten Abkühlen wird die Probe bis zu –20°C abgekühlt, so dass makroskopisches Eis gebildet wird. In weiteren Zyklen wird die Probe jeweils bis auf –10°C, –8°C, –6°C, –4°C und –2°C jeweils aufgewärmt und dann wieder bis auf –20°C abgekühlt.

Die wassergelagerten Proben zeigen aufgrund vollständiger Füllung des Porensystems mit Wasser keine Differenzen im Dehnungsverhalten zwischen den Frost- und Tauzyklen. Es findet auch kein Gelwassertransport statt. Da die Poren komplett mit Wasser gefüllt sind, erfolgt kein Transport des Gelwassers an Eis, sondern das geschmolzene Poreneis gefriert bei erneuter Abkühlung und die Probe dehnt sich bis zum Ausgangszustand.

Die versiegelten Proben zeigen dagegen ein ganz anderes Verhalten. Schon in der ersten Abkühlphase wird die Eisexpansion in der Probe durch die Kontraktion der Probe überlagert, so dass das Gelwasser ans Eis transportiert wird. Dabei verändert sich die Steigung der Kurve (Linie a in der Abbildung 5.30) nach der Eisbildung von  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$  auf  $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$ . Dies ist auf die Auswirkungen des Unterdruckes zurückzuführen. Innerhalb der nächsten Zyklen kommt es zum vermehrten Transport des Gelwassers an Eis und der Expansionsraum wird kleiner. Dies wird durch die Abnahme der Steigung mit jedem Frostzyklen sichtbar, so dass beim letzten Zyklen eine Steigung (Linie b in der Abbildung 5.30) entsprechend der thermischen Verformungen an Zementstein erreicht wird.



**Abbildung 5.29:** Längenänderung der wassergelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 bei mehreren Auftauzyklen.



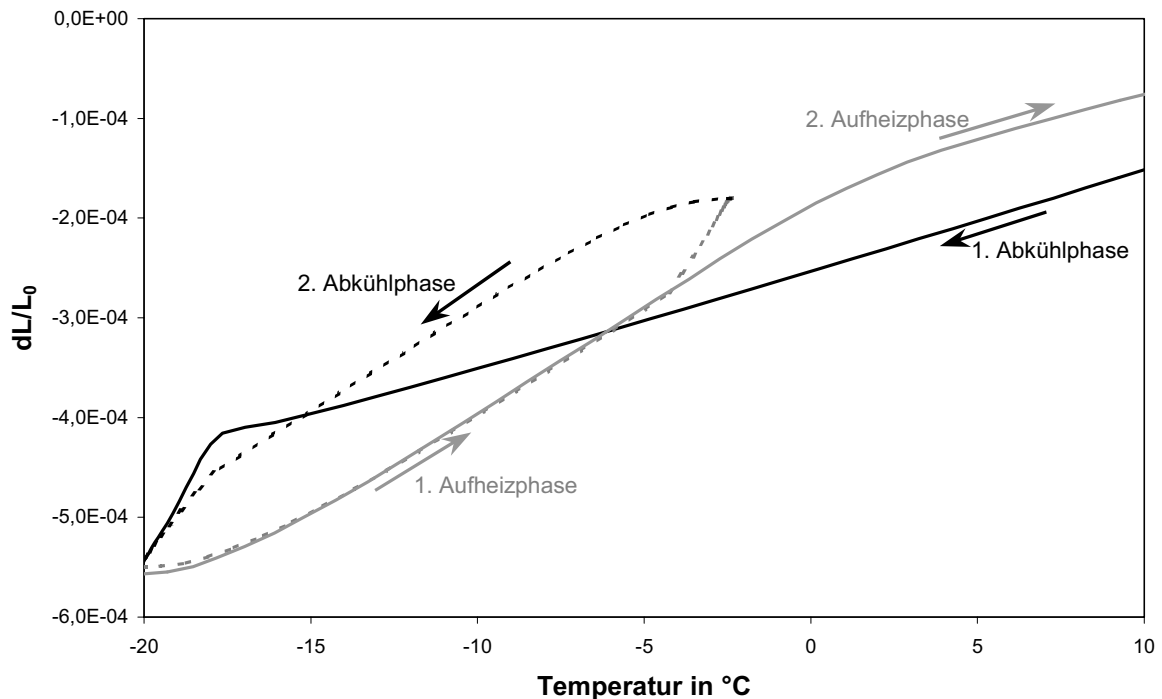
**Abbildung 5.30:** Längenänderung der versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 bei mehreren Auftauzyklen.

### Zusammenhang zwischen dem Unterdruck und den äußerlichen Veränderungen

Inwieweit der Gelwassertransport an Eis infolge des aufgebauten Unterdrucks nach Außen übertragen wird, hängt entscheidend von den Faktoren wie Sättigungsgrad der Probe und insbesondere das Vorhandensein des Expansionsraumes ab, wie in den o. g. Messungen gezeigt wurde. Die Ermittlung des Übertragungsfaktors kann dann mit den Proben durchgeführt werden, die bis zum bestimmten Grad gesättigt sind und genügend Expansionsraum aufweisen.

Die entsprechenden Untersuchungen wurden an Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 durchgeführt. Die Proben wurden nach dem Ausschalen 28 Tage im Wasser gelagert und dann bei 100 % r. F., 96 % r. F. und 94 % r. F. vorgetrocknet. Anschließend wurden die Untersuchungen mit den Messungen der Längenänderung und mit den Messungen des dynamischen E-Moduls an o. g. Zementsteinproben in zwei Frostzyklen durchgeführt. Die Proben wurden bis zu  $-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und dann bis auf  $-2^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt, so dass sich in den Kapillarporen Eis bildet und der Transport des Gelwassers an gebildete Eis einsetzt. Somit baut sich die Druckdifferenz auf, die zum Frostschrumpfen führt.

Die Messungen der Längenänderung haben gezeigt, dass das Frostschrumpfen entscheidend davon abhängt, ob ausreichend Expansionsraum für die Eisbildung und für den weiteren Gelwassertransport an Eis vorhanden ist. Erst bei den Proben mit einer Lagerung bei 96 % r. F. wurden die Auswirkungen des Unterdruckes sichtbar, Abbildung 5.31. Es wurde eine Veränderung des alpha-Wertes beobachtet, in dem der alpha-Wert von  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$  im unbefrostenen Zustand auf  $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$  beim Frostschrumpfen stieg.



**Abbildung 5.31: Längenänderung an Zementsteinproben unter Einfluss des Unterdruckes.**

Bei den Messungen des dynamischen E-Moduls während der Abkühlphase wurde eine kontinuierliche Zunahme des E-Moduls beobachtet, Abbildung 5.32. Dies ist mit zunehmender Eisbildung verbunden. Mit auf diese Weise gewonnenen Daten wurde dann die Übertragung des Unterdruckes nach außen als Übertragungsfaktor  $f$  bestimmt.

Die Auswertung des Übertragungsfaktors  $f$  erfolgte dann nach folgendem Prinzip:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha_1 \cdot \Delta T && \text{(thermische Dehnung)} \\ \varepsilon_2 &= \alpha_2 \cdot \Delta T && \text{(Frostschwinden)} \end{aligned} \quad \text{(Gl. 5.5)}$$

$$\text{mit} \quad \alpha_2 \cdot \Delta T = \alpha_1 \cdot \Delta T + \frac{f \cdot p(T)}{E}$$

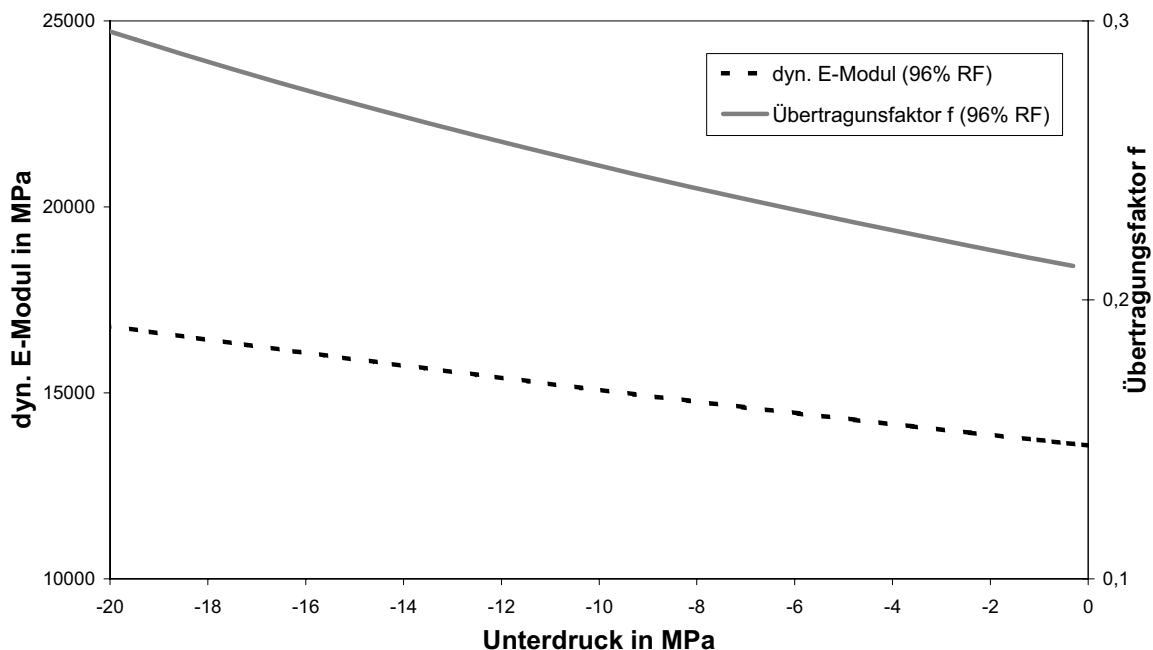
Der Übertragungsfaktor  $f$  lässt sich dann wie folgt berechnen.

$$f = (\alpha_2 - \alpha_1) \cdot \Delta T \frac{E}{p(T)} \quad \text{(Gl. 5.6)}$$

$f$ : Übertragungsfaktor  
 $E$ : dynamischer E-Modul  
 $p(T)$ : Unterdruck, mit  $p(T) \approx -1,22 \cdot \Delta T$

In der Auswertung des Übertragungsfaktors  $f$  wurden die alpha-Werte aus der Längenänderung und die tatsächlichen Werte des dynamischen E-Moduls berücksichtigt.

Nach der Auswertung hat sich heraus gestellt, dass mit weiterer Abkühlung der Probe der Unterdruck stärker nach außen übertragen wird und das Frostschrinden bis zu 30 % der theoretischen Werte erreichen kann, Abbildung 5.32.



**Abbildung 5.32: Übertragung des Unterdrucks nach außen für Zementsteinproben mit CEM I 32,5R w/z = 0,6 mit gebildetem Eis im System bei unterschiedlichem Sättigungsgrad.**

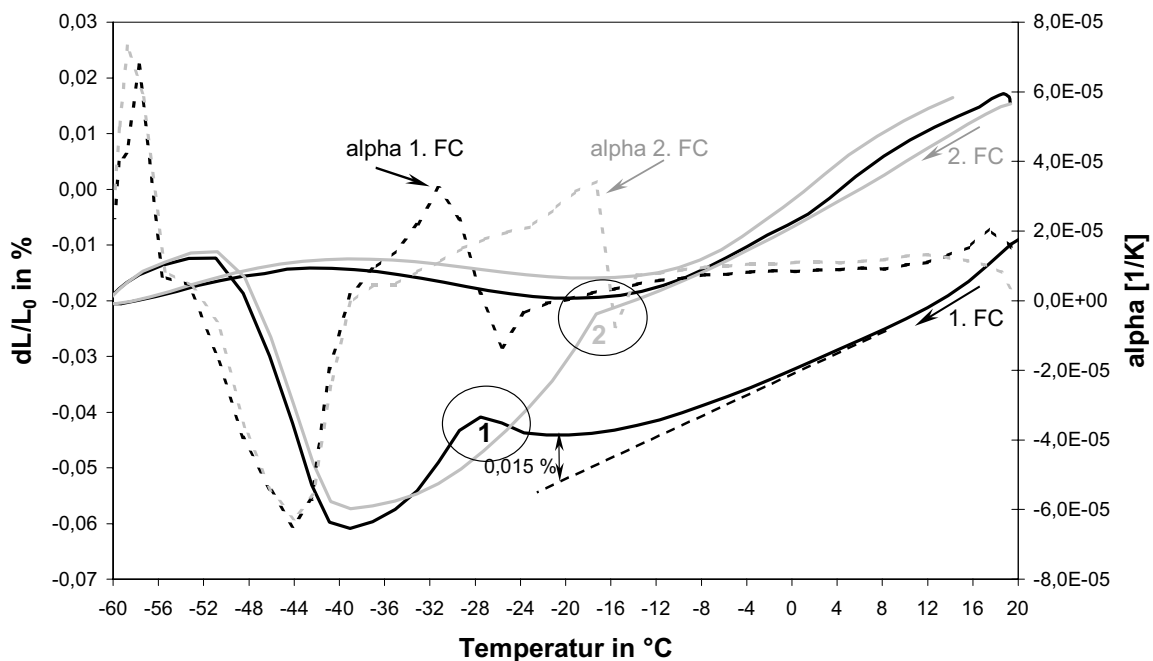
Weitere Messungen an bei 94 % r. F. gelagerten Proben haben keine Eisbildung bis  $-20^{\circ}\text{C}$  gezeigt. Die Proben bei 100 % r. F. haben dagegen einen zu hohen Füllungsgrad erwiesen, so dass kein ausreichender Expansionsraum vorhanden war, damit das Frostschrinden beobachtet werden konnte.

### 5.2.8 Dehnungsverhalten der feinporösen Zementsteinproben

Die bisherigen Untersuchungen haben das Verhalten der feuchten Zementsteinproben infolge der Eisbildung gezeigt. Der Einfluss des Dehnverhaltens vom Wasser wird allerdings meistens vernachlässigt.

Der Einfluss der Volumenänderung des unterkühlten Porenwassers wird insbesondere bei den Proben mit Hochofenzementen beobachtet. Diese Proben zeigen allgemein sehr hoher Anteil an feineren Gelporen, so dass das Gefrieren des Wassers in diesen Poren erst bei sehr niedrigeren Temperaturen stattfindet. Bei der Dehnung der feuchten Proben ist es entscheidend in welchen Poren sich das Porenwasser befindet und wie schnell das Wasser aus den Poren in die leeren Porenräume oder nach außen entweichen kann. So konnte man bei den Messungen der Längenände-

zung feststellen, dass es in der Abkühlphase zwischen 4°C und – 24°C zu einer Überlagerung der Kontraktion der Probe mit der Ausdehnung des Gelwassers kommt, Abbildung 5.33. Dabei beträgt die Volumenzunahme der Probe infolge der Ausdehnung des Gelwassers etwa 0,015 Vol.-% und soll bei der Betrachtung der Schadensursache nicht vernachlässigt werden. Dieses Verhalten wird bei den Proben mit einer Lagerung zwischen 75 % RF und Wasserlagerung insbesondere beobachtet und kann nur auf die Ausdehnung der flüssigen Phase zurückgeführt werden. Dabei liegt der Startpunkt der Überlagerung bei ca. 4°C und korreliert mit dem Maximum der Dichte des Wassers. Die Eisbildung wird erst, wie die DSC-Messungen zeigen, unterhalb von – 24°C beobachtet.



**Abbildung 5.33: Dehnungsverhalten der feuchten Zementsteinproben mit CEM III/A 32,5 NW/NA w/z=0,6 bei mehreren Frostzyklen.**

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass das unterkühlte Gelwasser eine Umstrukturierung erleidet und damit sein Volumen vergrößert. Für makroskopisches Wasser wurde dies schon beobachtet. Die allgemeinen Daten aus Physikalischen Chemie zeigen, dass bei einer Unterkühlung von 20 K eine Abnahme der Entropie von ca. 21 J/mol\*K zu erwarten ist. Die Ordnung nimmt also zu. Die Volumenvergrößerung des makroskopischen Wassers wird auch durch die Abbildung 2.7 verdeutlicht. Die Daten zeigen, dass das unterkühlte Wasser eine Vergrößerung des Volumens mit abnehmender Temperatur erleidet. So wird es bei einer Unterkühlung von 20 K eine Volumenvergrößerung bis zu 0,6 Vol.-% beobachtet. Somit kann die-

ses Verhalten bei der verhinderten Ausdehnung zur erheblichen Drücken im System führen, die mit dem Eisdruck vergleichbar sind. Dabei muss unterschieden werden, dass Phasenübergang Wasser-Eis zur schlagartigen Volumenvergrößerung führt. Bei dem unterkühlten Wasser wird allerdings stetige Volumenänderung mit abnehmender Temperatur hervorgerufen. Die Umstrukturierung des Wassers in Gelporen wird auch durch die Messungen von Powers [72] bestätigt, der eine Dichteveränderung bis zu 15 % gemessen hat.

Die Volumenzunahme des Wassers infolge Unterkühlung wird aber nicht in voller Höhe nach außen übertragen. Zum Einen unterdrückt die Zementsteinmatrix die Dehnungen durch plastische Verformungen und zum Anderen entweicht das Wasser in andere Porenräume. Es findet somit eine Wasserumverteilung von kleinere in größere Poren statt. Diese Wasserumverteilung wird in der zweiten Abkühlphase bestätigt, wo die Eisbildung schon bis  $-20^{\circ}\text{C}$  beobachtet wird.

Wie stark sich Kontraktion und Expansion überlagern, hängt entscheidend vom Anteil des Wassers in den feineren Poren ab. So wird bei den PZ-Proben keine Überlagerung der Effekte beobachtet, da der Anteil an Gelporen deutlich niedriger ist und das Wasser somit schneller entweichen kann. Dementsprechend ist Volumenzunahme bei HOZ-Proben höher.

Je mehr Wasser in die größeren Poren transportiert wurde, desto stärker wird die Expansion unterdrückt. In der zweiten Abkühlphase konnte man beobachten, dass die Kontraktion der Probe stärker ausgeprägt ist, Abbildung 5.33. Das hängt damit zusammen, dass in der zweiten Abkühlphase weniger Gelwasser vorliegt und das Kapillarwasser sich ungehindert ausdehnen kann. Es liegt genügend Expansionsraum vor. In den beiden Abkühlphasen wird nach der Eisbildung starkes Frostschwinden beobachtet, wodurch zusätzlich das Gelwasser an das gebildete Eis in die größere Poren transportiert wird. Es wird auch eine Abnahme des Gelwassers im Bereich von  $-40^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass bei diesen Proben das Gefrieren des Wassers in situ nicht mehr gegeben ist, sondern das Gelwassers auch aus ganz feinen Poren infolge des Unterdruckes an das gebildete Eis in Gelporen heraustransportiert wird.



### 5.3 Chemisches Schrumpfen

#### 5.3.1 Selbstaustrocknung

Die Reaktion zwischen Zement und Wasser führt zur Bildung von Hydratprodukten. Das Wasser wird chemisch in die Hydrate und physikalisch als Gelwasser im Zementstein gebunden. Die Dichte des Gelwassers ist dabei um 10 – 20 % höher als die des freien Wassers. Dabei kommt es zur Bildung von Porenräumen. Die Höhe der Schrumpfporen hängt entscheidend von dem Hydratationsgrad und w/z-Wert ab. Nach Powers wird Wasser zu 21,1 M.-% physikalisch und zu 22,7 M.-% chemisch gebunden. Die Höhe des Schrumpfporenvolumens  $v_s$  kann nach folgender Formel ausgerechnet werden.

$$v_s = \frac{\omega_0 h (\rho_{W,h} - \rho_W)}{\rho_W \rho_{W,h} V_t}; \quad (\text{Gl. 5.7})$$

$$\text{mit: } \omega_0 = \omega_p + \omega_c, \quad V_t = \frac{1}{\rho_z} + \frac{\omega}{\rho_W}$$

$v_s$ :	Schrumpfporenvolumen
$\omega_p$ :	physikalisch gebundenes Wasser
$\omega_c$ :	chemisch gebundenes Wasser
$\rho_{w,h}$ :	Dichte des Gelwassers
$\rho_w$ :	Dichte des freien Wassers
$h$ :	Hydratationsgrad

Der Verlauf des chemischen Schrumpfens wurde mit mehreren Methoden untersucht. Dabei wurden der Hydratationsverlauf, die Entwicklung des Porenraumes und die Eisbildung unter dem Einfluss des chemischen Schrumpfens untersucht. Insbesondere wurde der Einfluss des chemischen Schrumpfens auf die Transportvorgänge im Zementstein in Betracht gezogen.

Die Untersuchungen von anderen Autoren [60],[104] zeigen, dass das chemische Schrumpfen in den ersten Tagen hoch ist und dann allmählich stagniert. Die Untersuchungen fanden bis zu einem Alter von einem Jahr statt.

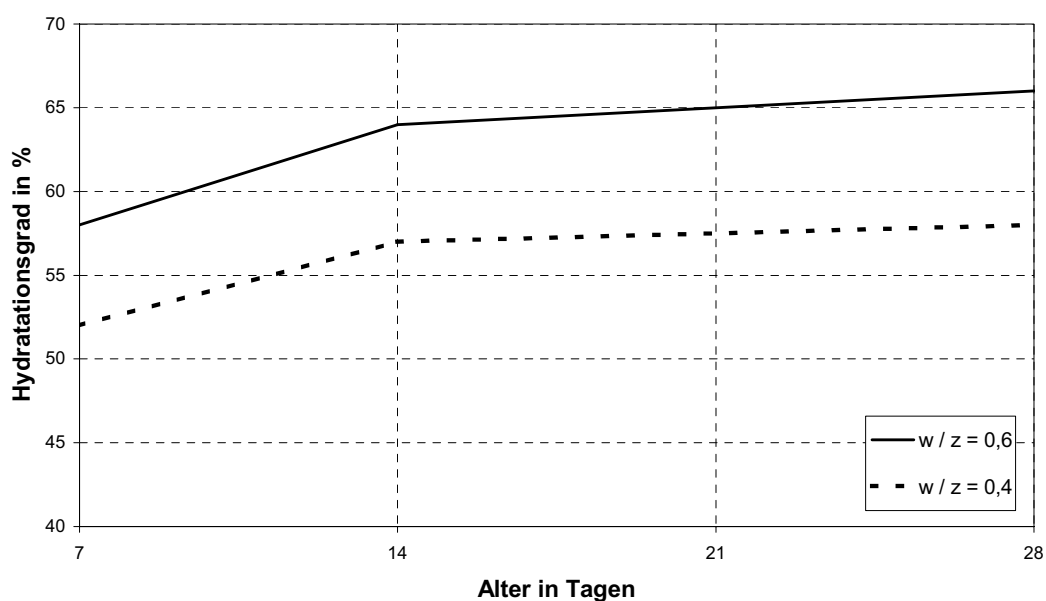
Die Proben im Alter bis zu 28 Tagen wurden insbesondere auf die Entwicklung des Hydratationsgrades untersucht. Bei den Proben im Alter nach 28 Tagen wurde dagegen die Porosität der Proben in Betracht gezogen. Die Messungen fanden an versiegelten Zementsteinproben mit Portlandzement CEM I 32,5R statt. Es wurden sowohl Proben mit w/z-Werten von 0,4 und 0,6 untersucht.

### Hydratation und chemisches Schrumpfen bis zu 28 Tagen

Zu Bewertung der Entwicklung der Hydratation wurde der Hydratationsgrad nach Stark [104] bestimmt. Stark geht davon aus, dass bei 105°C physikalisch gebundenes Wasser aus dem Zementstein ausgetrieben wird. Durch anschließendes Glühen 30 Minuten bei 1050°C wird Anteil an chemisch gebundenen Wasser ( $m_{w,t}$ ) bestimmt. Der Hydratationsgrad ( $\alpha_H$ ) wird dann aus dem Verhältnis des chemisch gebundenen Wassers ( $m_{w,t}$ ) zu der theoretischen maximal zu bindenden Wassermenge ( $m_{w,max}$ ) ermittelt.

$$\alpha_H = \frac{m_{w,t}}{m_{w,max}} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 5.8})$$

Die Zementsteinproben im Alter bis zu 28 Tagen zeigen einen stark ansteigenden Hydratationsgrad in ersten Tagen, Abbildung 5.34. Der Hydratationsgrad nach 28 Tagen liegt bei den Proben mit  $w/z = 0,6$  bei 66 % und bei  $w/z = 0,4$  bei 58 %. Damit fällt der Hydratationsgrad aber niedriger als erwartet aus. Dieses Phänomen kann mehrere Ursachen haben. Als Erstes kann die Abnahme der inneren Feuchte im Zementstein als Folge der Selbstaustrocknung genannt werden, die die Verlangsamung des Hydratationsprozesses verursachen kann. Zum Anderen kann es mit der Auswertung des Hydratationsgrades zusammenhängen. Bei der Berechnung des Hydratationsgrades können allerdings die theoretischen Werte der maximalen Wasserbindung ( $m_{w,max}$ ) durch Klinkerphasen schwanken [104].



**Abbildung 5.34:** Entwicklung des Hydratationsgrades bei versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5R mit  $w/z$ -Werten von 0,4 und 0,6

Durch Reaktion zwischen Wassers und Zement bilden sich Hydrate aus und das Wasser wird chemisch gebunden. Dabei entstehen Porenräume, die wassergefüllt sind. Im Laufe des Hydratationsprozesses wird in den ersten Tagen die Umverteilung des Kapillarporenwassers zu den Gelporen bzw. eine stärkere Ausbildung der Gelporen beobachtet, so dass die feineren Gelporen auf Kosten der größeren zunehmen. Dies ist anhand der kalorimetrischen Messungen deutlich zu sehen, Abbildung 5.35 - Abbildung 5.36. Die Messungen zeigen auch eine deutliche Abnahme des gesamten Porenwassergehaltes insbesondere bis zu einem Alter von 14 Tagen. Diese Erhöhung des Hydratationsgrades ist mit einem höheren Anteil an chemisch gebundenem Wasser zu verbinden. Mit zunehmendem Hydratationsgrad nimmt der Anteil an Porenwasser in größeren Poren ab. Es entstehen dabei Porenräume, die nicht oder nur noch zum Teil mit Wasser gefüllt sind. Dieser Effekt führt dazu, dass während der Befrostung die Expansion der Probe infolge makroskopischer Eisbildung durch entstandene leere Porenräume unterdrückt wird und zwar um so mehr je älter die Probe wird. Teilweise findet sofort nach der Eisbildung eine leichte Kontraktion der Probe statt, die mit dem Transport des Gelwassers an bereits gebildete makroskopische Eis verbunden ist. Diese Kontraktion ist nur dann möglich, wenn sich infolge der Eisbildung Expansionsraum ausbildet, so dass der Transport des Gelwassers an Poreneis gewährleistet werden kann. Diese Kontraktion ist bei den Proben mit  $w/z = 0,6$  mit fortschreitendem Alter stärker ausgeprägt und die spontane Expansion infolge der Eisbildung ist dagegen stärker unterdrückt, Abbildung 5.38. Bei der weiteren Eisbildung wird dagegen eine Dehnung der Probe beobachtet, so dass Gelwasser nicht mehr an das Eis transportiert wird, sondern mehr durch Perkolation in die Pore hineinwächst.

Der Selbst austrocknungseffekt bei den Zementsteinproben mit  $w/z = 0,4$  führt dagegen sowohl zu einem anderen Frostverhalten als auch anderen Transportvorgängen. Die versiegelten Proben mit  $w/z = 0,4$  weisen, wie DSC-Messungen zeigen, schon nach 7 Tagen kaum noch makroskopisches Wasser auf. Bei den Transportvorgängen während der Befrostung von diesen Proben wird daher keine schlagartige Expansion der Probe beobachtet, sondern es kommt mehr zu einer stetigen Dehnung der Probe infolge der ersten Eisbildung, Abbildung 5.37. Dabei gefriert das Porenwasser in situ. Die Beweglichkeit des Porenwassers in kleineren Poren ist zu diesem Zeitpunkt durch Oberflächenkräfte stark eingeschränkt. Eine weitere Abkühlung zeigt jedoch, dass es im Bereich zwischen  $-33^{\circ}\text{C}$  und  $-39^{\circ}\text{C}$  während der Eisbildung zu

einer kontinuierlichen Kontraktion der Probe kommt, die durch den Gelwassertransport an Eis hervorgerufen wird. Erst bei tiefen Temperaturen unterhalb von  $-39^{\circ}\text{C}$  gefriert das Gelwasser in situ.

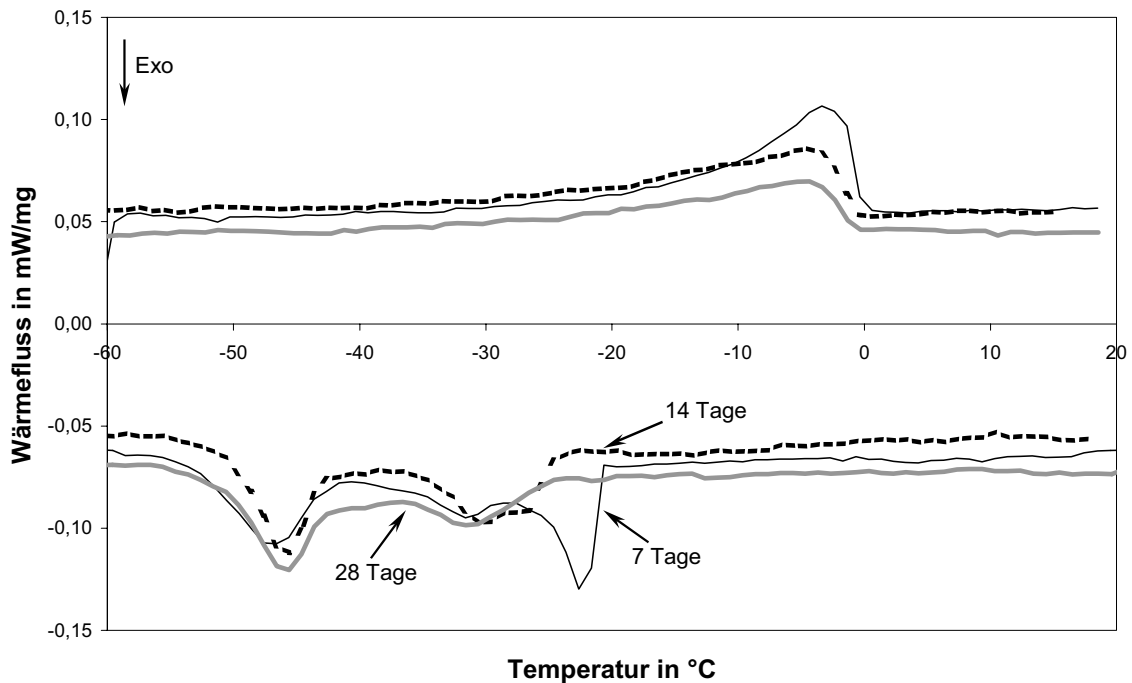


Abbildung 5.35: DSC-Messungen an versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5 mit  $w/z = 0,4$

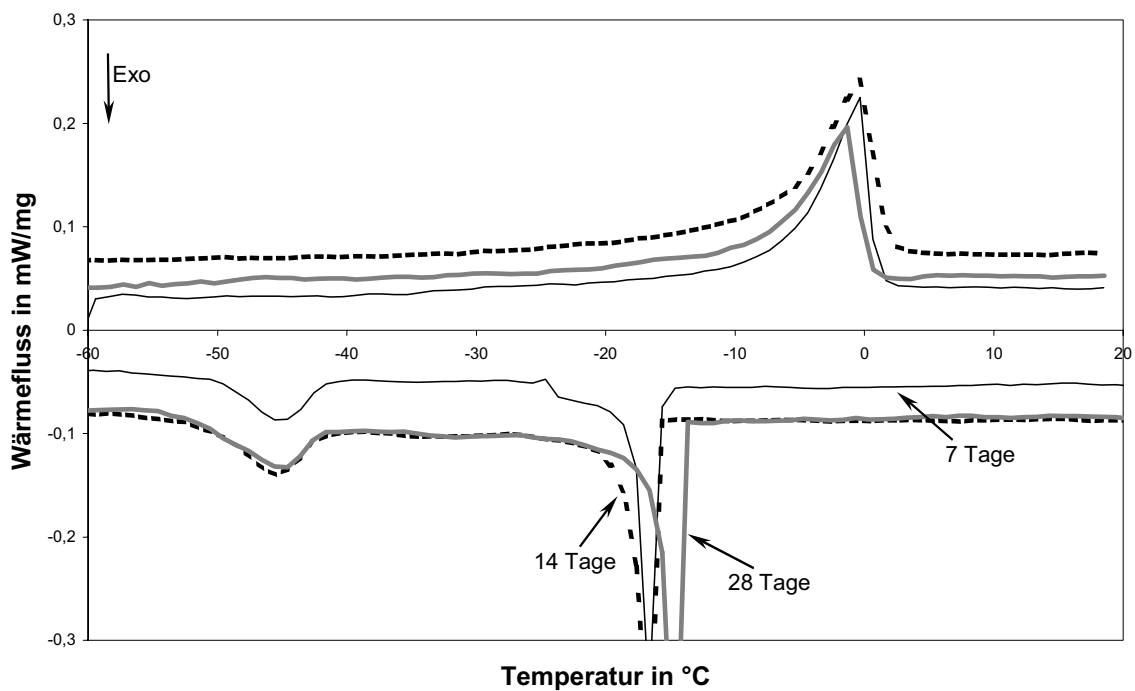
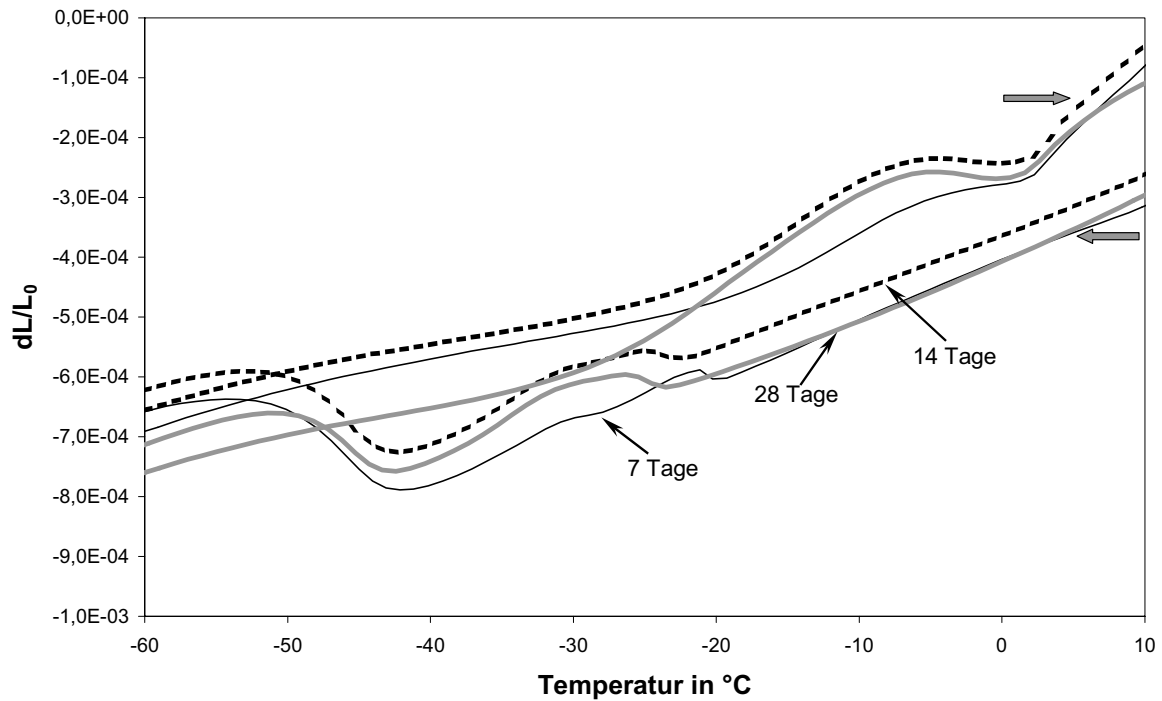
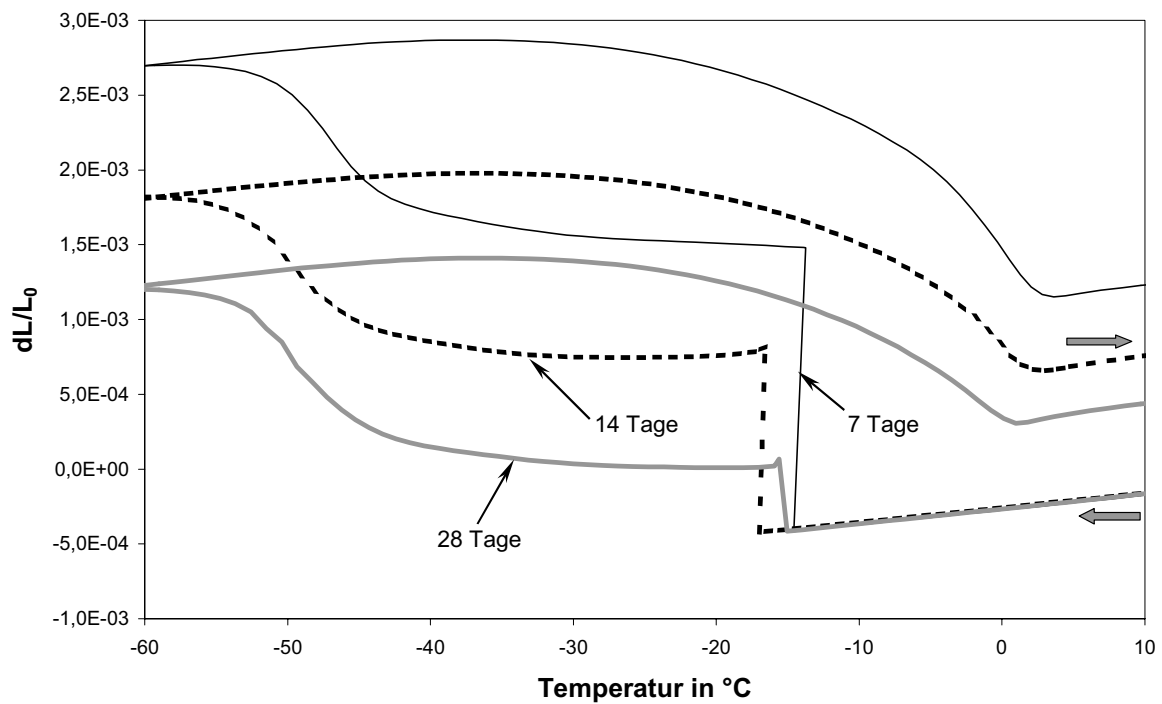


Abbildung 5.36: DSC-Messungen an versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5 mit  $w/z = 0,6$



**Abbildung 5.37:** Messungen der Längenänderung an versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5 mit  $w/z = 0,4$

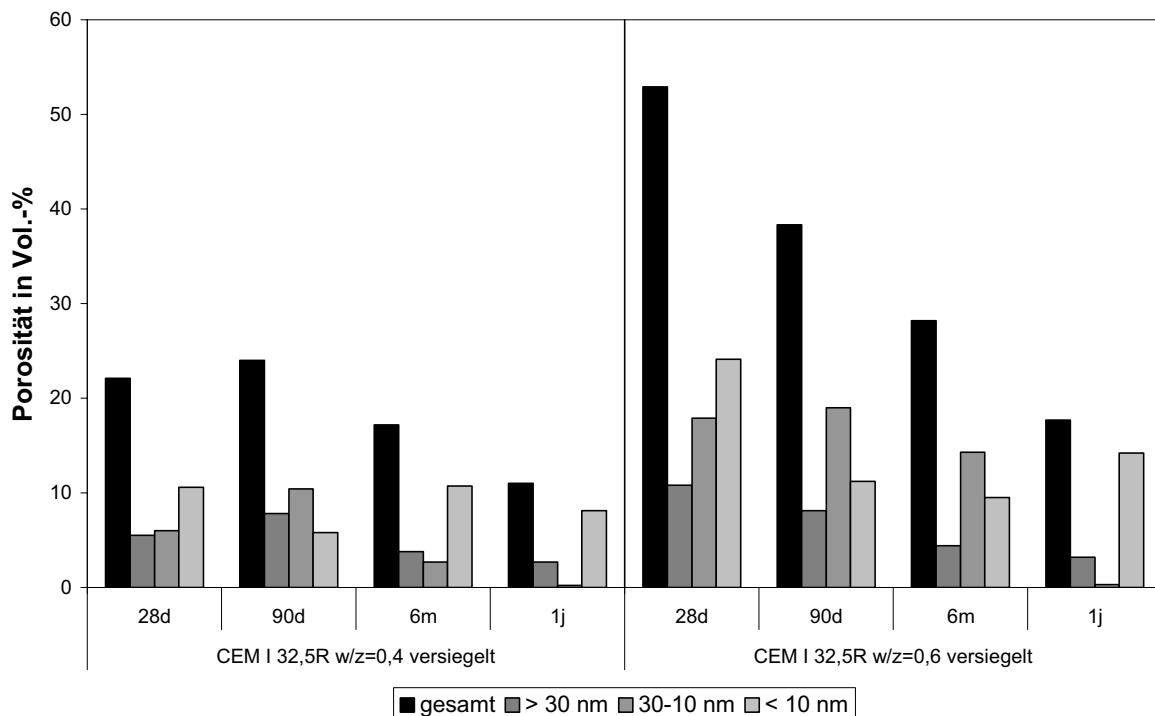


**Abbildung 5.38:** Messungen der Längenänderung an versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5 mit  $w/z = 0,6$

### Porosität und chemisches Schrumpfen im Alter bis zum einem Jahr

Weitere Untersuchungen wurden an Zementsteinproben in Bezug auf die Porosität durchgeführt.

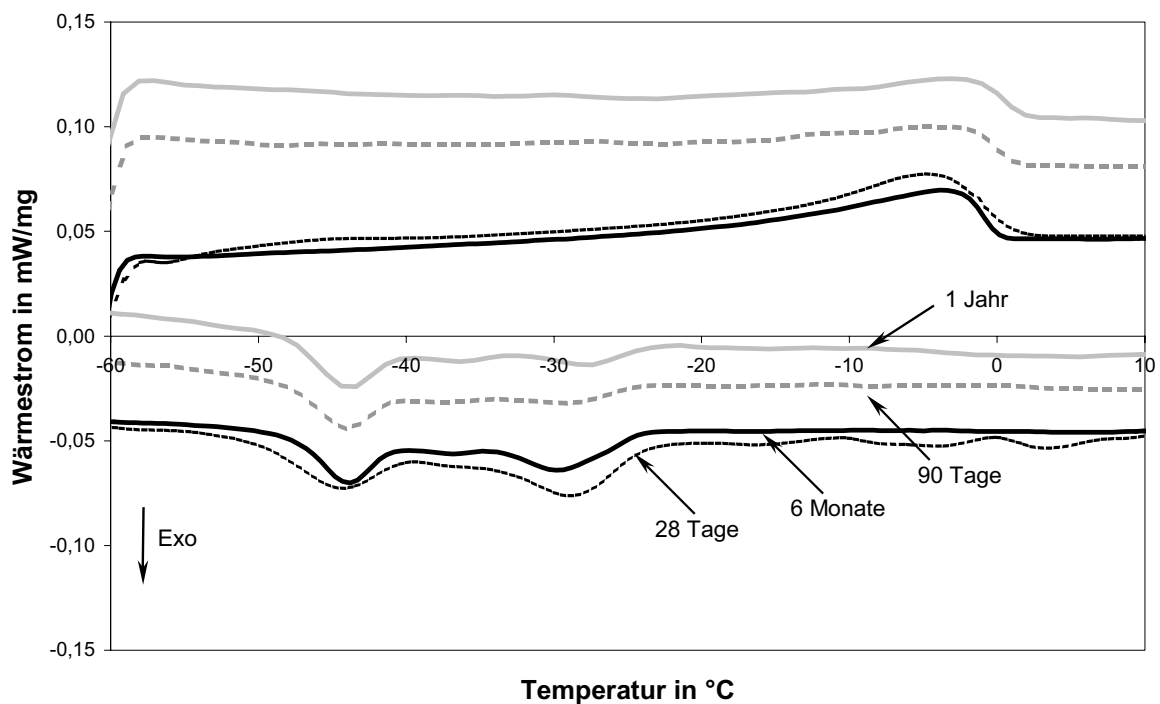
Die Porositätsmessungen mittels Quecksilberdruckporosimetrie zeigen generell mit der Zeit eine kontinuierliche Abnahme der Porosität, Abbildung 5.39. Die Abnahme der gesamten Porosität wird bei diesen Proben zum größten Teil durch die Abnahme der Mikrokapillarporen bis 30 nm verursacht. Der Gehalt an Poren mit  $r_h < 10$  nm wird nur minimal verändert. Dies ist zum Teil mit dem vereinfachten Annahmen in dem Auswerteverfahren verbunden.



**Abbildung 5.39: Porosität der versiegelten Zementsteinproben im Alter von 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr.**

Die Proben mit  $w/z = 0,6$  zeigen eine nach 28 Tagen sehr hohe Abnahme der Porosität von 58 Vol.-% und bis zu 18 Vol.-% nach einem Jahr, so dass nach einem Jahr die Porosität mit den Proben mit  $w/z = 0,4$  vergleichbar ist. Der Anteil an Kapillarporen liegt dabei bei ca. 3 Vol.-%. Diese Entwicklung kann durch starkes Wachstum der CSH-Phasen hervorgerufen werden. Als weitere mögliche Ursache kann die Verstopfung der Poren durch Ausscheiden der Alkalien aus der Porenlösung genannt werden, deren Konzentration in der Porenlösung sehr hoch liegt (Kap. 5.1.2).

Im Laufe des Hydratationsprozesses nimmt nicht nur die Porosität der Proben ab, sondern auch der Porenwassergehalt nimmt kontinuierlich ab. Dies wird aus DSC-Messungen ersichtlich, Abbildung 5.40 - Abbildung 5.41. Es wird eine gute Beziehung zwischen der Porosität der Probe und dem Wassergehalt der Proben gefunden. Der Gehalt an gefrierbarem Wasser nimmt im Laufe der Hydratation ab und zwar erfolgt eine Abnahme und Verschiebung des ersten Gefrierpeaks zu tieferen Temperaturen, d. h. dass die größeren Poren entleert werden. Insbesondere wird eine starke Abnahme des Kapillarporenwassers bei den Proben mit  $w/z = 0,6$  beobachtet, die zur deutlichen Reduzierung der spontanen Expansion führt, Abbildung 5.43. Nach einem Jahr wird dann die Eisexpansion durch die Kontraktion der Probe komplett überlagert.



**Abbildung 5.40:** DSC-Messungen an versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5R mit  $w/z=0,4$  im Alter von 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

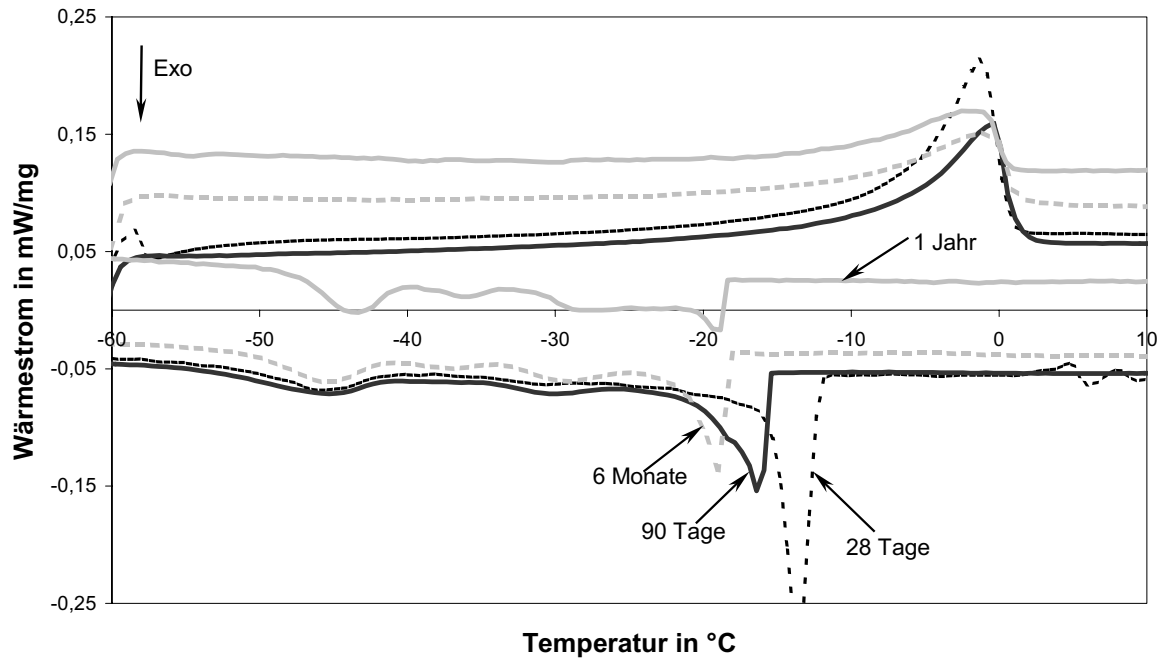


Abbildung 5.41: DSC-Messungen an versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5R mit  $w/z=0,6$  im Alter von 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

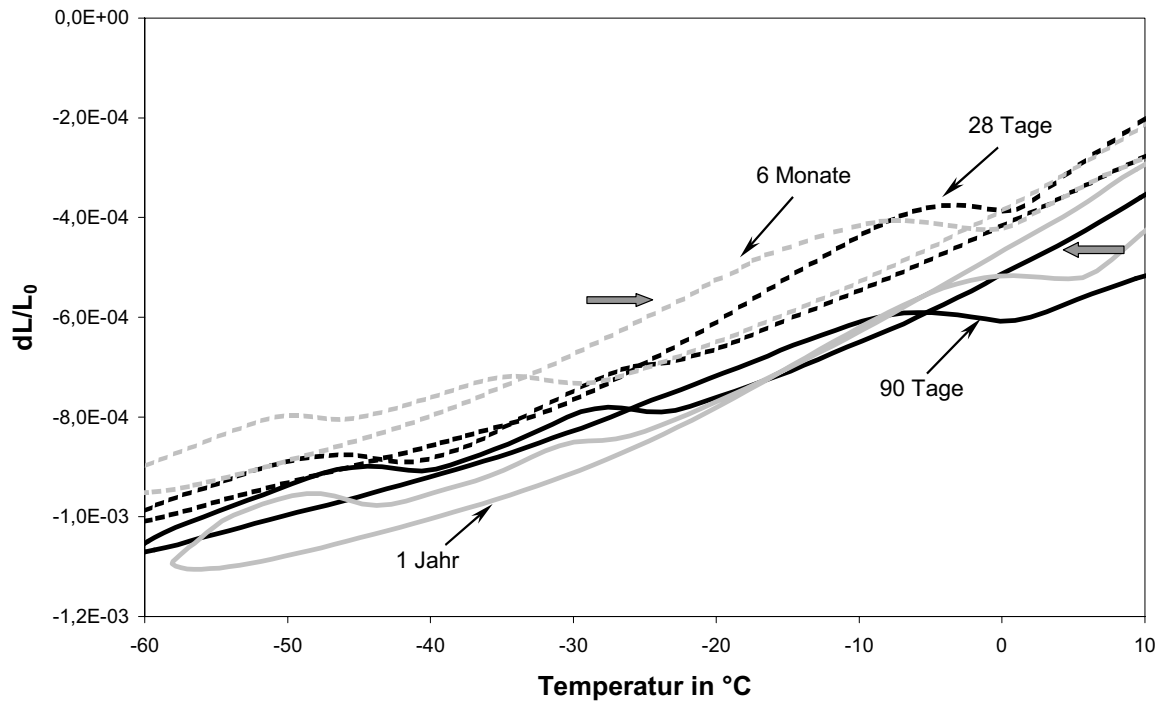
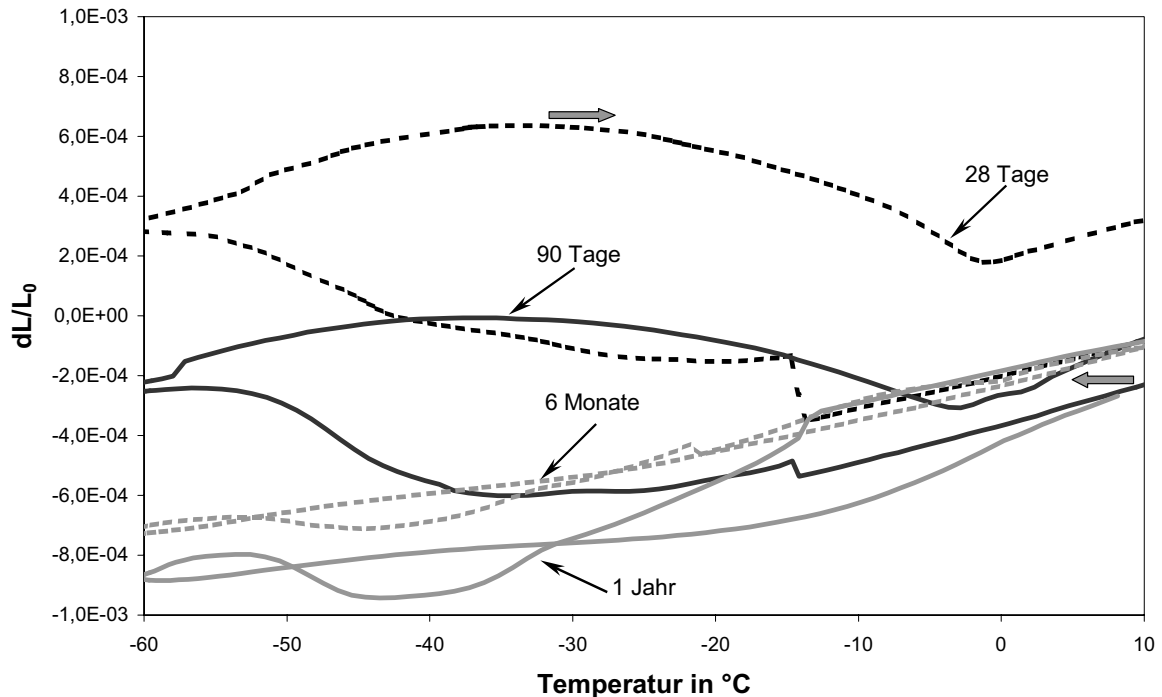


Abbildung 5.42: Messungen der Längenänderung an versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5R mit  $w/z=0,4$  im Alter von 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr



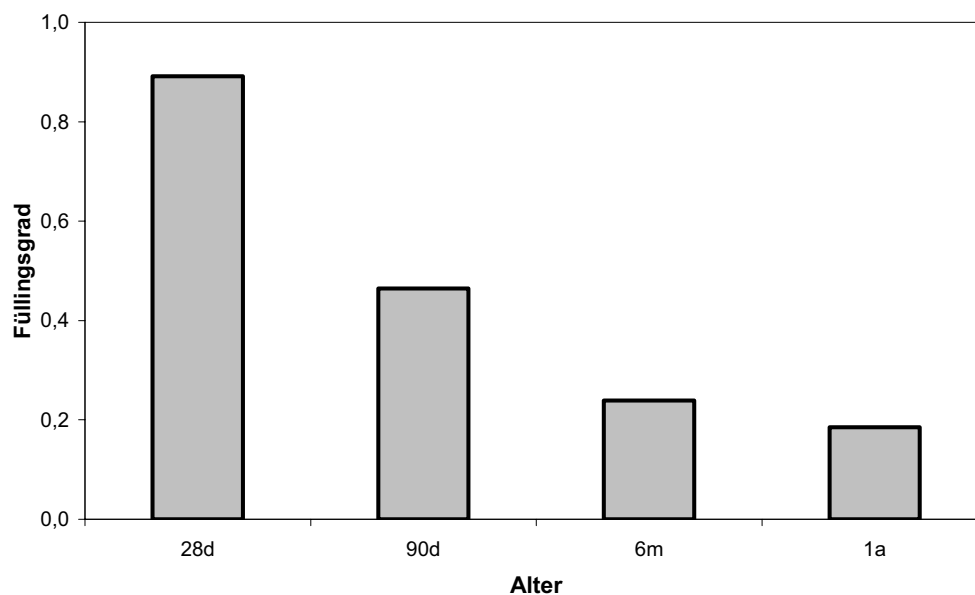


**Abbildung 5.43:** Messungen der Längenänderung an versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5R mit  $w/z=0,6$  im Alter von 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

Die Abnahme des Wassergehaltes in größeren Poren ist in der Abbildung 5.44 für die Proben mit  $w/z = 0,6$  graphisch dargestellt. Die Auswertung in diesem Diagramm basierte auf folgenden Annahmen. Es wurden nur die Poren bzw. das Porenvolumen und der Porenwassergehalt für die Poren mit einem hydraulischen Radius  $r_h > 30$  nm berücksichtigt, da diese hauptsächlich für die Eisbildung bis  $-20^\circ\text{C}$  verantwortlich sind. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte anhand DSC-Messungen und zwar bis zu einer Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$ . Als Enthalpie für das Porenwasser wurde ein Wert von  $270,5$  J/g eingesetzt, der den Werten der Porenlösung aus dem Kapitel 5.1.2 entspricht. Das entstandene Volumen des Poreneises entspricht dabei der 9 %-Volumenvergrößerung beim Phasenübergang Wasser - Eis. Die Angaben für die Porenvolumen wurden aus den Messungen der Quecksilberdruckporosimetrie entnommen.

Wie die Abbildung 5.44 zeigt, nimmt der Porenwassergehalt in diesem Porenbereich mit der Zeit kontinuierlich ab. Nach 28 Tagen wird der Porenraum dann zu etwa 90 Vol.-% mit Wasser gefüllt, was allerdings im Gegensatz zu Messungen der Längenänderung keine Ausdehnung der Probe infolge Eisbildung hervorrufen soll. Zum späteren Zeitpunkt nimmt der Füllungsgrad deutlich ab und soll auch die komplette

Eisbildung unterdrücken. Die Messungen der Längenänderung zeigen aber bis zum Alter von 6 Monaten eine leichte Expansion infolge der Eisbildung, die später in eine Kontraktion übergeht. Erst im Alter von einem Jahr wird das Frostschwinden dominant. Dieses Verhalten kann durch mehrere Faktoren erklärt werden. Es bildet sich ein großer Anteil an leeren Porenräumen infolge chemischen Schrumpfens. Das Porenwasser gefriert zu diesem Zeitpunkt so schlagartig, dass das gebildete Eis in die Expansionsräume nicht ausweichen kann und dementsprechend eine Dehnung der Probe hervorruft. Es wird aber auch beobachtet, dass nach der Eisbildung eine kurzzeitige bzw. bei niedrigerem Füllungsgrad eine weiterführende Kontraktion auftritt. Diese kann sowohl mit dem Ausweichen des Eises in die leeren Porenräume als auch mit dem Gelwassertransport verbunden sein. Die relativ hohen Werte des leeren Porenvolumens können auch mit den getroffenen Annahmen sowie mit der Genauigkeit der verwendeten Messmethoden zusammenhängen.



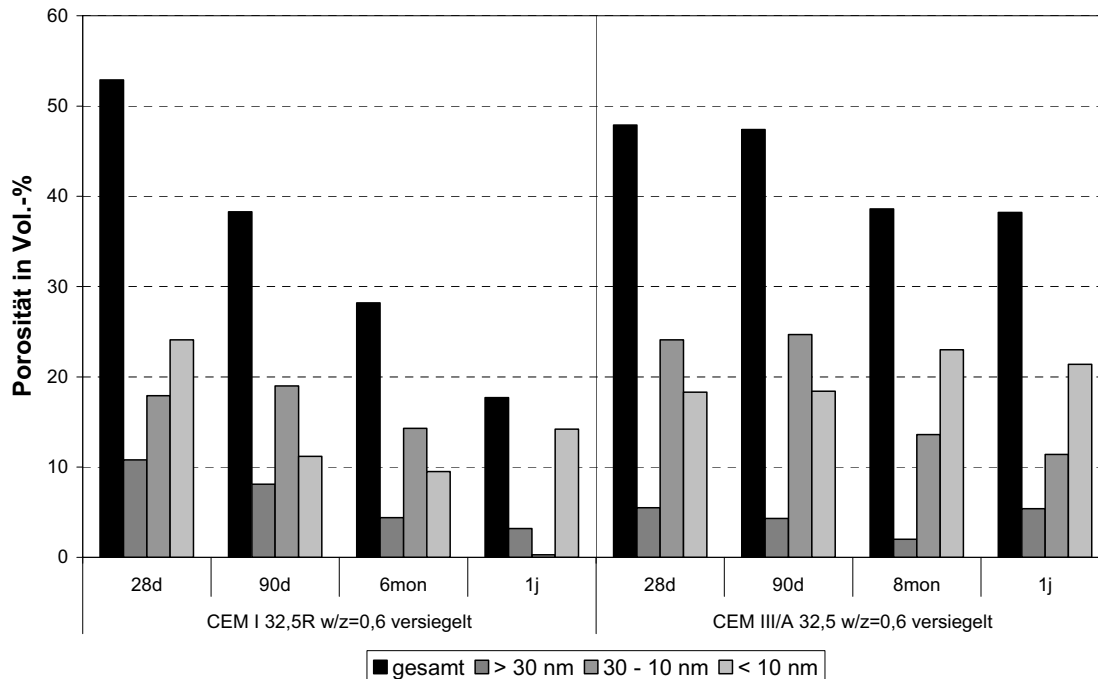
**Abbildung 5.44:** Füllungsgrad der Poren  $r_h > 30$  nm in Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 im Alter von 28, 90 Tagen sowie 6 Monaten und 1 Jahr

#### Einfluss der Zementart

Die Verläufe des Hydratationsprozesses und des chemischen Schrumpfens hänge entscheidend von den Zusatzstoffen ab, die dem Zement zugeführt werden. Inwieweit die Zementart das chemischen Schrumpfen bzw. die Selbstaustrocknung beeinflusst, wurde anhand der Zementsteinproben mit Portland- und Hochofenzement gleicher Festigkeit untersucht. Dabei wurden nur die Daten der Porosität bzw. der

Porenradienverteilung berücksichtigt und in Bezug auf die Transportvorgänge und Eisbildung ausgewertet. Zum Vergleich wurden die Proben mit w/z-Wert von 0,6 hinzugezogen.

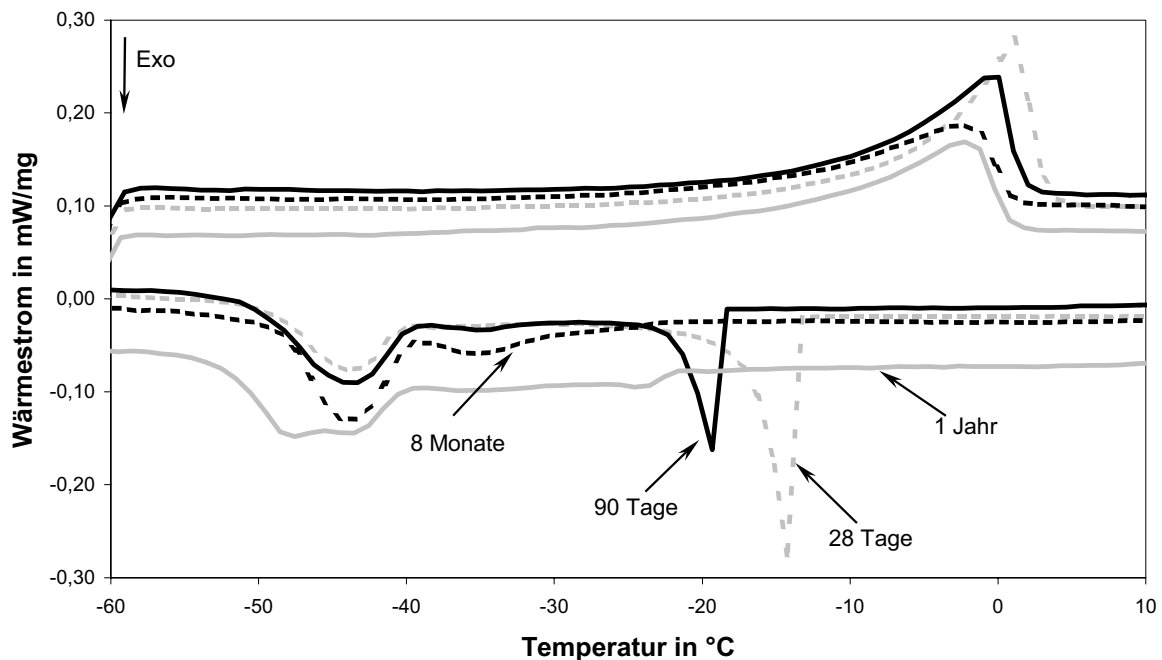
Der Verlauf des Hydratationsprozesses, in unserem Falle die Entwicklung der Porenradienverteilung, unterscheidet sich bei beiden Zementsteinproben wesentlich voneinander, Abbildung 5.45.



**Abbildung 5.45: Porosität der Zementsteinproben innerhalb eines Jahres mit Portland- und Hochofenzementen mit w/z = 0,6 und versiegelt gelagert.**

Die PZ-Proben zeigen mit zunehmendem Alter eine kontinuierliche Abnahme der Porosität, die größtenteils durch Verringerung des Anteils an Poren mit  $r_h > 10$  nm verursacht wird. Dies ist mit dem Wachstum der CSH-Phasen und zum Teil mit der Verstopfung der Poren durch die Ablagerung von Alkalien zu erklären. Die Proben mit HOZ-Zement zeigen dagegen keine kontinuierliche Abnahme der Porosität, sondern eine stufenweise Veränderung der Porenstruktur und zwar im Alter zwischen 90 Tagen und 8 Monaten, so dass der Anteil an Poren mit  $r_h$  zwischen 10 und 30 nm auch abnimmt. Der Anteil an Gelporen mit  $r_h < 10$  nm erhöht sich bei diesen Proben mit dem Alter. Allgemein zeigen die Proben mit HOZ-Zement eine höhere Gelporosität als die Proben mit PZ-Zement. Im Mikrokapillarporenbereich werden nur minimale Veränderungen in der Porenstruktur beobachtet.

Die Eisbildung in den Proben mit HOZ-Zement, Abbildung 5.46, unterscheidet sich auch deutlich von der Eisbildung bei den Proben ohne Zusatzstoffe. Bis zum Alter von 90 Tagen zeigen die Proben eine makroskopische Eisbildung, so dass das Porenwasser bis  $-20^{\circ}\text{C}$  gefriert. Die Eisbildung ist dabei über den breiten Temperaturbereich verschmiert, der Peak ist aber nicht so stark wie bei den Proben mit PZ-Zement ausgeprägt. So konnte man erkennen, dass bei diesen Proben schon im Mikrokapillarporenbereich eine breite Verteilung an Poren vorliegt. Allgemein zeigen die Proben einen hohen Anteil an feineren Gelporen, der mit dem Alter deutlich ansteigt. Nach einem Jahr bilden sich dann die Poren aus, in denen der Gefrierpunkt der Porenlösung bei ca.  $-50^{\circ}\text{C}$  liegt. In der Schmelzkurve wird auch mit dem Alter das Eisschmelzen immer bei tieferer Temperatur beobachtet.

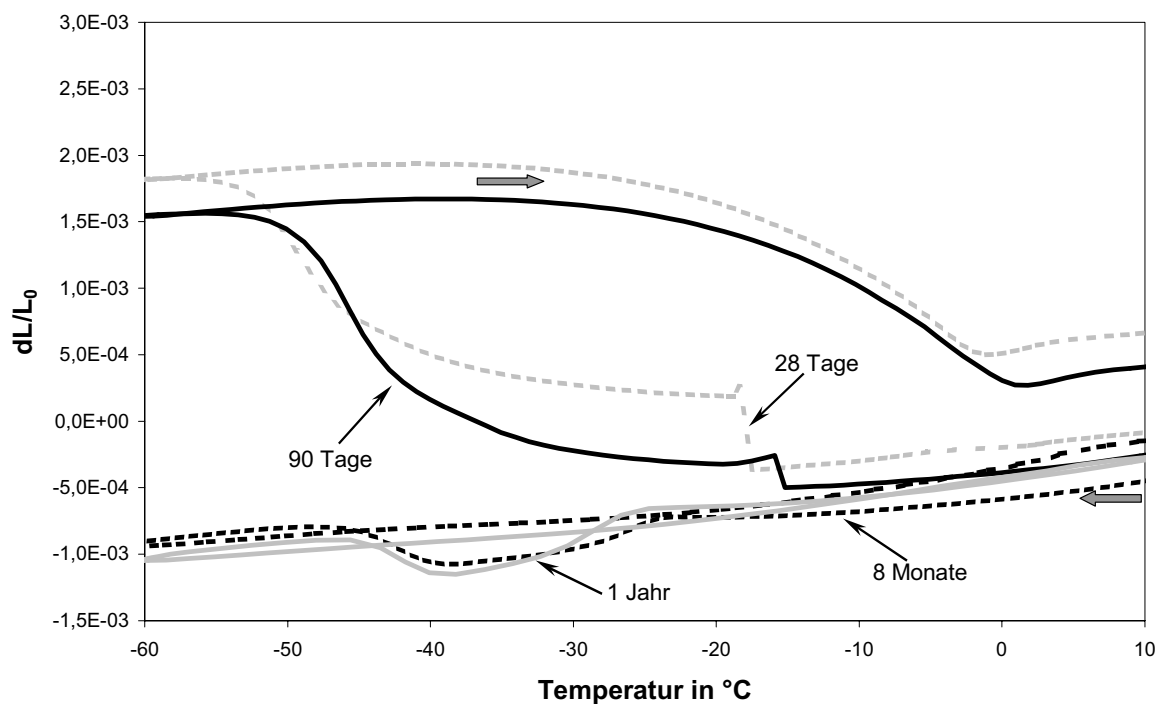


**Abbildung 5.46:** DSC-Messungen an versiegelten Zementsteinproben mit CEM III/A 32,5 NW/NA mit  $w/z=0,6$  im Alter von 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr

Die Messungen der Längenänderung korrelieren sehr gut mit den kalorimetrischen Messungen, die auch eine erhebliche Dehnung der Probe bei tiefen Temperaturen zeigen, Abbildung 5.47. Die spontane Expansion der Proben bei makroskopischer Eisbildung ist bei den Proben im Alter bis zu 90 Tagen deutlich ausgeprägt und nimmt mit dem Alter ab. Dies ist mit der Abnahme des Porenwassergehaltes in größeren Poren korrelierbar. Die schlagartige Dehnung ist im Vergleich zu den Proben

mit Portlandzement deutlich höher, da möglicherweise weniger Expansionsraum vorliegt, um die Eisbildung zu unterdrücken. Trotz des hohen Sättigungsgrades wird nach der Eisbildung eine Kontraktion der Probe beobachtet, die mit dem Gelwassertransport an das gebildete Eis verbunden ist. Im weiteren Verlauf der Messung dominiert dagegen die Expansion infolge der Eisdehnung, so dass das Gelwasser in situ gefriert.

Die Proben im Alter von 8 Monaten und 1 Jahr zeigen eine Dehnung der Proben unter  $-20^{\circ}\text{C}$ , die mit der Eisbildung bei DSC-Messungen korreliert. Dabei gefriert das Porenwasser in situ. Die weitere Abkühlung zeigt jedoch eine kontinuierliche Kontraktion der Probe, die nur durch Gelwassertransport an Eis hervorgerufen werden kann. Aufgrund dieses Transportes ist die Ausdehnung der Probe infolge der Eisbildung im Gelporenbereich deutlich niedriger als bei den Proben mit Portlandzement. Erst bei  $-40^{\circ}\text{C}$  kommt es zur Eisbildung, so dass das Gelwasser in situ gefriert.



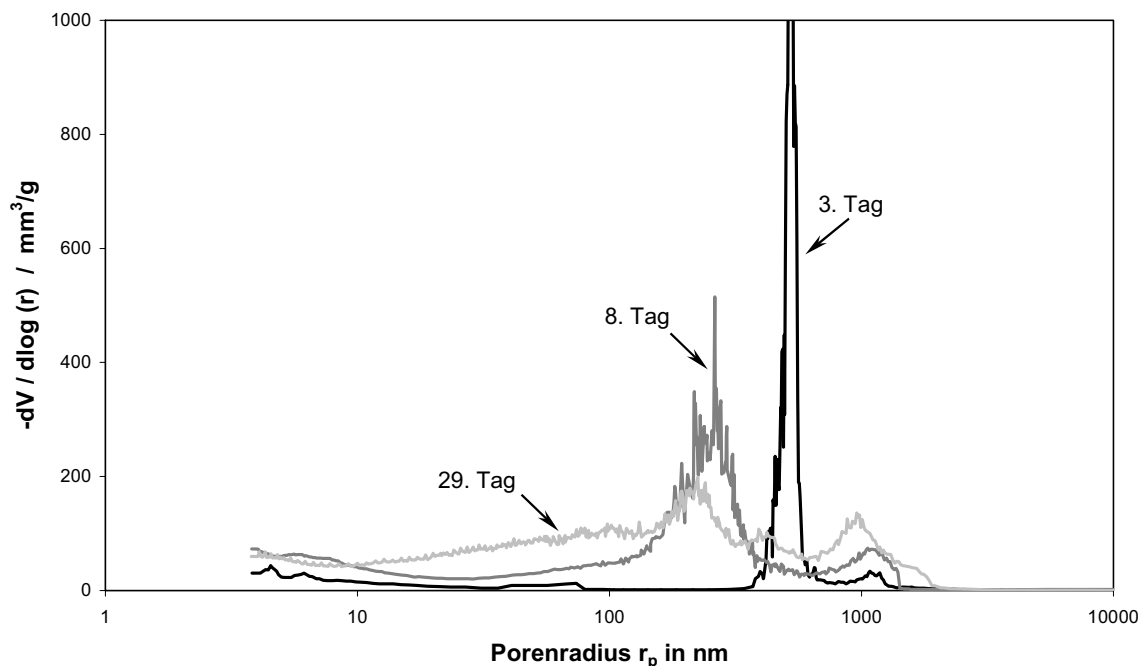
**Abbildung 5.47:** Messungen der Längenänderung an versiegelten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA mit  $w/z=0,6$  im Alter von 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr.

### 5.3.2 Ausbildung von Hohlräumen

Die DSC-Messungen an versiegelten Zementsteinproben zeigen deutliche Hinweise, dass infolge des chemischen Schrumpfens sich Porenräume ausbilden, die nicht wassergefüllt sind und die Eisexpansion komplett oder nur zum Teil unterdrücken. Es

stellt sich die Frage wie groß diese Porenräume sind und in welchem Bereich diese liegen.

Wie die Untersuchungen im Kapitel 5.3.1 schon gezeigt haben, gibt es deutliche Hinweise, dass infolge des chemischen Schrumpfens gebildete leere Porenräume im Kapillarporenbereich liegen. Diese Aussage wurde auch von Locher [60] getroffen. Um diese Aussagen zu bestätigen wurden weitere Messungen an versiegelten Proben mittels Quecksilberdruckporosimetrie durchgeführt, Abbildung 5.48.



**Abbildung 5.48:** Porenradienverteilung an feuchten Zementsteinproben CEM I 32,5R mit  $w/z = 0,6$  im Alter zwischen 3 und 29 Tagen

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können allerdings nur qualitativ bewertet werden. Der Grund dafür ist, dass die Messungen an feuchten Proben durchgeführt wurden, so dass beim Evakuieren des Systems, das bei der Methode unvermeidbar ist, ein Teil des Porenwassers von ca. 1 - 2 M.-% der Probe entzogen wird und dementsprechend die Ergebnisse der Porosität verfälscht. Der veränderte Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Oberfläche hat auch den geringfügigen Einfluss auf die Lage der Poren, der allerdings vernachlässigt werden kann. Der qualitative Verlauf der Porenradienverteilung der leeren Poren zeigt aber deutlich, dass mit dem Alter die Lage dieser Poren zur feinen Poren verschoben wird. Dies ist mit dem Hydratationsprozess zu verbinden. Es bleibt aber bei den Proben immer erhalten, dass der Peak immer im Kapillarporenbereich liegt und nicht in den Gelporenbereich übergeht.

Damit werden die getroffenen Aussagen bestätigt. Das leere Porenvolumen, welches dem intrudierten Volumen des Quecksilbers entspricht, lag bei ca. 6 Vol.-%. Dieses Ergebnis wird allerdings durch o. g. Faktoren wie Wasserverlust während der Messung beeinflusst und darf daher nicht als tatsächliches leeres Porenvolumen bewertet werden.

## 6 Zusammenfassung

Der Gefrierprozess des Gelporenwassers wird durch Oberflächenwechselwirkungen der Zementsteinmatrix mit dem Porenwasser beeinflusst. Dabei konnte die Abhängigkeit des Einsetzens und des Verlaufes des Gefrierprozesses von der Porosität und des Sättigungsgrads festgestellt werden. Das Wasser im Zementstein gefriert zuerst in größeren und dann in feineren Gelporen, so dass der Gefrierpunkt des Wassers um bis zu 40 K unter 0°C verschoben wird. Dabei wird der Gefrierprozess durch heterogene Nukleation hervorgerufen. Es liegen im Zementstein eisfördernde Stellen vor, die bei einer bestimmten Temperatur stabilisierend wirken. Die Porosität wird durch die Faktoren wie Alter und die Zementzusammensetzung des Zementsteins beeinflusst. Je älter der Zementstein ist, desto dichter wird das Porengefüge. Der Anteil an Kapillarporen wird kleiner. Die Hochofenzemente bewirken eine stärkere Ausbildung des Gelporenbereichs.

Die Zusammensetzung der Porenlösung in den Kapillarporen wird durch die Lagerungsbedingungen beeinflusst. Dies hat ebenso Einfluss auf das Gefrierverhalten der Porenlösung. Im Gegensatz zur Wasserlagerung ist die Alkalienionenkonzentration in der Porenlösung erhöht. Somit ist der Gefrier- und Schmelzpunkt zu höheren Temperaturen verschoben.

Es konnten Transportvorgänge und Schädigungsmechanismen genau beschrieben werden. Das Frostschrumpfen wurde gemessen und die Abhängigkeit von Randparametern wie Sättigungsgrad und Porosität wurde festgestellt. Ein wichtiger Einflussfaktor dabei ist das chemische Schrumpfen. Dabei bilden sich Holräume, die nicht mit Wasser gefüllt sind und als Expansionsraum für die Eisdehnung dienen. Das Mikro-eislinsenmodell wird bestätigt.

In Rahmen dieser Arbeit wurden die Einflussfaktoren Porosität und Sättigungsgrad miteinander kombiniert. Phasenübergänge und Transportvorgänge wurden unter ihrem Einfluss mit verschiedenen Methoden untersucht. Mit der Methode der thermischen Analyse konnten die Phasenübergänge beschrieben werden. Die Messungen der Längenänderung haben dabei die Erkenntnisse über die Transportvorgänge und Schädigungsmechanismen infolge der Eisbildung geliefert. Zusätzlich wurde der Zementstein in Bezug auf die Porenstruktur mit der Quecksilberdruckporosimetrie untersucht.



Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

### **Phasenübergänge im Zementstein**

- Der Gefrier- und Schmelzprozess unterscheiden sich deutlich voneinander. Es wird eine Hysterese zwischen beiden Vorgängen beobachtet. Das Gefrieren ist dabei ein statistischer Prozess und das System befindet sich dann in einem metastabilen Zustand. Das Schmelzen ist dagegen thermodynamisch stabil.
- Beim Gefrieren bilden sich mehrere Bereiche aus, in denen die Eisbildung stärker oder schwächer ausgeprägt ist. Der Gefrierprozess wird durch heterogene Nukleation hervorgerufen, so dass im Zementstein eisfördernde Stellen vorliegen, die bei einer bestimmten Temperatur stabilisierend wirken. Beim Schmelzen wird dagegen ein kontinuierlicher Phasenübergang beobachtet.
- Die Eisbildung im Zementstein kann in drei Bereiche unterteilt werden:
  - Bis  $-20^{\circ}\text{C}$  gefriert das makroskopische Wasser in Kapillarporen. Dieser Gefrierprozess wird von einer heterogenen Nukleation hervorgerufen und von einer starken Unterkühlung begleitet. Der Prozess verläuft schlagartig. Der hohe Anteil an Alkalienionen in der Lösung führt zur Verschiebung der Gefrier- und Schmelztemperatur zu höherer Temperatur. Dadurch wird auch die Enthalpie der Porenlösung abgesenkt.
  - Im Bereich zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $-39^{\circ}\text{C}$  gefriert das Porenwasser in Gelporen. Der Prozess wird durch heterogene Nukleation oder fortschreitende Eisbildung hervorgerufen. Die Eigenschaften des Porenwassers werden dabei durch Oberflächkräfte beeinflusst. Dies kann zur Abnahme der Enthalpie des Porenwassers oder zur erheblichen Erhöhung der Grenzflächenspannung zwischen Gel und Eis führen.
  - Im Bereich von  $-40^{\circ}\text{C}$  gefriert das Wasser aufgrund homogener Nukleation in feinen Gelporen.
- Der Gefrier- und Schmelzprozess wird durch fremde Oberflächen bzw. Nukleatoren gefördert.

### **Frostverhalten des Zementsteins**

Das Dehnungsverhalten des Zementsteins bei Temperaturen unter  $0^{\circ}\text{C}$  korreliert sehr gut mit der Eisbildung im Zementstein. Die wichtigsten Einflussfaktoren sind

hierbei der Feuchtegehalt und die Porosität des Zementsteins. Mit abnehmendem w/z-Wert nimmt die Porosität des Zementsteins ab. Es liegt dann weniger gefrierbares Wasser in den Poren vor, so dass die Ausdehnung des Zementsteins infolge der Eisbildung kleiner wird. Ebenso führt ein geringerer Feuchtegehalt im Zementstein zu wenig gefrierbarem Wasser und somit zu einer kleineren Ausdehnung der Probe. Daher sind die Schädigungen der Probe dann entsprechend kleiner.

Der Einfluss der Porosität und des Sättigungsgrades auf das Frostverhalten wird folgendermaßen beschrieben:

- Je niedriger der w/z-Wert der Probe ist, desto dichter wird das Porensystem, da sich weniger Kapillarporen ausbilden. Die Dehnung der Probe infolge der Eisbildung ist aufgrund der niedrigeren Porosität bzw. des niedrigeren Porenwassergehaltes kleiner.
- Die Proben mit hüttensandhaltigem Zement haben einen höheren Anteil an Gelporen sowie eine breitere Porenradienverteilung. Dies führt zu starken Dehnungen im entsprechenden Temperaturbereich.
- Der Sättigungsgrad des Zementsteins hängt von den Lagerungsbedingungen ab. Je niedriger die Feuchte, desto niedriger ist der Sättigungsgrad der Probe. Zunächst werden die größeren Poren entleert. Somit ist auch das Einsetzen des Gefrierens zu tieferen Temperaturen verschoben. Die Lagerung unterhalb von 65 % r. F. führt zur Austrocknung der Gelporen, so dass die Eisbildung nicht mehr auftritt.
- Die zusätzliche Wasseraufnahme durch eine Wasserlagerung führt in Bezug auf die versiegelte Lagerung zur Modifizierung des Hydratationsprozesses, so dass ein dichteres Porengefüge ausgebildet wird. Dabei führt die versiegelte Lagerung zur Ausbildung der Hohlräume und das Frostschrumpfen wird dominant.
- Mit dem Alter wird das Fortschreiten des Hydratationsprozesses beobachtet. Dabei hängt die Geschwindigkeit des Hydratationsprozesses entscheidend von den Lagerungsbedingungen ab, so dass bei niedriger Feuchte die Hydratation langsamer abläuft. Im Laufe des Hydratationsprozesses wird eine deutliche Abnahme der Porosität, insbesondere des Kapillarporenanteils beobachtet. Dies beeinflusst günstig das Frostverhalten des Zementsteins, so dass eine Schädigung der Probe erst bei tieferen Temperaturen zu erwarten ist.

- Die Unterkühlung des Gelporenwassers führt zu einer stetigen Dehnung der Probe mit abnehmender Temperatur. Dieses Verhalten ist mit den veränderten Eigenschaften des Gelwassers zu erklären. Dabei nimmt die Entropie des Porenwassers ab. Die Ordnung nimmt zu und das Volumen des Gelwassers vergrößert sich. Dieses Verhalten ist insbesondere beim Zementstein aus Hochofenzement stark ausgeprägt.

### **Transportvorgänge und Schädigungsmechanismen im Zementstein:**

- Die Schädigung des Zementsteins ist auf die 9 % - Eisdehnung zurückzuführen. Es muss zwischen spontaner und stetiger Eisbildung unterschieden werden.
  - Die spontane Eisbildung tritt beim Phasenübergang des makroskopischen Wassers in Kapillarporen auf. Diese wird von einer schlagartigen Dehnung der Probe begleitet. Dabei wird die Probe auf die Gleichgewichtstemperatur erwärmt, bei der die Eisbildung einsetzt. Infolgedessen wird nur ca. 30 % der möglichen Ausdehnung der Probe makroskopisch beobachtet.
  - Die Eisbildung in Gelporen wird von einer stetigen Dehnung der Probe begleitet. Dabei gefriert das Gelporenwasser in situ. Dies ist insbesondere stark bei dem Zementstein aus Hochofenzement ausgeprägt.
  - Das Maß der Schädigung hängt entscheidend mit der Dynamik der Eisbildung zusammen. Die größte Schädigung der Probe wird durch die schlagartige Eisbildung verursacht. Die stetige Eisbildung trägt dagegen nur in geringerem Maße bei.
- Für die Transportvorgänge ist entscheidend, ob und in welcher Höhe die Expansionsräume für die Eisdehnung vorliegen. Liegt genügend Expansionsraum vor, so wird die Expansion der Probe infolge der Eisbildung nicht beobachtet. Stattdessen kommt es zum Frostschrumpfen. Dabei wird das Gelwasser infolge des Unterdruckes an bereits gebildetes Eis transportiert. Damit wird das Mikroeislinienmodell bestätigt.
- Die Größe des Frostschrumpfens wird durch einen Anstieg des Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  auf  $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  dokumentiert. Die Auswertung zeigt, dass ca. 30 % des Gelwassertransportes an Eis makroskopisch übertragen wird.

- Durch einen abnehmenden Feuchtegehalt und eine verringerte Porosität wird die Schädigung der Probe umso mehr unterdrückt. Es erfolgen nur Dehnungen bei sehr tiefen Temperaturen, bei denen das Gelwasser in situ gefriert.
- Ebenso können ein abnehmender Feuchtegehalt im Zementstein zur Verschiebung der Gefriertemperatur des Gelwassers bis ca.  $-28^{\circ}\text{C}$  führen. Dies führt bei der Eisbildung zu hohen Unterdrücke im Gelwasser und Frostschrumpfen setzt ein. Dabei ist das Gefrieren des Gelwassers in situ nicht mehr möglich.

### **Chemisches Schrumpfen**

- Ein wichtiger Einflussfaktor bei Transportvorgängen infolge Eisbildung ist das chemische Schrumpfen. Im Laufe des Hydratationsprozesses bilden sich mit dem Alter mehr und mehr Hohlräume, die nicht mit Wasser gefüllt sind. Es findet eine Umverteilung des Porenwassers aus den Kapillarporen in die Gelporen statt. Die Kapillarporen werden dabei entleert. Die entstehenden Hohlräume führen dazu, dass bei der Eisbildung das Frostschrumpfen dominant wird.
- Die Höhe des chemischen Schrumpfens wird durch solche Effekte wie Zementart, Hydratationsdauer und Mischungszusammensetzung beeinflusst.
- Die Schrumpfporen bilden sich im Kapillarporenbereich aus.

## 7 Ausblick

Mit dieser Arbeit wurde ein wichtiger Aspekt der submikroskopischen Physik und ihren Einfluss auf das makroskopische Verhalten der zementgebundenen Baustoffe erkundet. Durch Einfluss der Oberflächenkräfte ist im Zementstein möglich, dass bei Temperaturen deutlich unter  $0^{\circ}\text{C}$  ungefrorenes Wasser vorliegt und mit Eis koexistiert. Dieses Phänomen beeinflusst die mechanischen Eigenschaften erheblich. Insbesondere das Frostschrumpfen und das Frostsaugen werden dadurch verändert.

In Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche Untersuchungen der Phasenübergänge und der Transportvorgänge im Zementstein durchgeführt. Es wurden verschiedene Einflussmöglichkeiten auf die Eisbildung wie Mischungszusammensetzung, Zementart, Lagerungsbedingungen und Lagerungsdauer berücksichtigt. Dabei wurde auch die Interaktion zwischen einzelnen Parametern herausgestellt.

Ein anderer Aspekt, die Schrumpfvorgänge im Zementstein, wurde behandelt. Dabei ist das chemische Schrumpfen bei der Hydratation entscheidend für die Dauerhaftigkeit der zementgebundenen Baustoffe. Der Einfluss der Schrumpfporen auf den Frostwiderstand macht sich schon im frühen Alter bemerkbar und soll nicht vernachlässigt werden.

Die umfangreichen Untersuchungen am Zementstein bilden damit eine wichtige Basis für weitere Forschungsvorhaben und sollen weiter geführt werden. Insbesondere die Eigenschaften des Porenwassers wie die Enthalpie und die Dichte sollen untersucht werden, da die Transportvorgänge im Zementstein dadurch entscheidend beeinflusst werden.

## 8 Literatur

- [1] Auberg, R.: Anwendung des CIF-Tests in der Praxis zur Überprüfung des Frostwiderstandes von Beton, Beitrag zur 3. Fachtagung „CDF- und CIF-Test“ in Essen (2001)
- [2] Adolphs, J.: Thermodynamische Beschreibung der Sorption, Dissertation Universität Essen (1994)
- [3] Adolphs, J., Setzer, M.J., Heine, P.: Changes in pore structure and mercury contact angle of hardened cement paste depending on relative humidity (2000)
- [4] Adolphs, J., Setzer, M.J., Heine, P.: Quecksilberdruckpörosimetrie, Kontaktwinkel und andere Eigenschaften von Zementstein bei verschiedenen Luftfeuchten (2000)
- [5] Aktas, M., Laskowski, C., Volland, G.: Determination of portlandite and other cement compounds in hardened cement paste after squeezing pore solution with high pressure, *Otto-Graf-Journal* Vol. 10, pp.38-49 (1999)
- [6] Alonso, M.T.: Hochfester Beton, Beiträge zum 41. Forschungskolloquium des DafStb (2002)
- [7] Badmann, R.: Das physikalisch gebundene Wasser des Zementsteins in der Nähe des Gefrierpunkts. Dissertation TU München (1981)
- [8] Bager, D.H., Sellevold, E.J.: Ice formation in hardened cement paste, part II - drying and resaturation on room temperature cured pastes, *Cem. Concr. Res.* Vol. 16, pp. 835-844 (1986)
- [9] Beaudoin, J.J., MacInnis, C.: The mechanism of frost damage in hardened cement paste, *Cem. Concr. Res.* Vol. 4, pp. 139-147 (1974)
- [10] Bentz, D.P., Jensen, O.M., Haeker, C.J.: Influence of cement particle-size distribution on early age autogenous strains and stresses in cement-based materials, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84, No. 1, pp. 129-135 (2001)
- [11] Bentz, D.P., and Jensen, O.M.: Mitigation Strategies for Autogenous Shrinkage Cracking, *Journal of Cement and Concrete Composites* (2002)
- [12] Bernard, O., Brühwiler, E.: Influence of autogenous shrinkage on early age behaviour of structural elements consisting of concretes of different ages
- [13] Beddoe, R.E., Setzer, M.J.: Änderung der Zementsteinstruktur durch Chlorid-einwirkung (1990)
- [14] Bigg, E.K.: The supercooling of water, *Proc. Phys. Soc.*, B 66, pp. 688-694 (1953)
- [15] Brun, M., Lallemand, A., Quinson, J.F., Eyraud, C.: A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores – the thermoporometrie. *Thermochimica Acta* 21, S. 59 (1977)
- [16] Dahme, U.: Influence of surface properties on germ formation. In Setzer, M.J., Auberg, R., Keck, H.J. (eds.): Frost resistance of concrete - From nanostructure and pore solution to macroscopic behaviour and testing. *RILEM PRO* 24, pp. 53-60, (2002)
- [17] Dettling, H.: Die Wärmedehnung des Zementsteines, der Gesteine und der Betone, Forschungsbericht TH Stuttgart (1962)
- [18] DIN 1164-1: Zement. DIN Deutsches Institut für Normung e. V. (2000)
- [19] DIN 38404 T. 5: Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen, DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (1984)
- [20] DIN 50008: Konstantklimat über wässrigen Lösungen, DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (1981)

- [21] DIN 66131: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmert und Teller (BET), DIN Deutsches Institut für Normung e. V. (1993)
- [22] DIN 66133: Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion, DIN Deutsche Institut für Normung e. V. (1991)
- [23] DIN EN 196 T. 6: Prüfverfahren für Zement, DIN Deutsche Institut für Normung e. V., (1990)
- [24] DIN EN 197: Zement, DIN Deutsche Institut für Normung e. V. (2001)
- [25] DIN EN 27888: Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (1993)
- [26] DIN EN ISO 11885: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie, DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (1998)
- [27] Dorner, H.W., Setzer, M.J.: Tieftemperatur-DTA-Untersuchungen des Zementsteingefüges bei unterschiedlichem Hydratationsgrad, Cem. Concr. Res. Vol. 10, pp. 403-411 (1980)
- [28] Dorner, H.W.: Mikrokolorimetrische Studie über die Eisbildung in Chloridhaltigem Zementstein, Cem. Concr. Res. Vol. 14, pp. 807-815 (1984)
- [29] Efes, Y.: Porengrößenverteilung von Mörteln nach Lagerung in Wasser und in einer Chloridlösung, Cem. Concr. Res. Vol. 10, pp. 231-242 (1980)
- [30] Erbaydar, S.: Eisbildung, Volumendilatation und Wassertransport im Gefüge von Beton bei Temperaturen bis  $-60^{\circ}\text{C}$ . Dissertation TU München (1986)
- [31] Everett, D.H., Haynes, J.M.: The thermodynamics of fluid interfaces in a porous medium, Part II. Zeitschrift für Physikalische Chemie, S. 301-312 (1975)
- [32] Fagerlund, G.: The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete. Materials and Structures, Vol. 10, pp. 217-229 (1977)
- [33] Fagerlund, G.: Internal frost attack – State of the art. Internationale RILEM workshop on resistance of concrete to freezing and thawing (1997)
- [34] Fagerlund, G.: Frost-Tausalzstand von Hochleistungsbeton. Beton- und Stahlbetonbau 97, Heft 6, S. 286-291 (2002)
- [35] Feldmann, R.F., Sereda P.J.: Sorption of water on compacts of bottle-hydrated cement. I. The Sorption and length-change isotherms, J. appl. Chem., 14, pp. 87-93 (1964)
- [36] Feldmann, R.F., Sereda P.J.: Sorption of water on compacts of bottle-hydrated cement. II. Thermodynamic considerations and theory of volume change, J. appl. Chem., 14, pp. 93-104 (1964)
- [37] Feldman, R.F.: The flow of helium into interlayer spaces of hydrated portland cement paste, Cem. Concr. Res. Vol. 1, pp. 285-300 (1971)
- [38] Feldman, R.F., Beaudoin, J.J.: The significance of helium diffusion measurements in studying the removal of structural water in inorganic hydrated systems, Cem. Concr. Res. Vol. 8, pp. 223-232 (1978)
- [39] Feldman, R.F., Sereda, P.J., Ramachandran, V.S.: Structure formation and development in hardened cement paste, 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1 (1980)
- [40] Findenegg, G.H., Schreiber, A.: Freezing and melting of water in ordered nanoporous silica materials, In Setzer, M.J., Auberg, R. Keck, H.J. (eds.): Frost resistance of concrete - From nanostructure and pore solution to macroscopic behaviour and testing. RILEM PRO 24, pp. 105-116, (2002)

- [41] Fleischer, W.: Einfluß des Zements auf Schwinden und Quellen von Beton, Dissertation TU München (1992)
- [42] Fridh, K.: The effect of freezing rate on the internal frost resistance of concrete, 4th International Ph.D. Symposium in civil ingenireeng, pp. 163-168 (2002)
- [43] Görtz, S.: Shear-cracing behavior of prestressed and nonprestressed beams made of normal- and high-performance concrete, 4th International Ph.D. Symposium in civil ingenireeng, pp. 190-199 (2002)
- [44] Gräf, H., Bonzel, J.: Über den Einfluss der Porosität des erhärteten Betons auf seine Gebraucheigenschaften, Beton 8, S. 336-341 (1990)
- [45] Grübl, P., Sotkin, A.: Rapid ice formation in hardened cement paste, mortar and concrete due to supercooling, Cem. Concr. Res. Vol. 10, pp. 333-345 (1980)
- [46] Grübl, P.: Über die Rolle des Eises im Gefüge zementgebundener Baustoffe, Beton 2, S. 54-58 (1981)
- [47] Hartmann, V.: Optimierung und Kalibrierung des Frost-Tausalz-Prüfung von Beton. Dissertation Universität Essen (1992)
- [48] Hobbs, P.V.: Ice Physics. Oxford university press (1974)
- [49] Hoffmann, D.W.: Changes in structure and chemistry of cement mortars stressed by a sodium chloride solution, Cem. Concr. Res. Vol. 14, pp. 49-56 (1984)
- [50] Hua, C., Acker, P., Ehlacher, A.: Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste, Cem. Concr. Res., Vol. 25, Nr. 7, pp. 1457-1468 (1995)
- [51] Hummel, A.: Vom Schwinden zementgebundener Massen, seiner Messung und seiner Auswirkungen, Zement-Kalk-Gips, H. 8, S. 293-302 (1954)
- [52] Jennings, H.M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, Cem. Concr. Res. Vol. 30, pp. 101-116 (2000)
- [53] Jung, F.: Einige Versuche über Volumenänderungen des erhärteten Betons
- [54] Kaufmann, J.P.: A qualitative sequential frost deicing salt damage model based on experimental data, In Setzer, M.J., Auberg, R. Keck, H.J. (eds.): Frost resistance of concrete - From nanostructure and pore solution to macroscopic behaviour and testing. RILEM PRO 24, pp. 197-204, (2002)
- [55] Kaufmann, J.P.: Experimental identification of damage mechanisms in cementitious porous materials on phase transition of pore solution under frost deicing salt attack, These Nr. 2037, EPFL Lusanne (1999)
- [56] Knoblauch, Schneider: Bauchemie, 4. Auflage, Werner Verlag Düsseldorf, 1995
- [57] Lang, I.: Strukturänderungen und Transportvorgänge im Porensystem des Zementsteins bei Frost- und Frost-Tausalz-Angriff, Dissertation TU München (1987)
- [58] Litvan, G.G.: Frost action in cement paste. Materials and structures, pp. 293-298 (1973)
- [59] Locher, F.W.: Berechnung der Klinkerphasen, Zement-Kalk-Gips, Nr. 12, S. 573-580 (1961)
- [60] Locher, F.W.: Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau und Technik (2000)
- [61] Ludwig, H.M.: Zur Rolle von Phasenumwandlungen bei der Frost- und Frost-Tausalz-Belastung von Beton, Dissertation Universität Weimar (1996)



- [62] Lura, P.: Autogenous deformation of cement paste and high-performance concrete, 4th International Ph.D. Symposium in civil ingenireeng, pp. 499-504 (2002)
- [63] Ma, J.: Properties of ultra-high-performance concrete, 4th International Ph.D. Symposium in civil ingenireeng, pp. 1-7 (2002)
- [64] Meier, U.G.: Die Entstehung und Auswirkung der Unterkühlung von Porenwasser in Zementstein und Beton. Material und Technik, H. 3, S. 132-135 (1978)
- [65] Meier, U.G.: Über das Gefrieren von Wasser in feinporösen Feststoffen, Beton 1, S. 24-27 (1979)
- [66] Meier, U.G., Harnik, A.B.: Das Gefrieren von Wasser im Zementstein bei ver- hinderter Verdunstung, Cement and Concrete Research, Vol. 8, S. 545-552 (1978)
- [67] Narita, T., Mihashi, H., Hirai, K.: Expansion properties of concrete damages by freezing and thawing action, Durability of building materials and components: proceedings of the Sixth International Conference held in Omiya (1993)
- [68] Neck, U.: Auswirkungen der Wärmebehandlung auf Festigkeit und Dauerhaf- tigkeit von Beton, Beton 12, S. 488-493 (1988)
- [69] Nehme, S.G.: Effect of concrete porosity on durability, 4th International Ph.D. Symposium in civil ingenireeng, pp. 82-87 (2002)
- [70] Nili, M., Kamada, E., Katsura, O.: An evolution study on frost resistance of high strnght concrete, Durability of building materials and components: pro- ceedings of the Sixth International Conference held in Omiya (1993)
- [71] Penttala, V.: From freezing and thawing pore water pressures to concrete stresses, In Setzer, M.J., Auberg, R. Keck, H.J. (eds.): Frost resistance of con- crete - From nanostructure and pore solution to macroscopic behaviour and testing. RILEM PRO 24, pp. 147-160, (2002)
- [72] Powers, T.C., Brownyard, T.L.: Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. Journal of the American Concrete Institute (1948)
- [73] Powers, T.C.: A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete. J. ACI Proc., pp. 245-272 (1945)
- [74] Powers, T.C.: The air requirement of frost resistano concrete. Proc. Highway Res. Board, V. 29, pp. 184-211 (1949)
- [75] Powers, T.C., Helmuth, R.A.: Theory of volume changes in hardened Portland cement paste during freezing. Proc. Highway Res. Board, V. 32, pp. 285-297 (1953)
- [76] Powers, T.C.: The spesific surface area of hydrated cement obtained from permeability data, Materials and Structures, Vol. 12, Nr. 69, S.159-168 (1979)
- [77] Palecki, S., Setzer, M.J.: Investigation of hihg-performance concrete under frost attack – internal damage and water uptake, In Setzer, M. J., Auberg, R. Keck, H.J. (eds.): Frost resistance of concrete – From nanostructure and pore solution to macroscopic behaviour and testing. RILEM PRO 24, pp. 317-326, (2002)
- [78] Pilz/Härig/Schulz: Technologie der Baustoffe, 5. Auflage, Heidelberg 1977
- [79] Pruppacher, H.R.: Growth modes of ice crystals in supercooled water and aqueous solution. Journal of Glaciology 6, S651-661 (1967)
- [80] Reschke, T., Siebel, E., Thielen, G.: Einfluss der Granulometrie und Reaktivi- tät von Zement und Zusatzstoffen auf die Festigkeits- und Gefügeentwicklung von Mörtel und Beton (Teil 1), Beton 12, S. 719-724 (1999)

- [81] Reschke, T., Siebel, E., Thielen, G.: Einfluss der Granulometrie und Reaktivität von Zement und Zusatzstoffen auf die Festigkeits- und Gefügeentwicklung von Mörtel und Beton (Teil 2), *Beton* 1, S.47-50 (2000)
- [82] Romberg, H.: Zementsteinporen und Betoneigenschaften, *Beton-Informationen*, S. 50-55 (1978)
- [83] Romberg, H.: Zur Porosität und Porengrößenverteilung in alten Betonen, *TIZ*, H. 12, S. 811-817 (1980)
- [84] Rostasy, F.S., Wiedemann, G.: Festigkeit und Verformung von Beton bei sehr tiefer Temperatur, *Beton* 2, S. 54-59 (1980)
- [85] Schachinger, I.: Early-age cracing risk and relaxation by restrained autogenous deformation of ultra high performance concrete, 4th International Ph.D. Symposium in civil ingenireeng, pp. 203-210 (2002)
- [86] Scherer, G.W.: Freezing gels, *J. Non-Cryst. Solids* 155, pp. 1-25 (1993)
- [87] Scherer, G.W.: Crystallization in pores, *Cem. Concr. Res.*, pp. 1347-1358 (1999)
- [88] Schießl, P., Moersch, J., Vallavier, Q., Schröder, P.: Hochofenzement in Spannbeton mit sofortigem Verbund, *Beton* 9, S. 512-517 (2000)
- [89] Schreiber, A.: Phasenverhalten reiner Stoffe in mesoporösen Silika-Materialien, Dissertation TU Berlin (2002)
- [90] Schütz, M.: Einfluss der Trocknungsart bzw. Vorlagerungsfeuchte (Adsorption-Desorption) auf die Bestimmung der Porenstruktur von Zementstein mit der Quecksilberdruckporosimetrie, Diplomarbeit Universität Essen (1992)
- [91] Setzer, M.J.: Oberflächenenergie und mechanische Eigenschaften des Zementsteins. Dissertation TU München (1972)
- [92] Setzer, M.J.: Einfluss des Wassergehaltes auf die Eigenschaften des erhärteten Betons. *DafStb* 280 (1977)
- [93] Setzer, M.J.: Mechanical stability criterion, triple phase condition and pressure differences of matter condensed in porous matrix, *Journal of Colloid and Interface Science* 235, pp. 170-182 (2001)
- [94] Setzer, M.J.: Mikroeislinnenbildung und Frostscha-den (1999)
- [95] Setzer, M.J.: Development of the micro-ice-lens model, In Setzer, M.J., Auberg, R. Keck, H.J. (eds.): Frost resistance of concrete – From nanostructure and pore solution to macroscopic behaviour and testing. *RILEM PRO* 24, pp. 133-146, (2002)
- [96] Setzer, M.J.: Frostscha-den. Grundlagen und Prüfung, *Beton- und Stahlbetonbau* 97, S. 350-359 (2002)
- [97] Setzer, M.J.; Auberg, R.; Hartmann, V: Bewertung des Frost-Tausalz-Widerstandes von Transportbeton, Forschungsbericht aus dem Fachbereich Bauwesen, Universität GH Essen, 1994
- [98] Setzer, M.J., Auberg, R.: Frost-Tausalz-Widerstand von Betonpflastersteinen, Forschungsbericht aus dem Bereich Bauwesen 56, Universität Essen (1994)
- [99] Setzer, M.J., Liebrecht, A.: Frost dilatation and pore system of hardened cement paste under different storage conditions. In Setzer, M.J., Auberg, R. Keck, H.J. (eds.): Frost resistance of concrete - From nanostructure and pore solution to macroscopic behaviour and testing. *RILEM PRO* 24, pp. 169-178, (2002)
- [100] Setzer, M.J., Fagerlund, G., Janssen, D.J.: CDF-Test-Prüfverfahren des Frost-Tau-Widerstands von Beton-Prüfung mit Taumittel-Lösung (CDF) *RILEM Recommendation*. *Betonwerk+Fertigteiletechnik*, Heft 4, S. 100-106 (1997)
- [101] Setzer, M.J.: Modeling and testing the freeze-thaw attack by micro-ice-lens model and CDF/CIF-test, *RILEM Chicago* (2004)

- [102] Spanka, G.: Umweltverträglichkeit von zementgebundenen Baustoffen, Beiträge zum 41. Forschungskolloquium des DafStb (2002)
- [103] Stanley, H.E., Buldyrev, S.V., Mishima, O., Sadr-Lahijany, M.R., Scala, A., Starr, F.W.: Unsolved mysteries of water in its liquid and glassy phases, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 1551-8 (2000)
- [104] Stark, J.; Wicht, B.: Zement und Kalk, Birkhäuser Verlag (2000)
- [105] Stark, J., Ludwig, H.M., Müller, A.: Umwandlung von Hydratphasen bei tiefen Temperaturen, *Zement-Kalk-Gips*, Nr. 2, S. 90-94 (1993)
- [106] Stark, J., Möser, B., Eckart, A.: Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 1, *ZKG International*, Nr. 1, S. 52-60 (2001)
- [107] Stark, J., Möser, B., Eckart, A.: Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 2, *ZKG International*, Nr. 2, S. 114-119 (2001)
- [108] Stark, J., Möser, B.: Nano and microstructure of portland cement paste, In Setzer, M.J., Auberg, R., Keck, H.J. (eds.): *Frost resistance of concrete - From nanostructure and pore solution to macroscopic behaviour and testing*. RILEM PRO 24, pp. 15-28, (2002)
- [109] Sylla, H.M., Sybertz, F.: Bestimmung des Hüttensandanteils von Portlandhütten- und Hochofenzementen, *ZKG International*, Nr. 2, S. 108-112 (1996)
- [110] Stockhausen, N.: Die Dilatation hochporöser Festkörper bei Wasseraufnahme und Eisbildung, Dissertation TU München (1980)
- [111] Stockhausen, N., Dorner, H., Zech, B., Setzer, M.J.: Untersuchung von Gefriervorgängen in Zementstein mit Hilfe der DTA, *Cem. Concr. Res.* Vol. 9, pp. 783-794 (1979)
- [112] Stockhausen, N., Setzer, M.J.: Anomalien der thermischen Ausdehnung und Gefriervorgänge im Zementstein, *TIZ*, H. 2, S. 83-88 (1980)
- [113] Sugawara, T., Saeki, N., Shoya, M., Tsukinaga, Y.: Frost resistance of concretes with permeable sheets and surface coating, *Durability of building materials and components: proceedings of the Sixth International Conference held in Omiya* (1993)
- [114] Tazawa Ei-ichi (ed.): *Autogenous Shrinkage of Concrete*, Proceedings of the International Workshop organized by JCI; (1998)
- [115] Taylor, H.F.W.: *Cement Chemistry*. Academic Press (1990) p. 246 ff
- [116] Volkwein, A.: Untersuchungen über das Eindringen von Wasser und Chlorid in Beton. *Beton- und Stahlbetonbau* 88, H. 8, S. 223-226 (1993)
- [117] Volkwein, A.: Untersuchungen über das Eindringen von Wasser und Chlorid in Beton. Dissertation TU München (1991)
- [118] Wassing, W.: Einfluss von Feinststoffen aus Betonbruch auf den Hydratationsfortschritt, *Zwischenbericht Nr. 4*, VDZ (1998)
- [119] Whalley, E.: Structural problems of ice, *Physics of ice* 19
- [120] Wittmann, F. H.: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons, *DafStb-Heft 290*, Berlin 1977
- [121] Xu, X.: Tieftemperaturverhalten der Porenlösungen in hochporösen Werkstoffen, Dissertation Universität Essen (1995)
- [122] Ye, G., Breugel, K.: The effects of cement particle size distribution and water/cement ratio on the microstructural properties of simulated cement paste, *4th International Ph.D. Symposium in civil engineering*, pp. 453-458 (2002)
- [123] Zech, B.: Zum Gefrierverhalten des Wassers im Beton. Dissertation TU München (1980)
- [124] Zech, B., Setzer M. J.: The dynamic elastic modulus of hardened cement paste. Part I: A new statistical model – water and ice filled pores, *Materials and Structures*, Nr. 21, pp. 323-328 (1988)

- 
- [125] Zech, B., Setzer M. J.: The dynamic modulus of hardened cement paste. Part 2: Ice formation, drying and pore size distribution, *Materials and Structures*, Nr. 22, pp. 125-1328 (1989)
- [126] Zement-Taschenbuch, Verein Deutscher Zementwerke, Bau-Verlag GmbH, Wiesbaden/Berlin, 1977



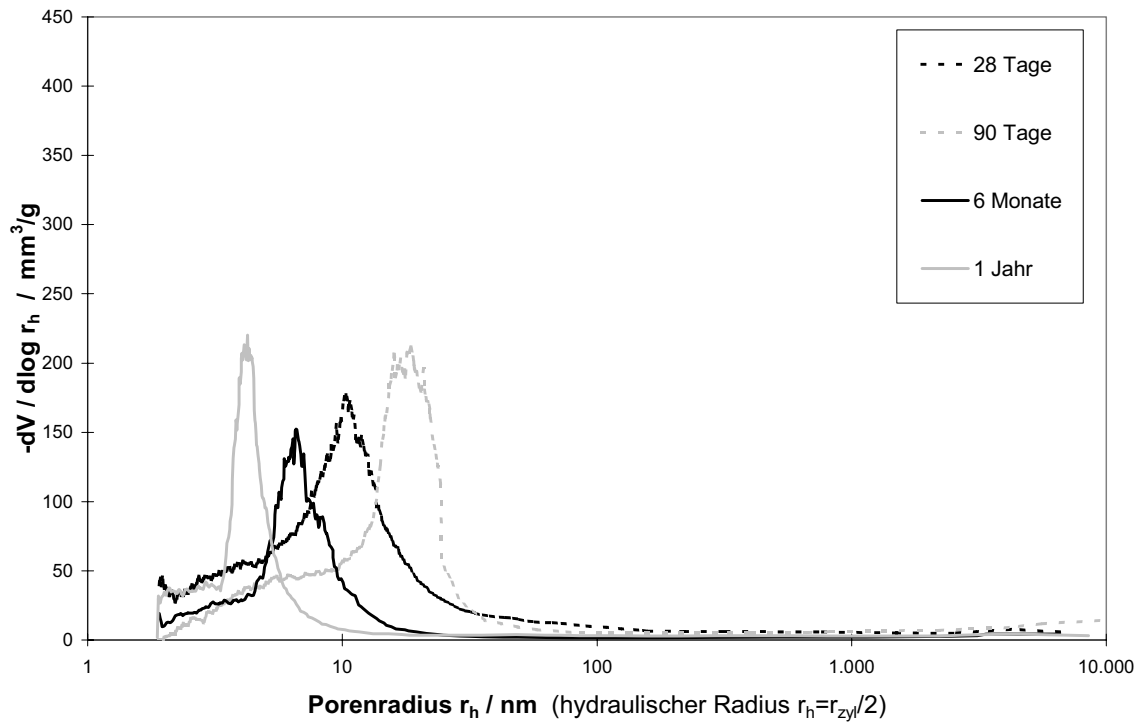


Abbildung 1: Porenradialverteilung von wassergelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

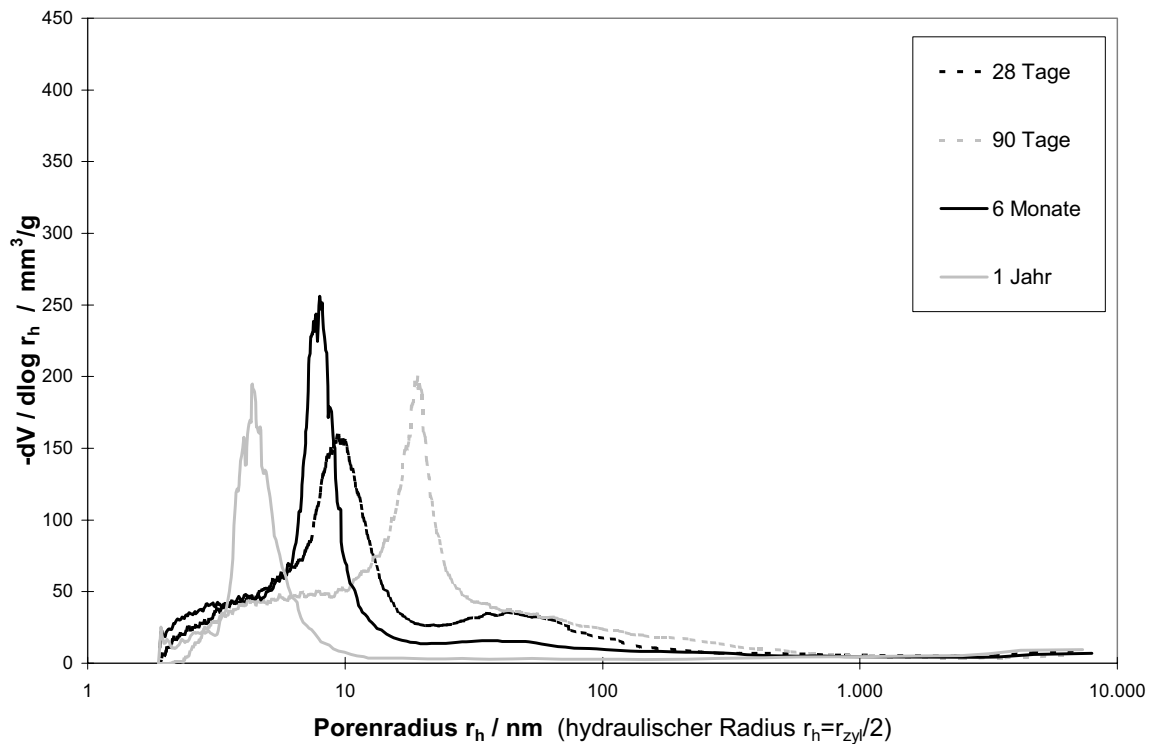


Abbildung 2: Porenradialverteilung von versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

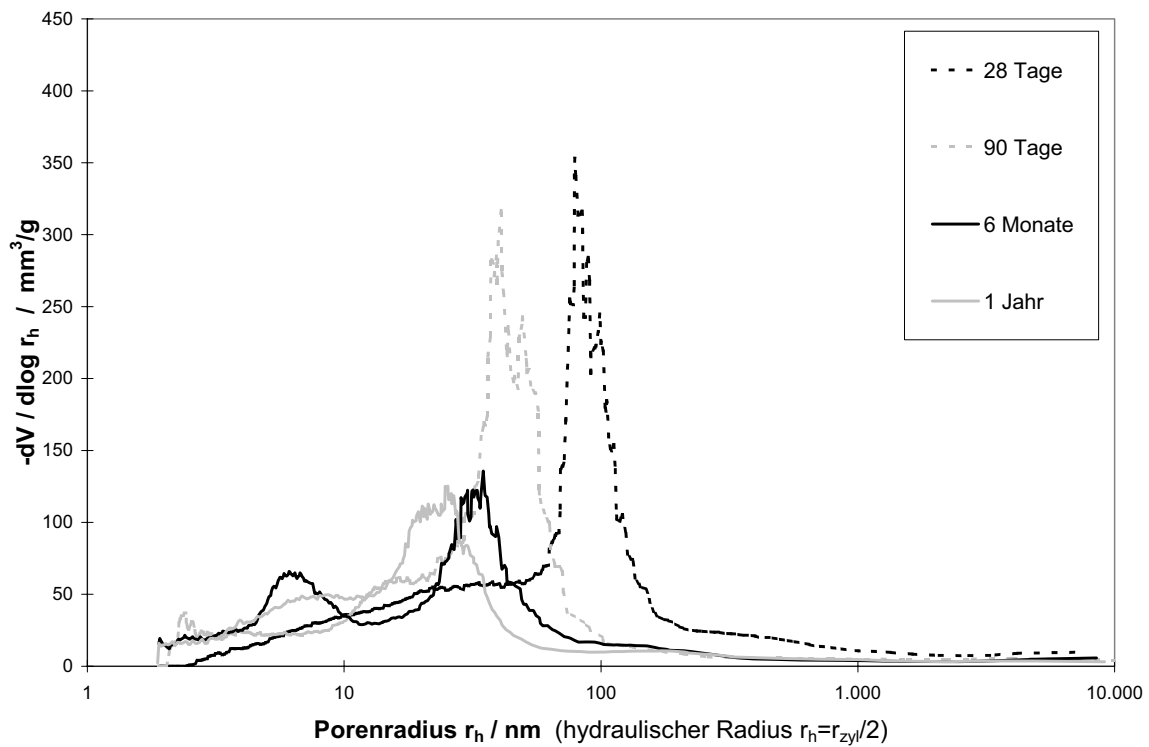


Abbildung 3: Porenradienverteilung von unter 91 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R  $w/z = 0,4$  nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

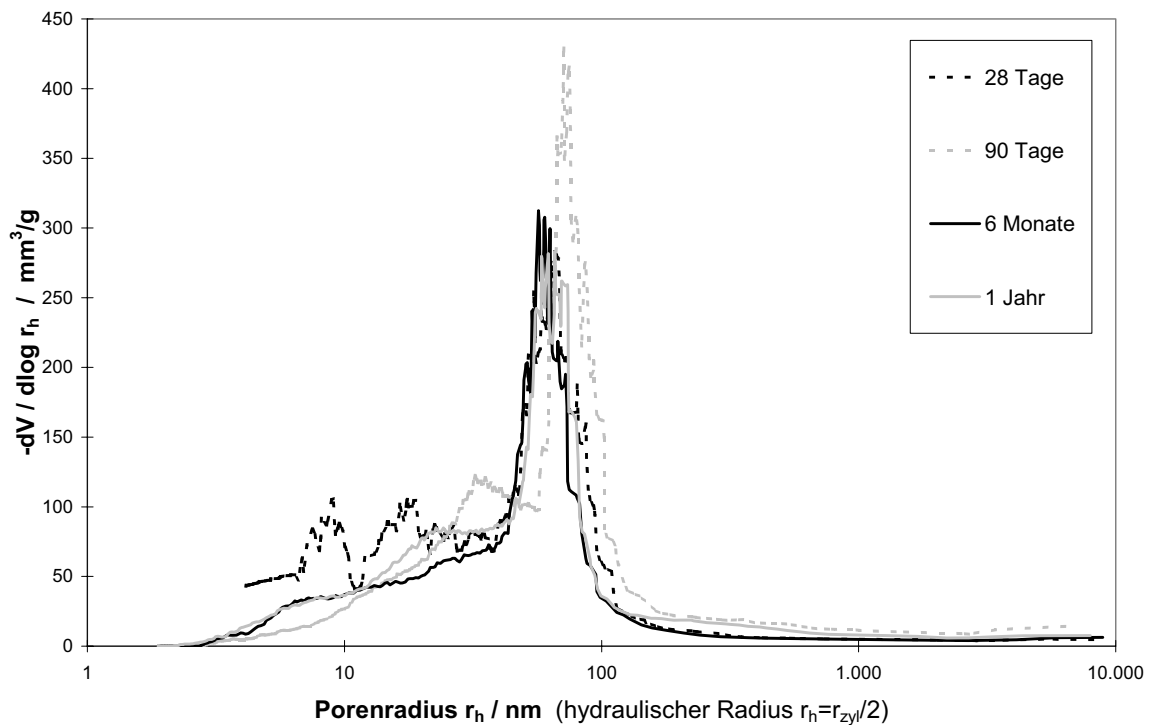
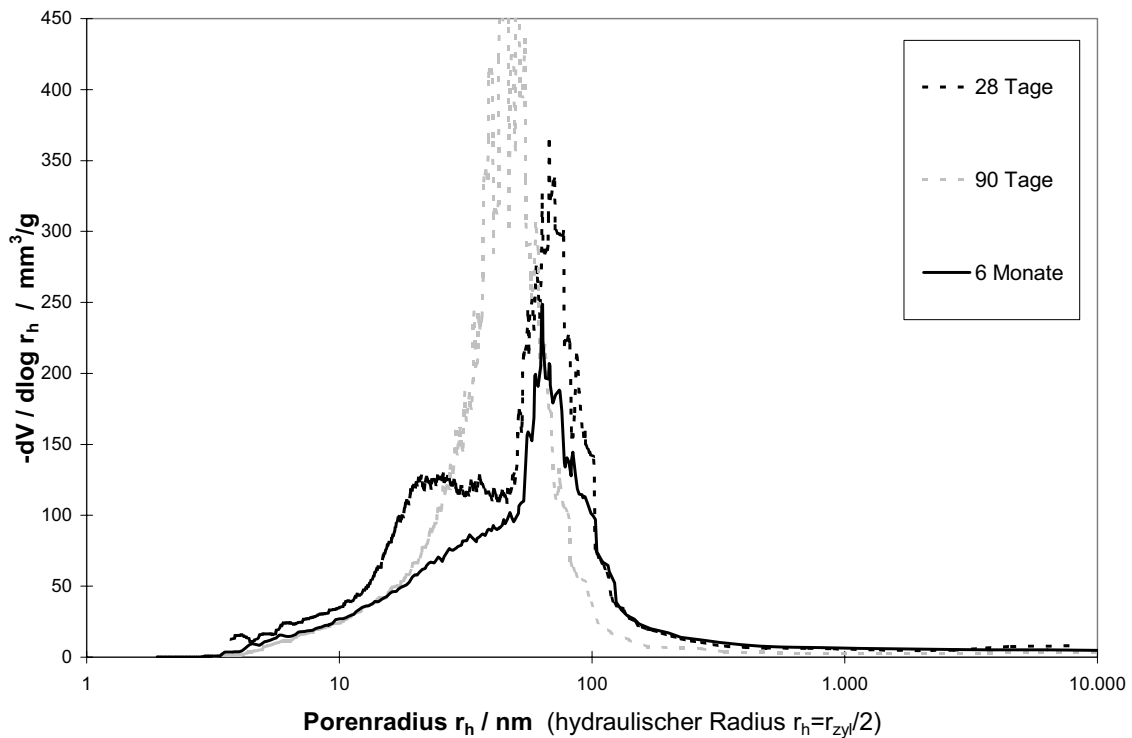
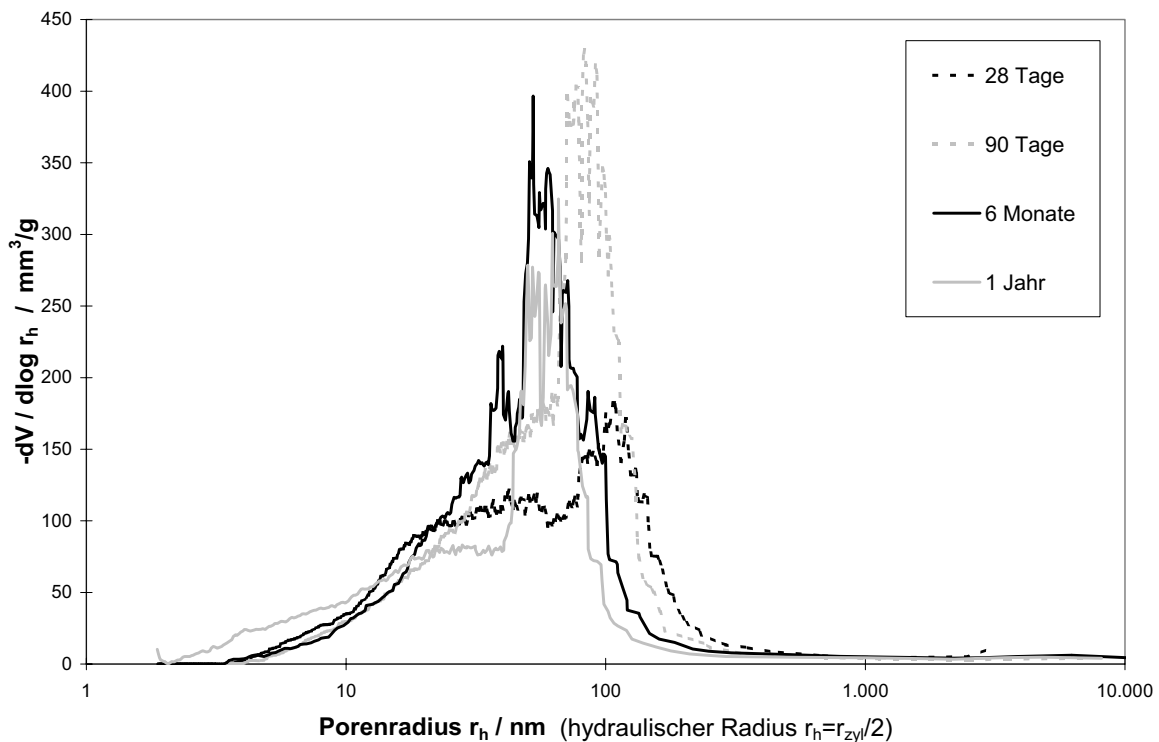


Abbildung 4: Porenradienverteilung von unter 85 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R  $w/z = 0,4$  nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr



**Abbildung 5:** Porenradienverteilung von unter 75 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R  $w/z = 0,4$  nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten.



**Abbildung 6:** Porenradienverteilung von unter 65 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R  $w/z = 0,4$  nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr



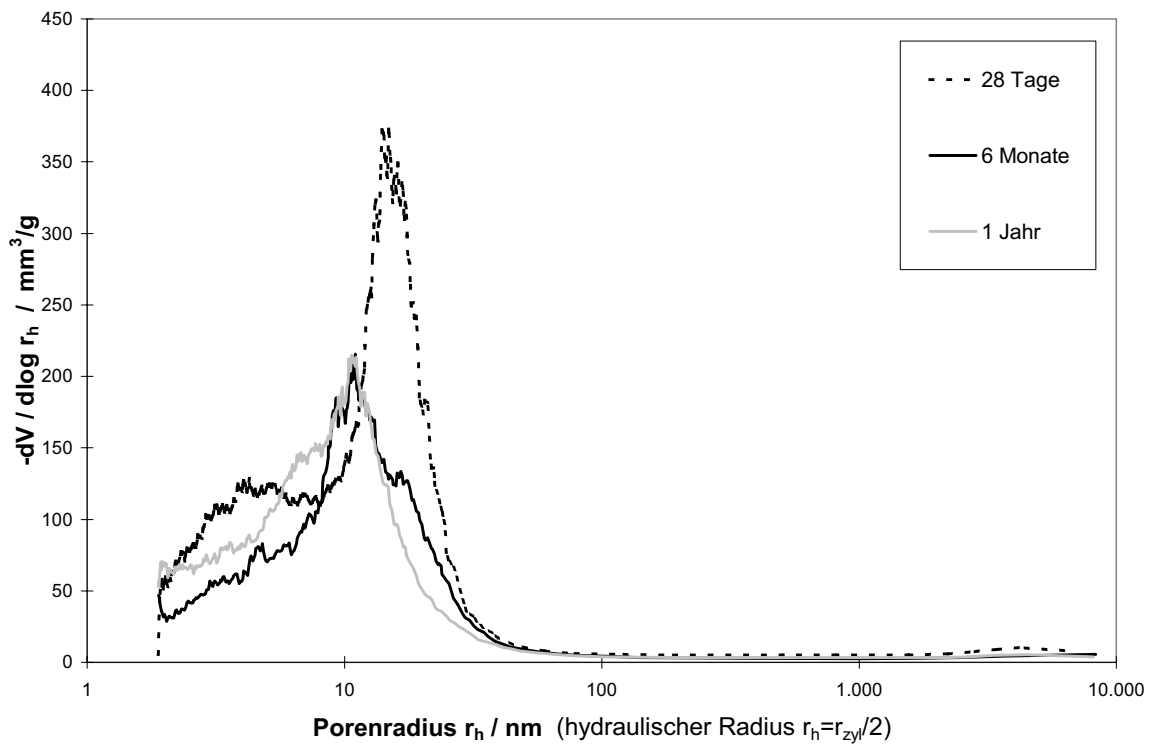


Abbildung 7: Porenradienverteilung von wassergelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

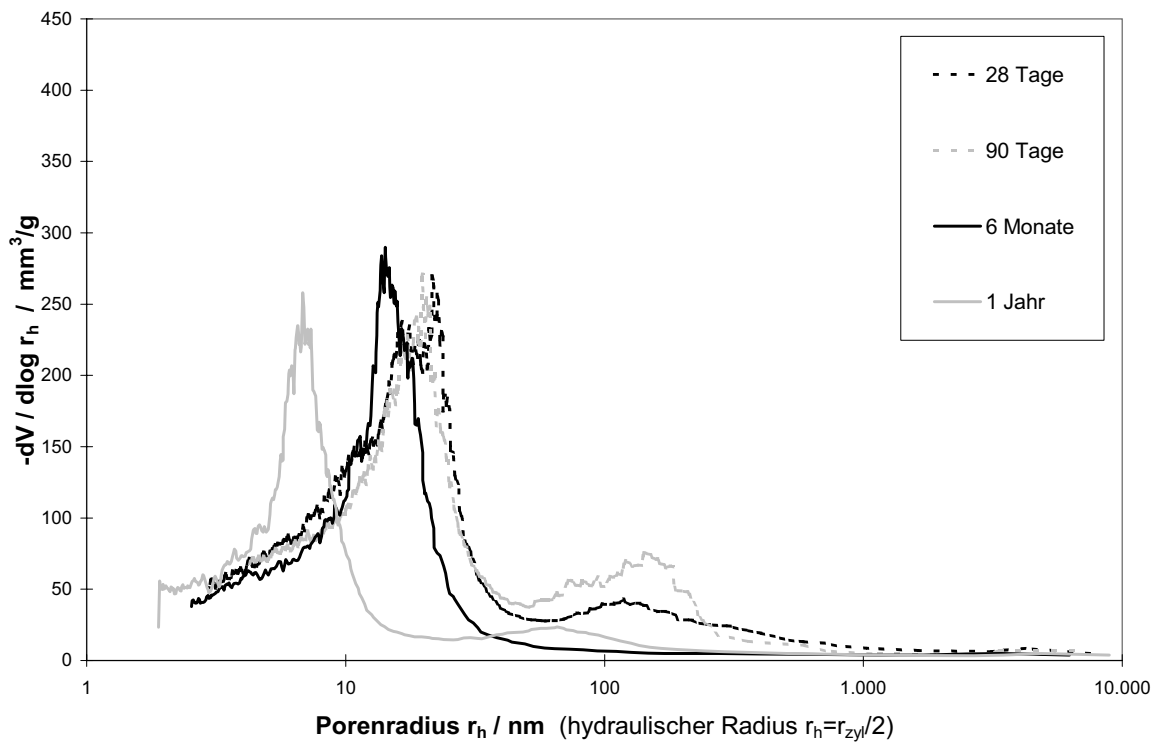
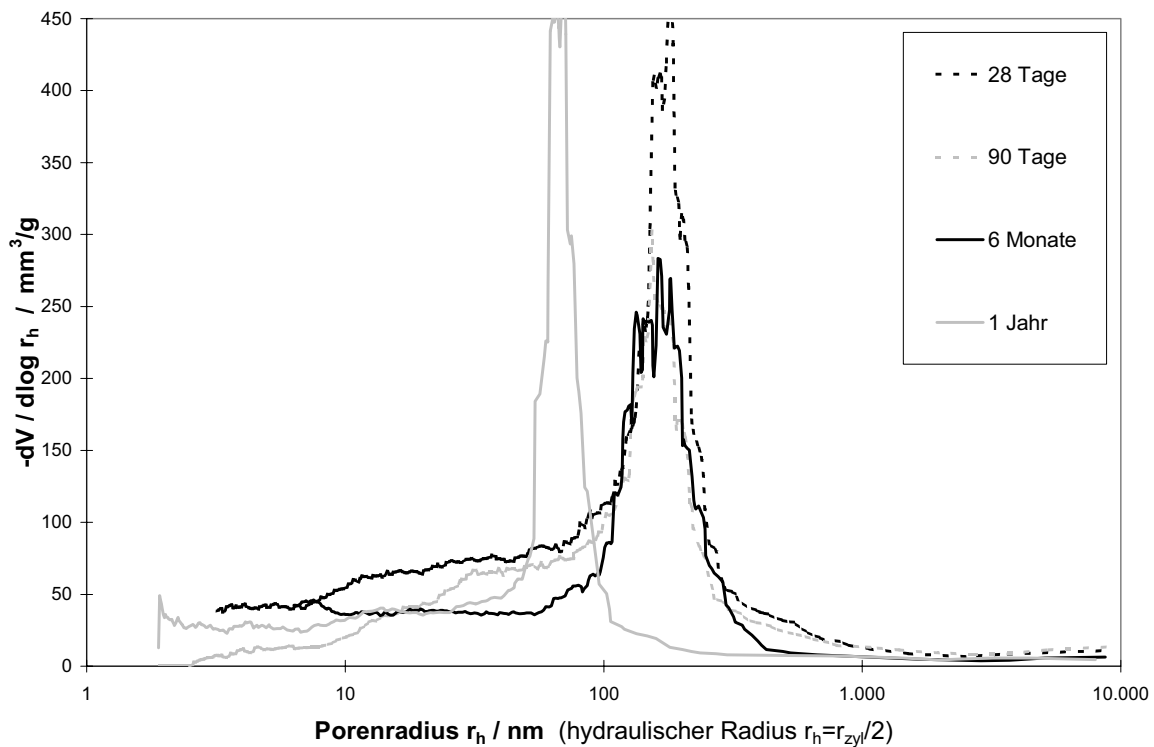
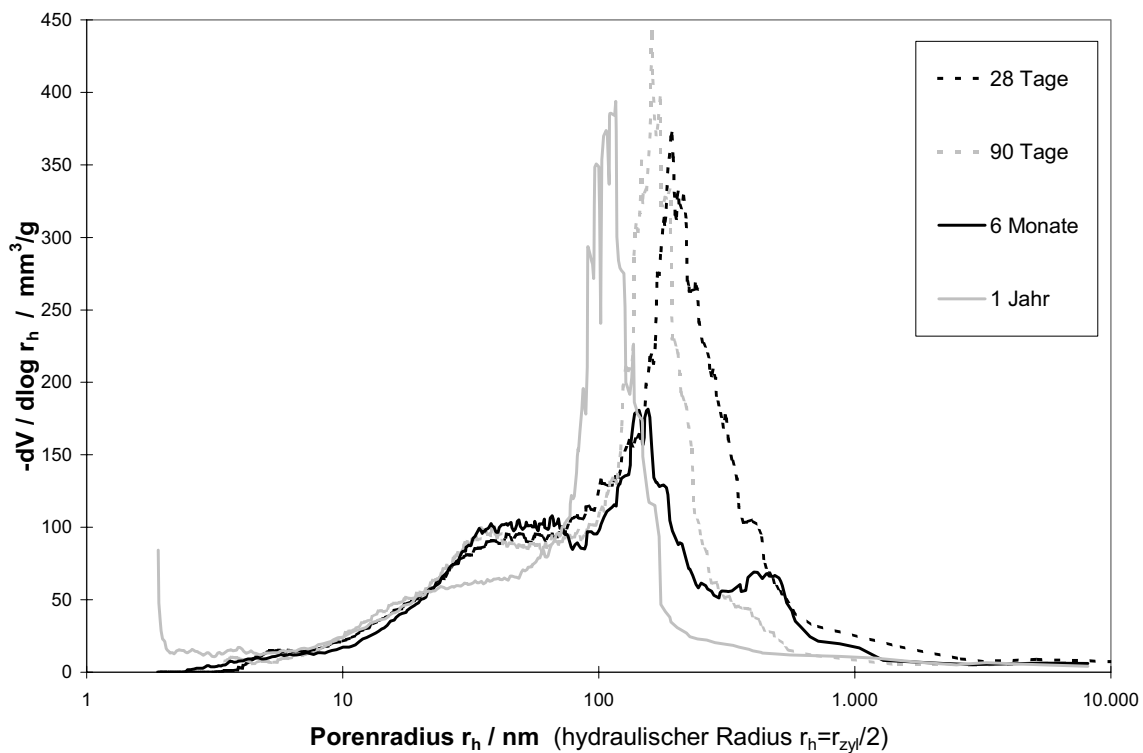


Abbildung 8: Porenradienverteilung von versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr



**Abbildung 9:** Porenradienverteilung von unter 91 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R  $w/z = 0,6$  nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr



**Abbildung 10:** Porenradienverteilung von unter 85 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R  $w/z = 0,6$  nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

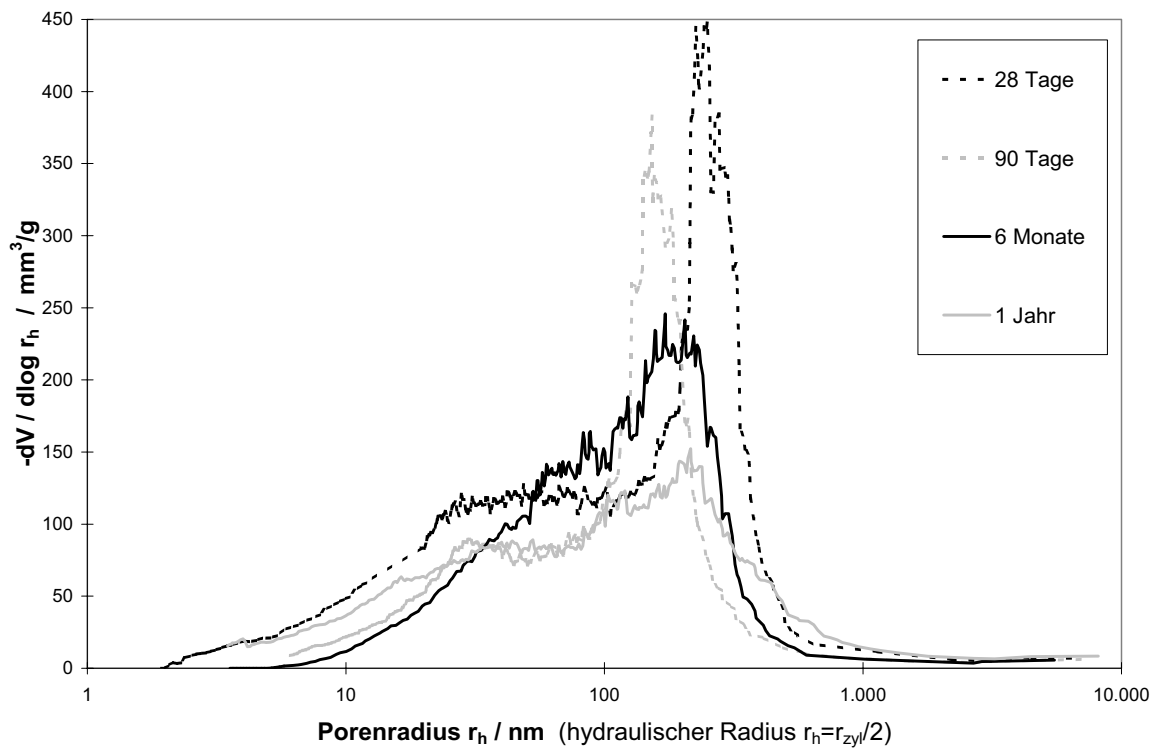


Abbildung 11: Porenradienverteilung von unter 75 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

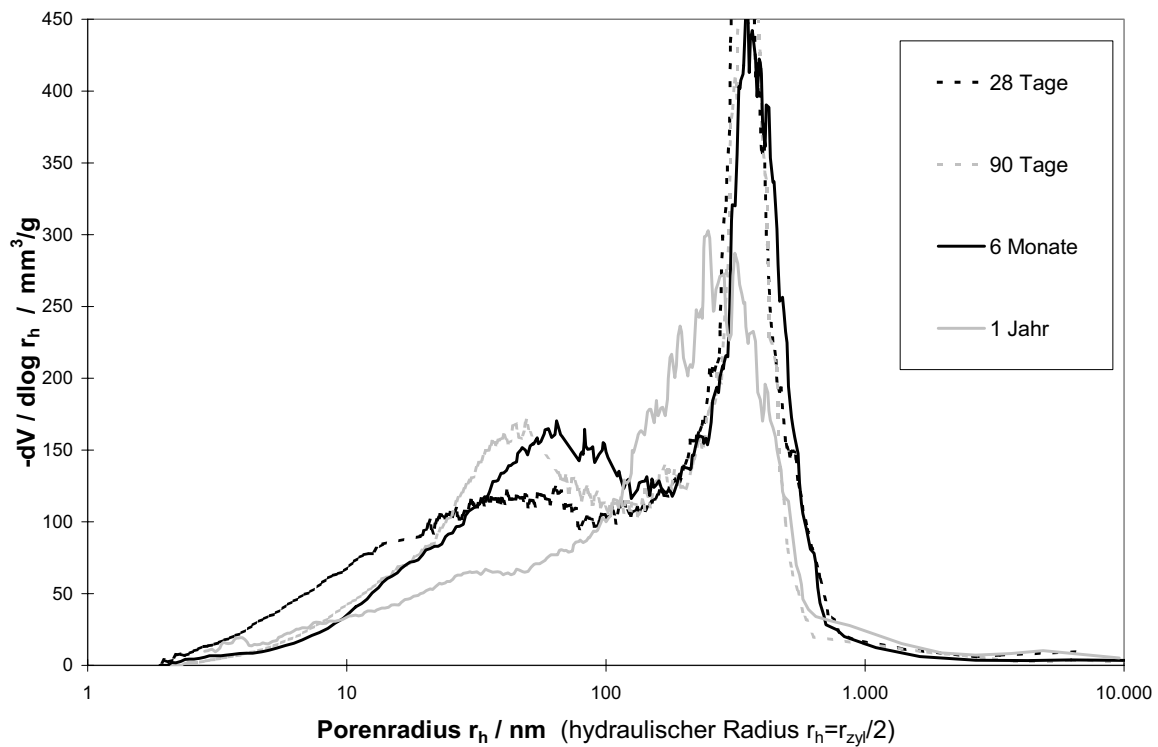


Abbildung 12: Porenradienverteilung von unter 65 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

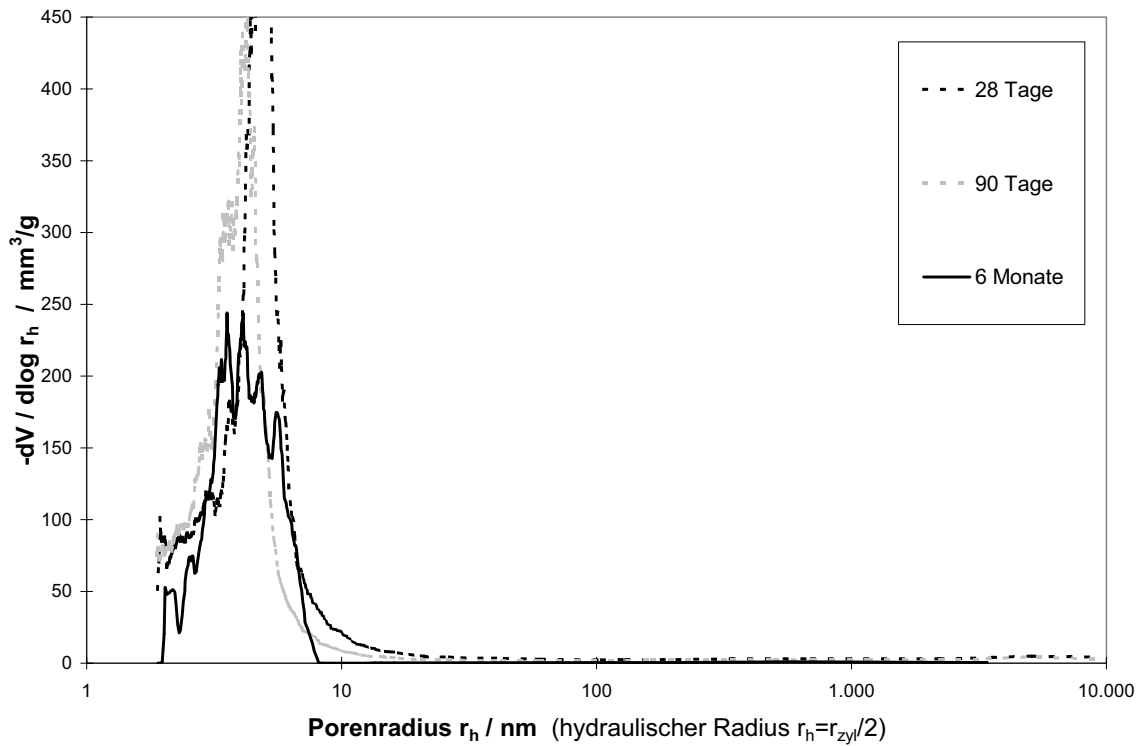


Abbildung 13: Porenradienverteilung von wassergelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen und 6 Monaten.

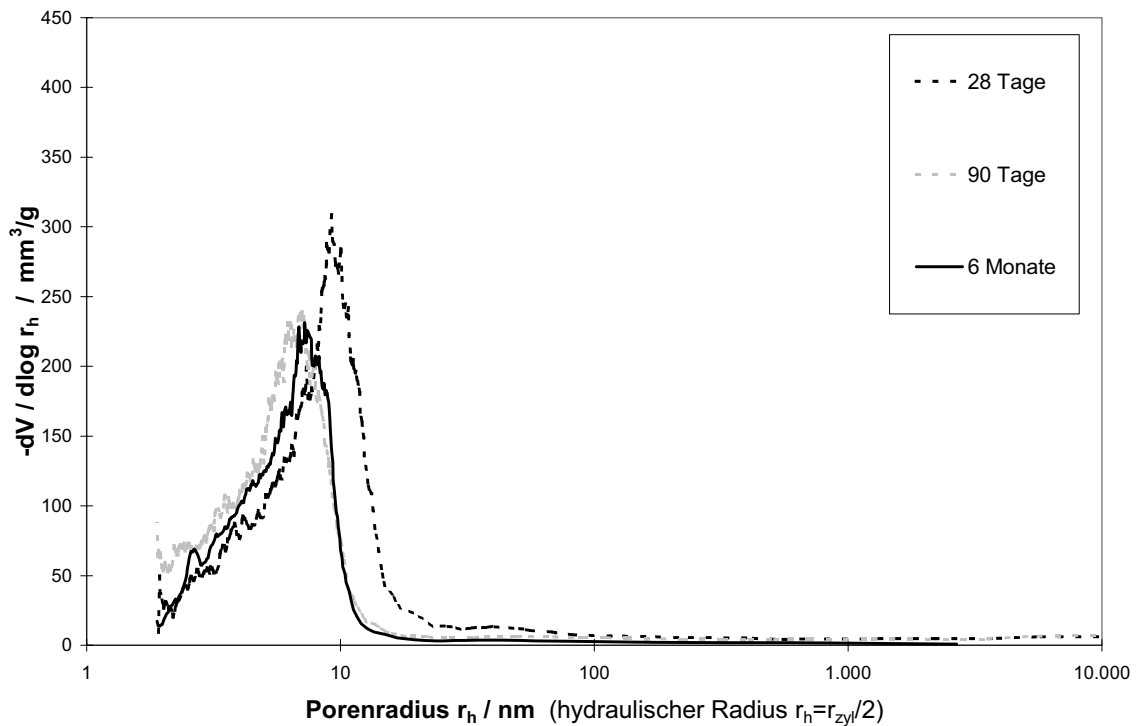


Abbildung 14: Porenradienverteilung von versiegelten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen und 6 Monaten.

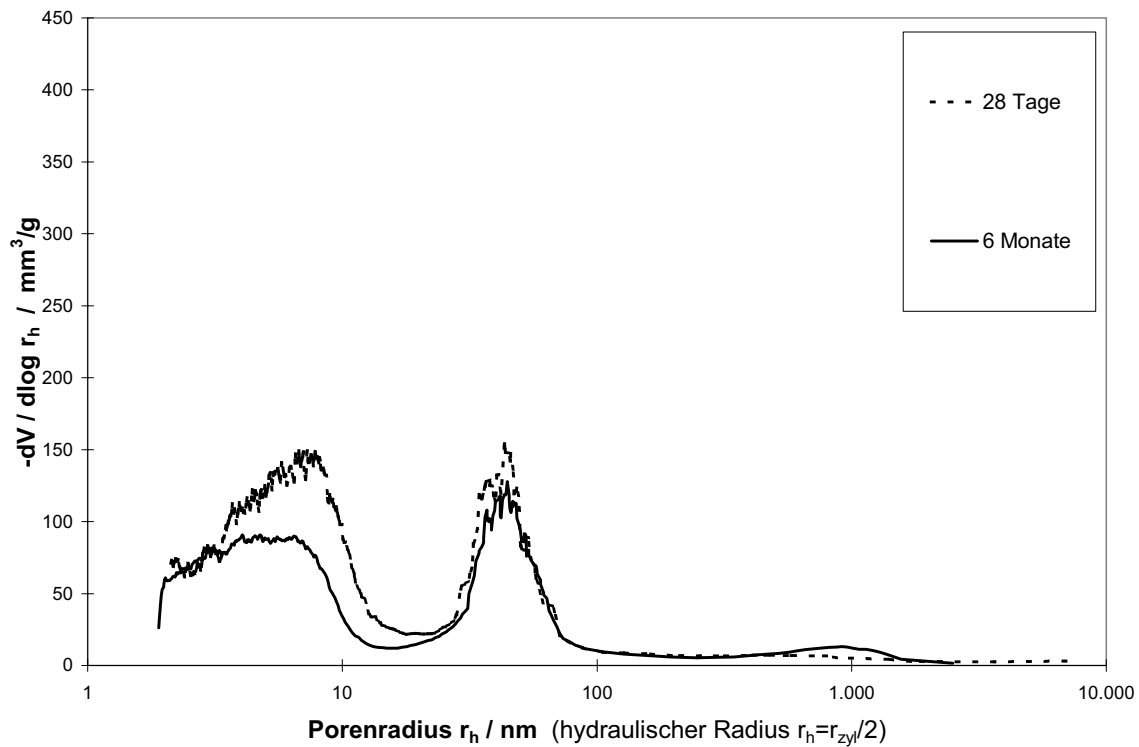


Abbildung 15: Porenradienverteilung von unter 91 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen und 6 Monaten.

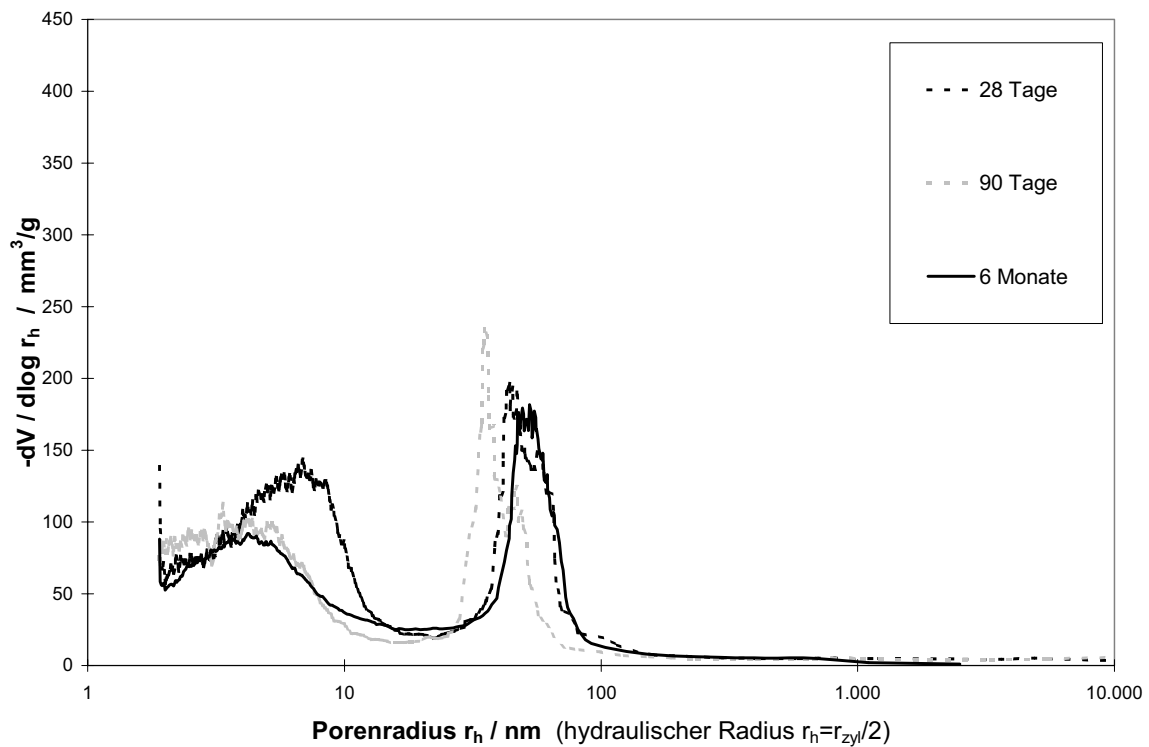
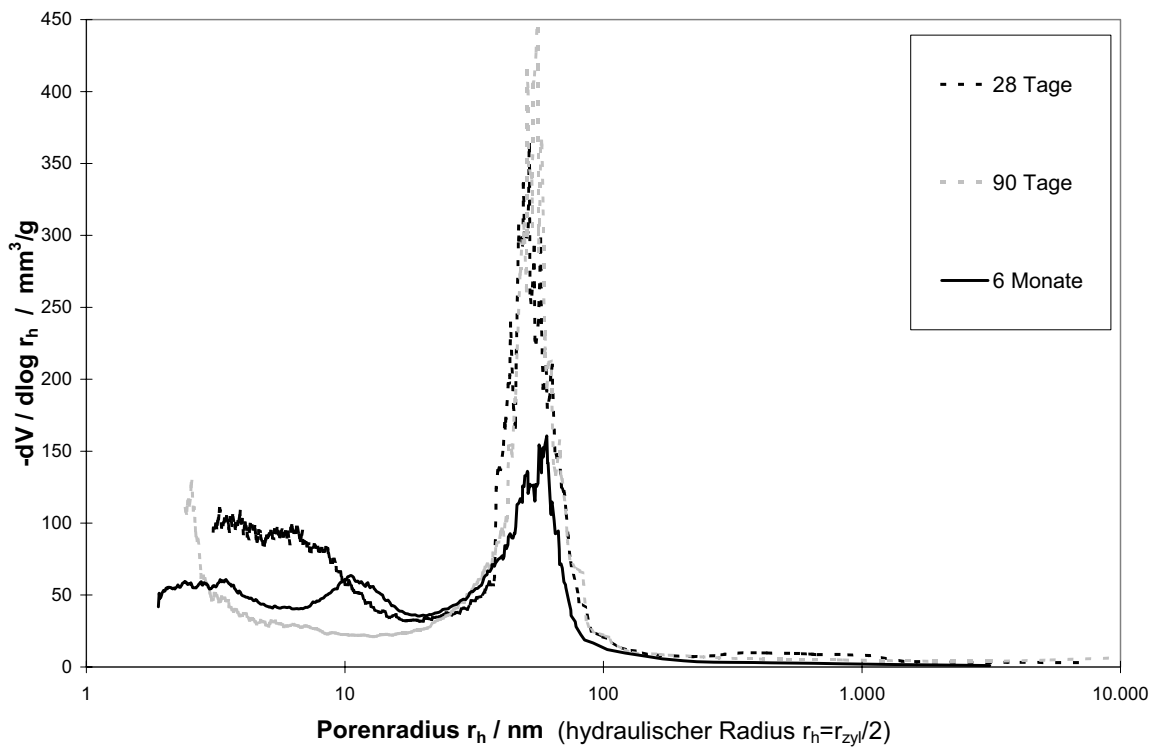
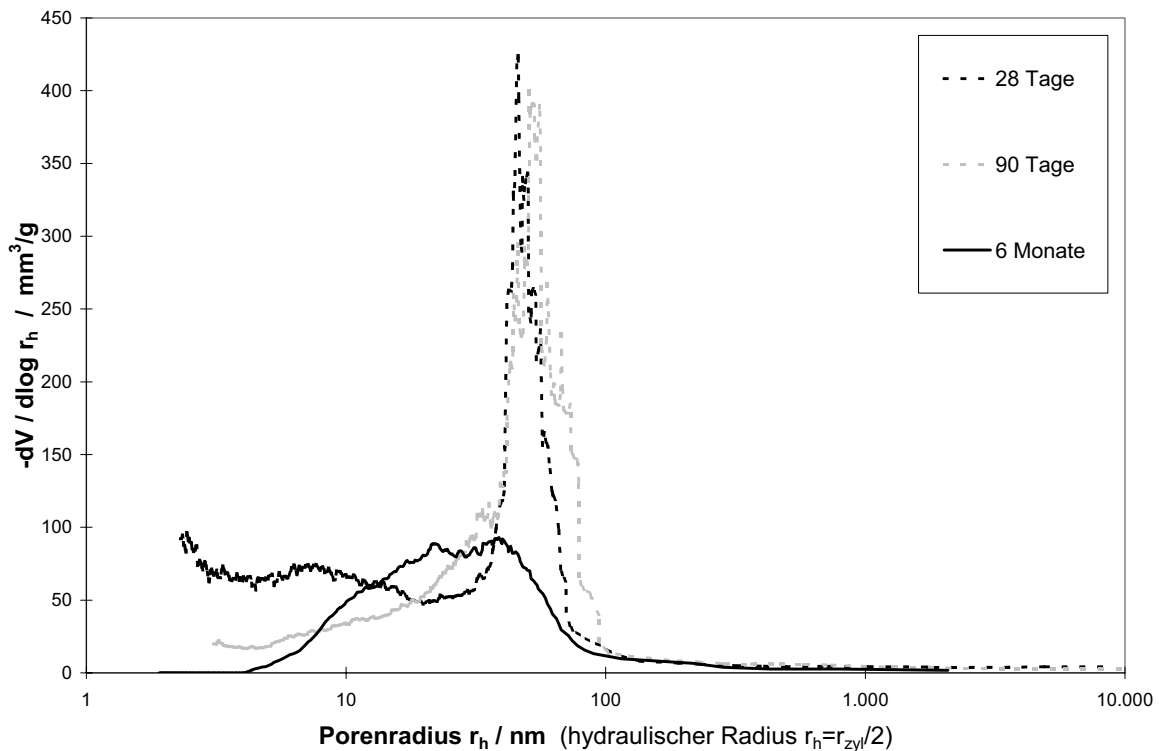


Abbildung 16: Porenradienverteilung von unter 85 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen und 6 Monaten.



**Abbildung 17: Porenradienverteilung von unter 75 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen und 6 Monaten.**



**Abbildung 18: Porenradienverteilung von unter 65 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen und 6 Monaten.**

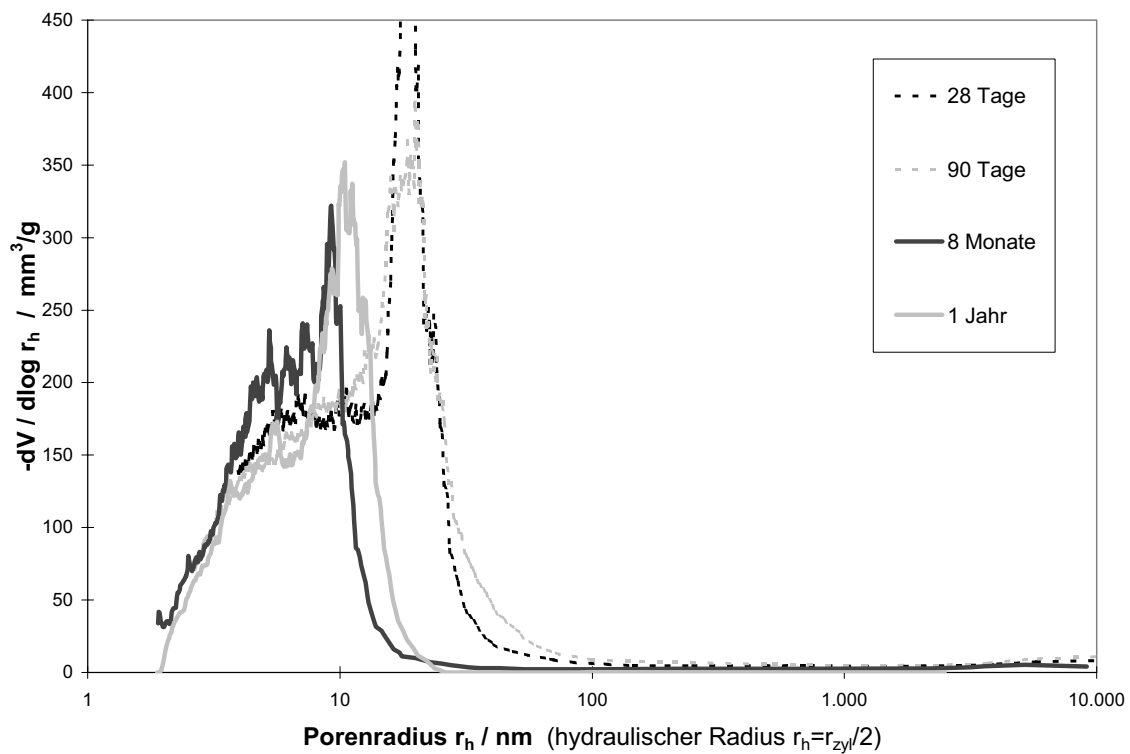


Abbildung 19: Porenradienverteilung von wassergelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

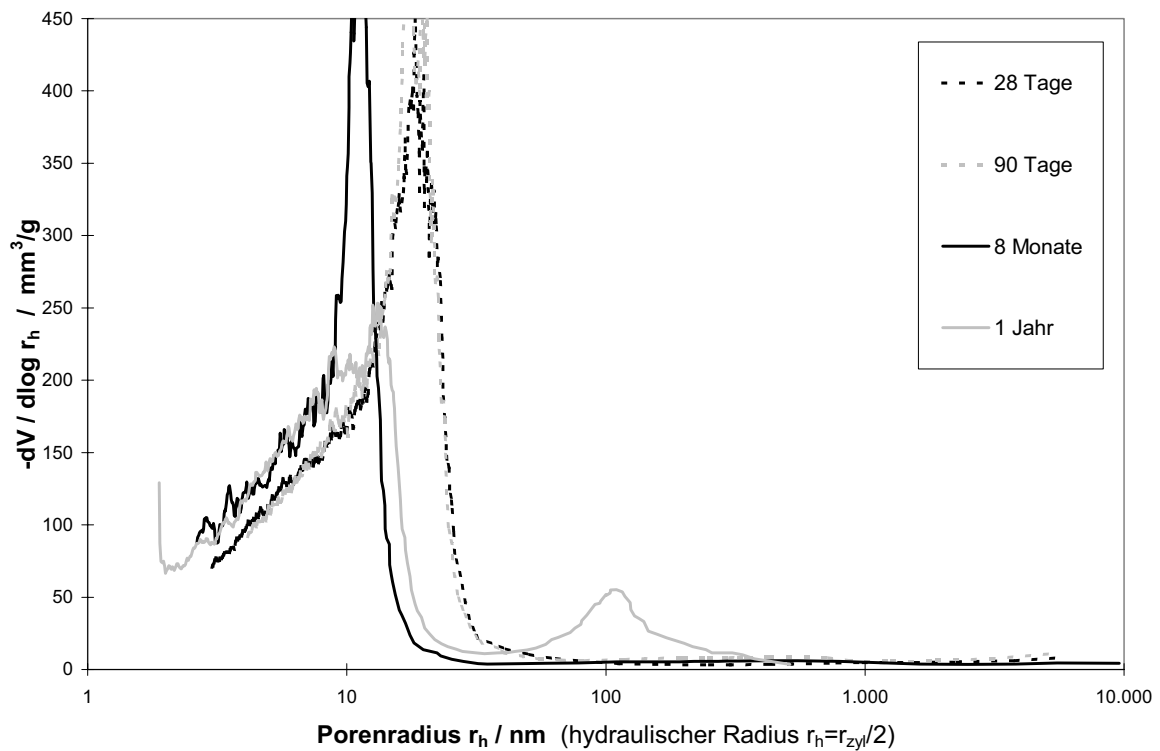
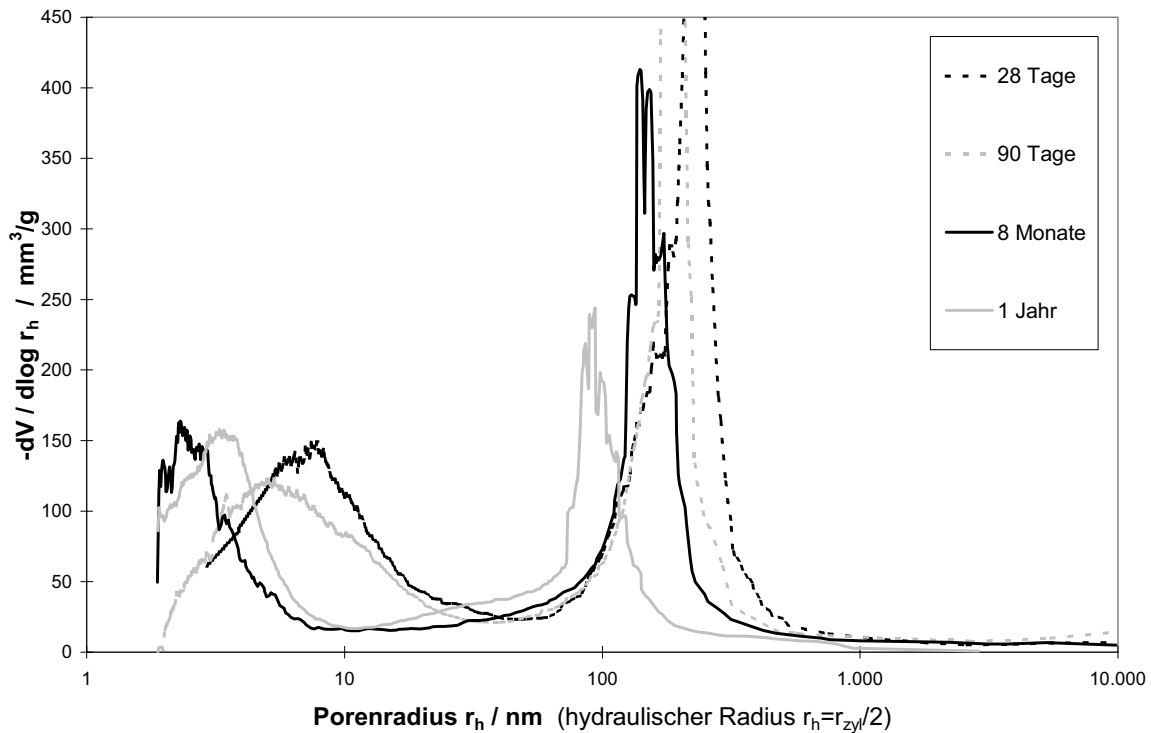
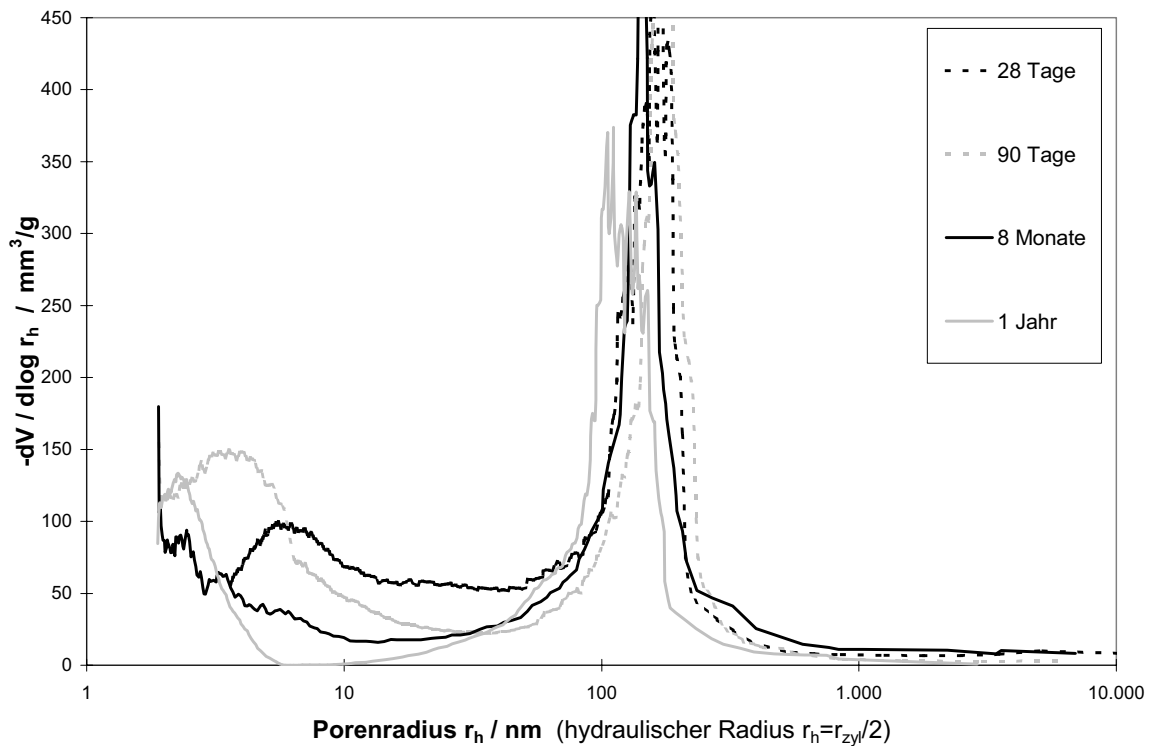


Abbildung 20: Porenradienverteilung von versiegelten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr



**Abbildung 21: Porenradienverteilung von unter 91 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr.**



**Abbildung 22: Porenradienverteilung von unter 85 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr.**



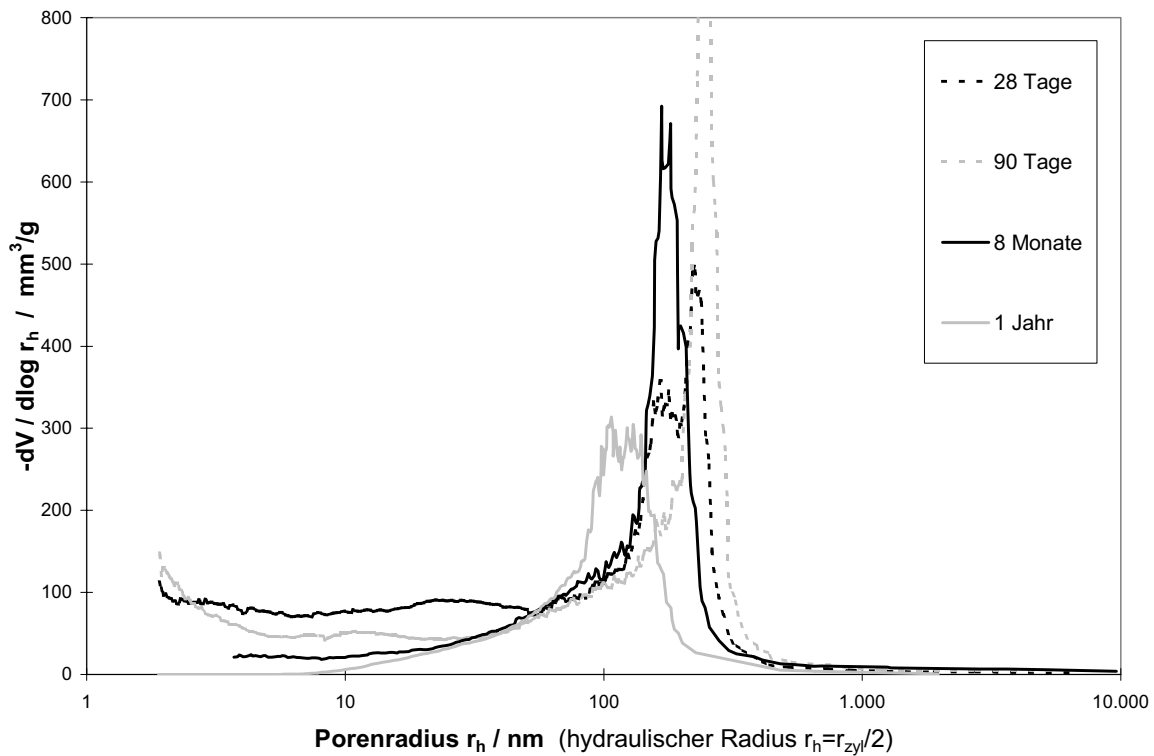


Abbildung 23: Porenradienverteilung von unter 75 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr.

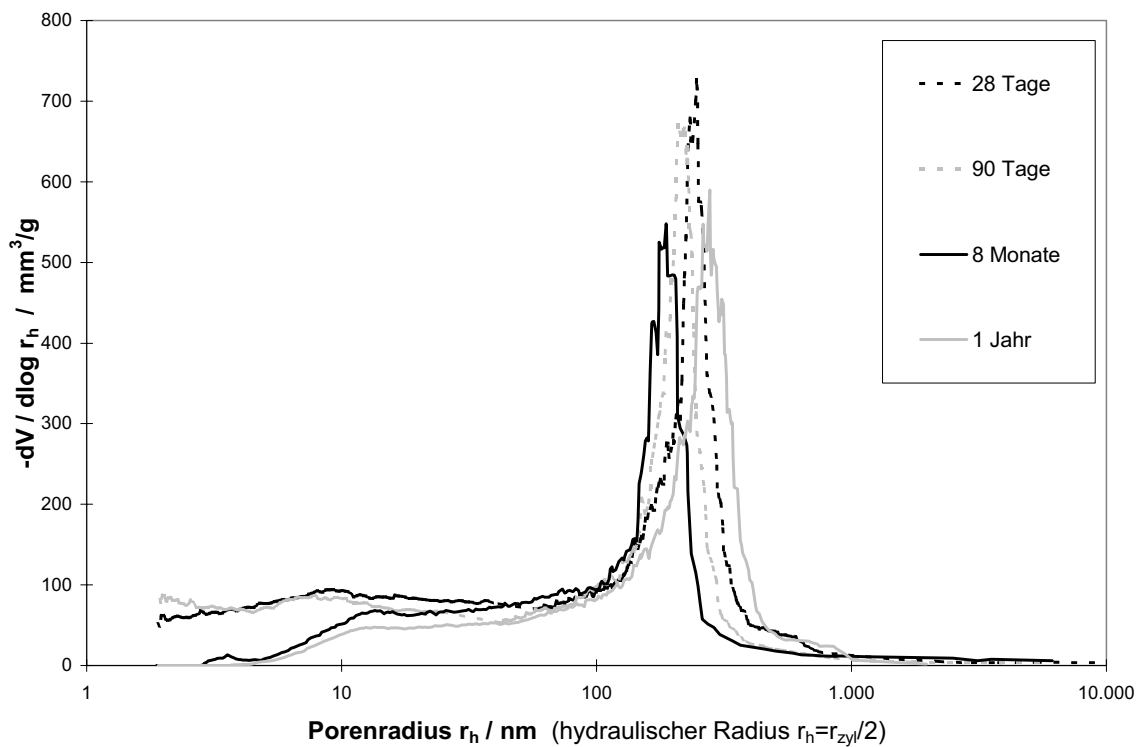


Abbildung 24: Porenradienverteilung von unter 65 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr.

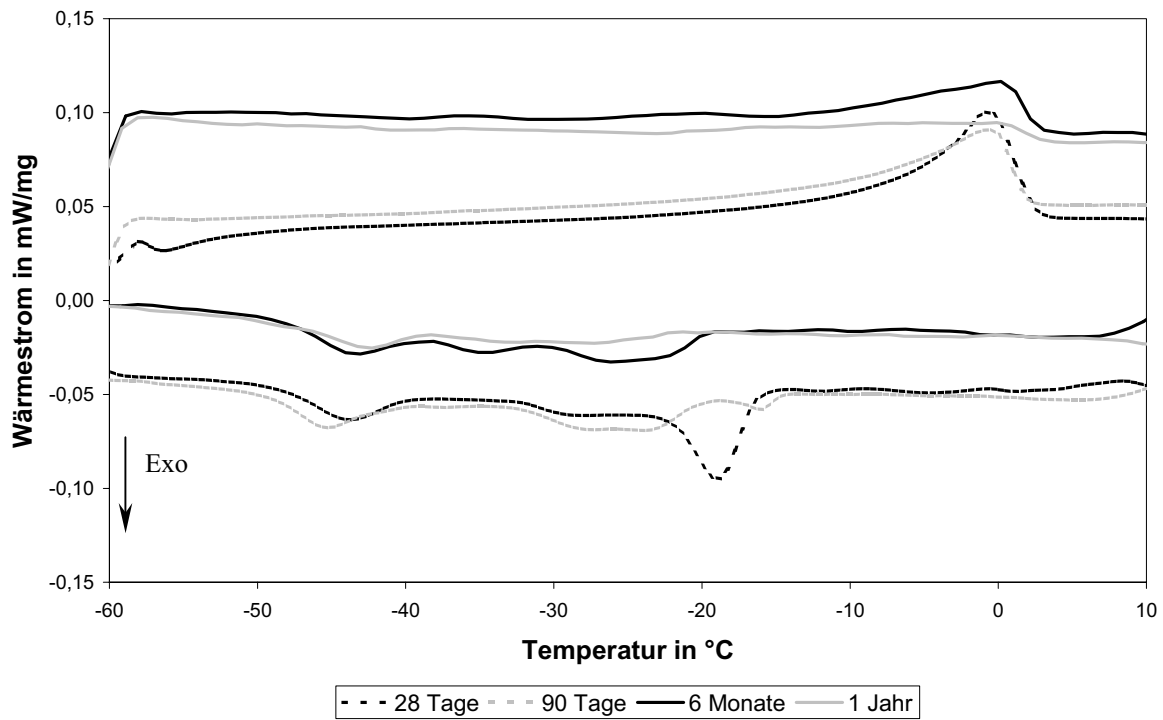


Abbildung 25: DSC-Messungen von wassergelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

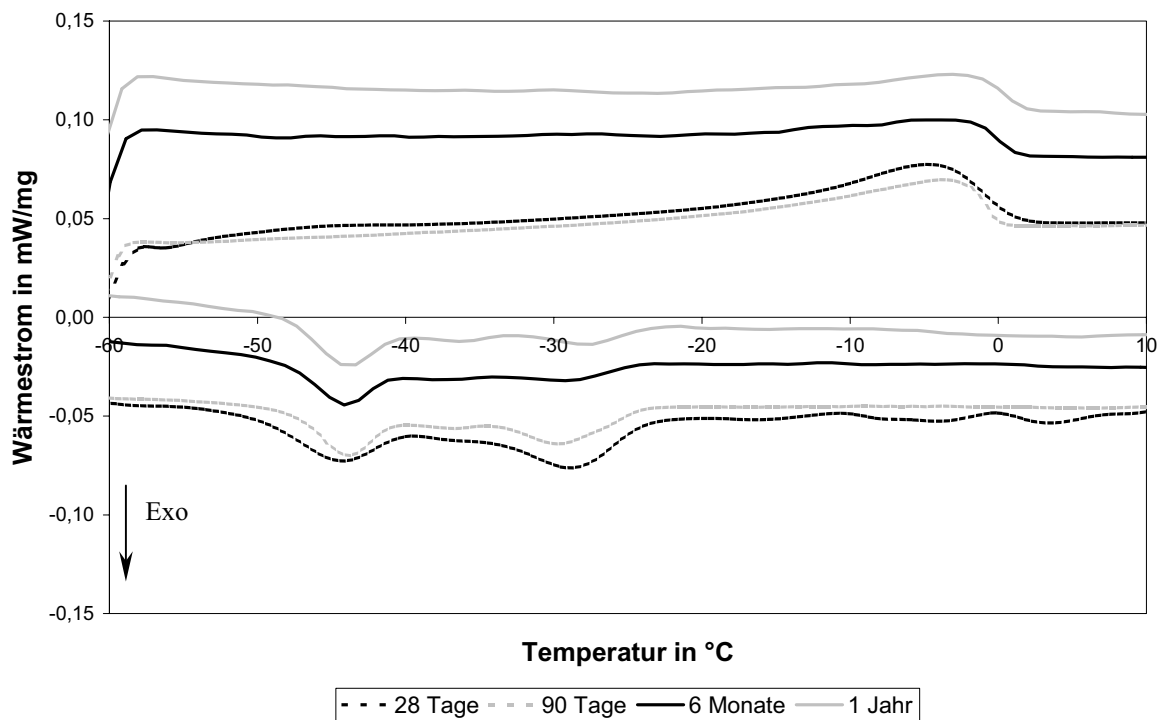


Abbildung 26: DSC-Messungen von versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

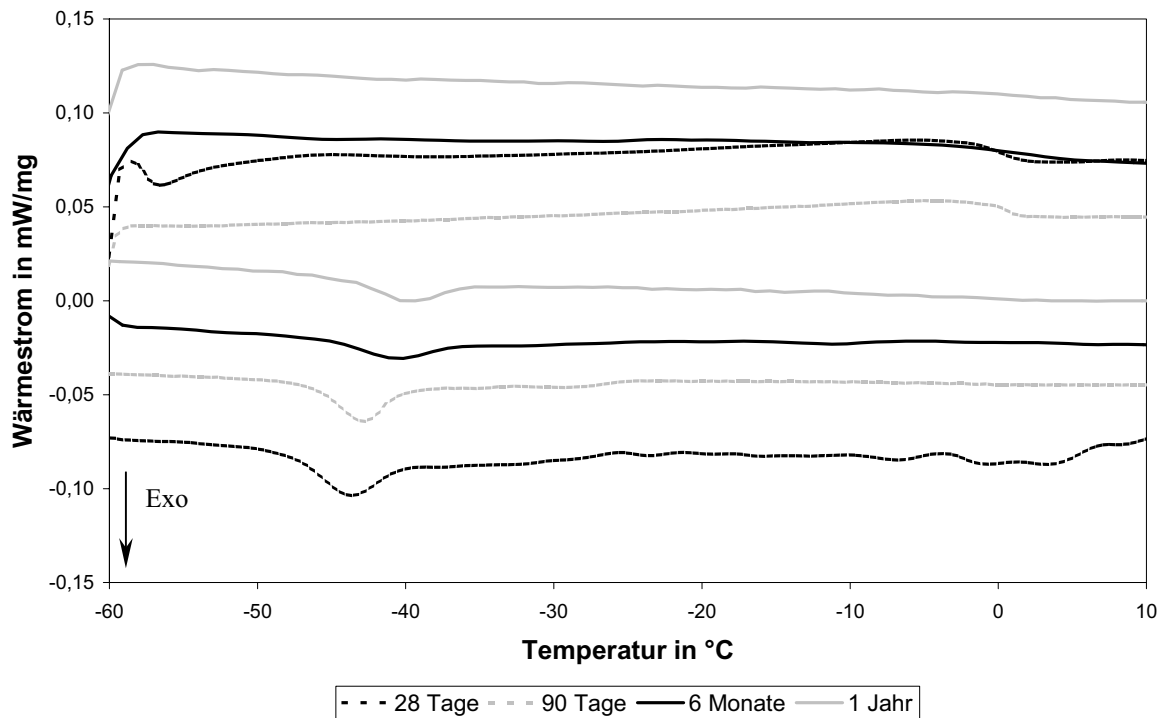


Abbildung 27: DSC-Messungen von unter 91 % r. F. Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

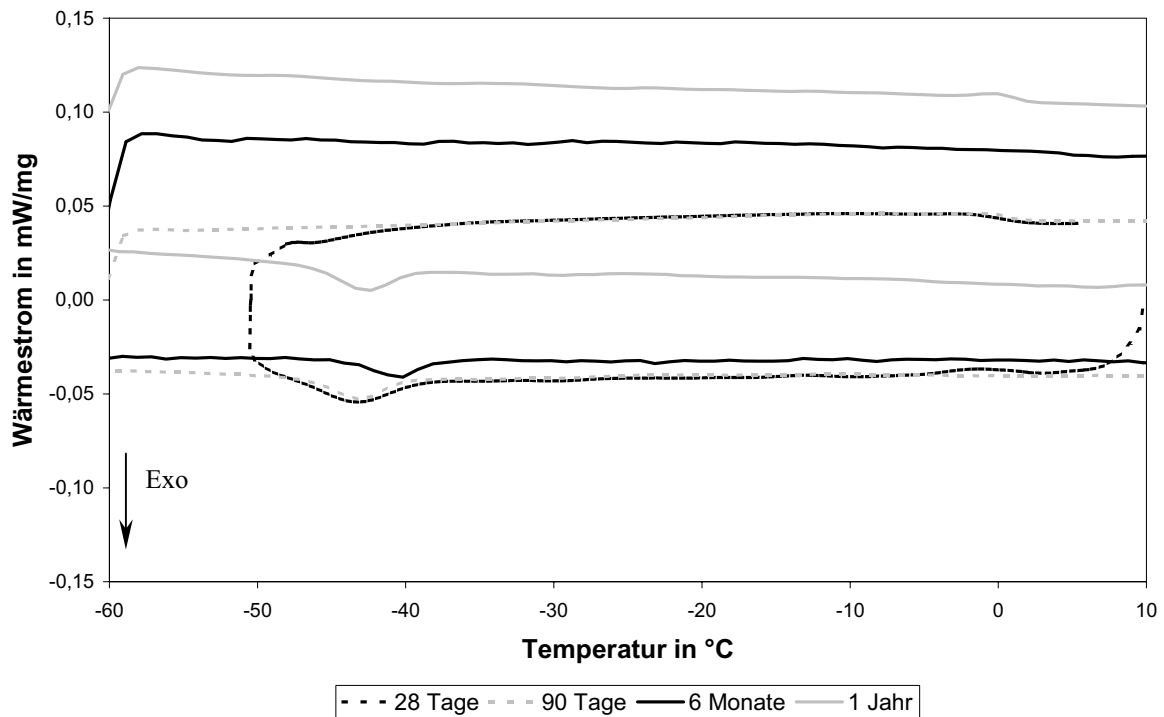


Abbildung 28: DSC-Messungen von unter 85 % r. F. Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

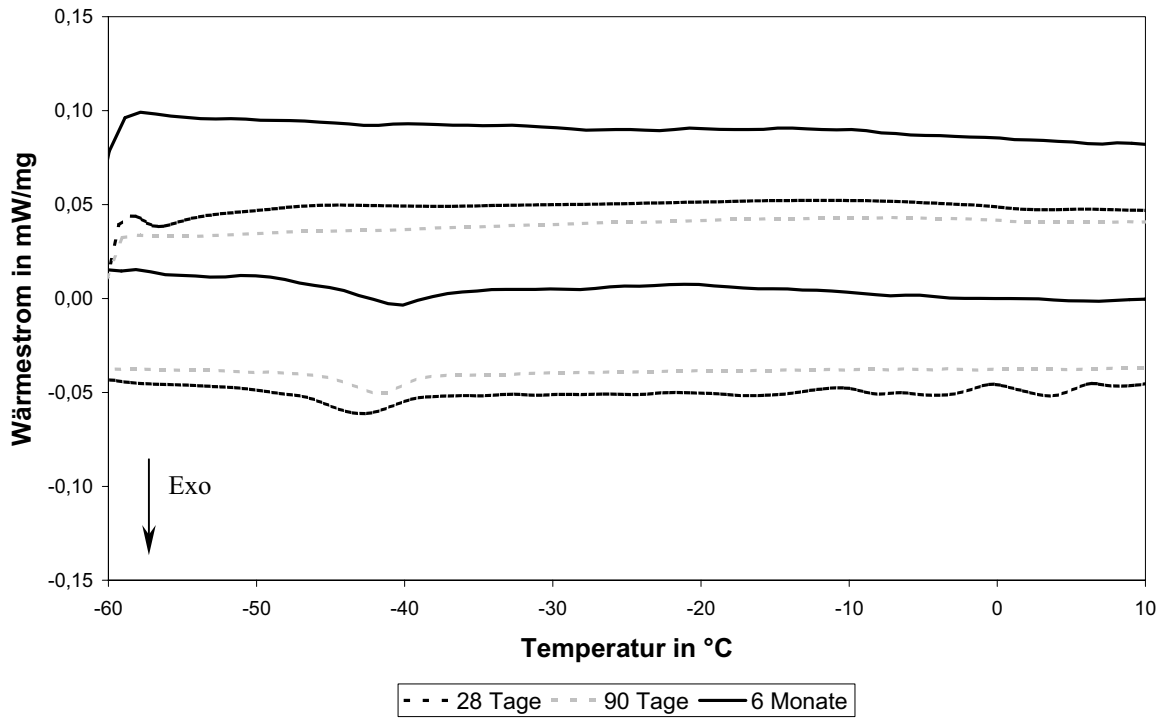


Abbildung 29: DSC-Messungen von unter 75 % r. F. Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

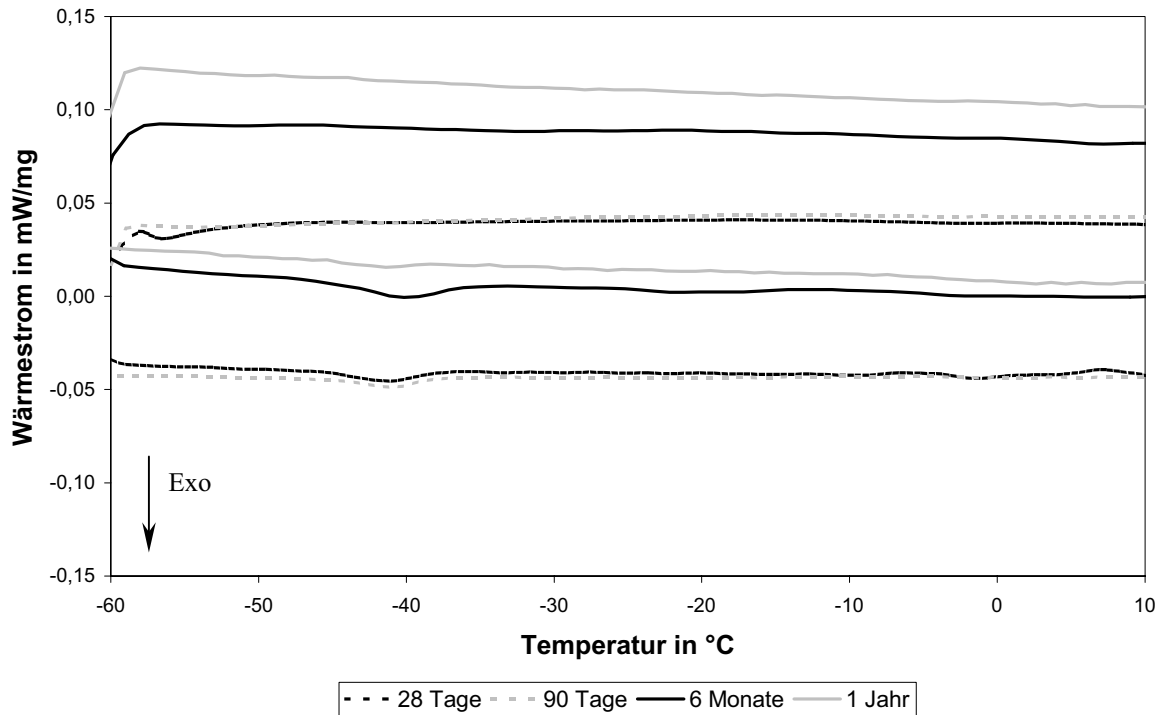


Abbildung 30: DSC-Messungen von unter 65 % r. F. Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

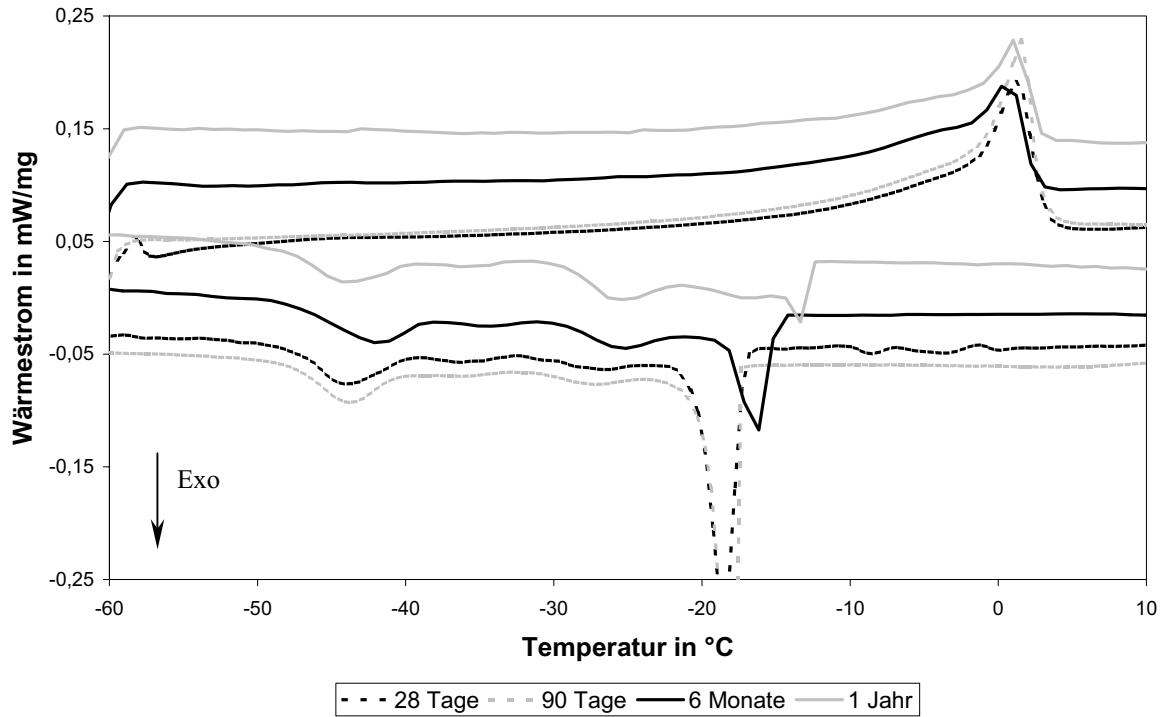


Abbildung 31: DSC-Messungen von wassergelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

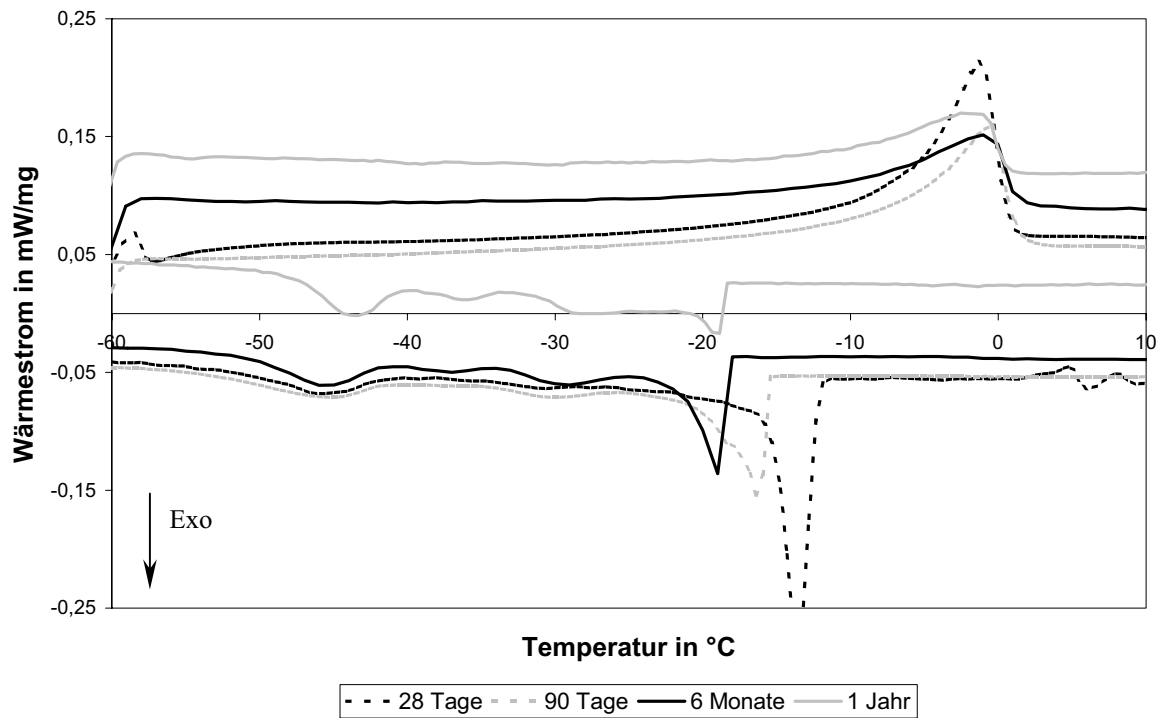


Abbildung 32: DSC-Messungen von versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

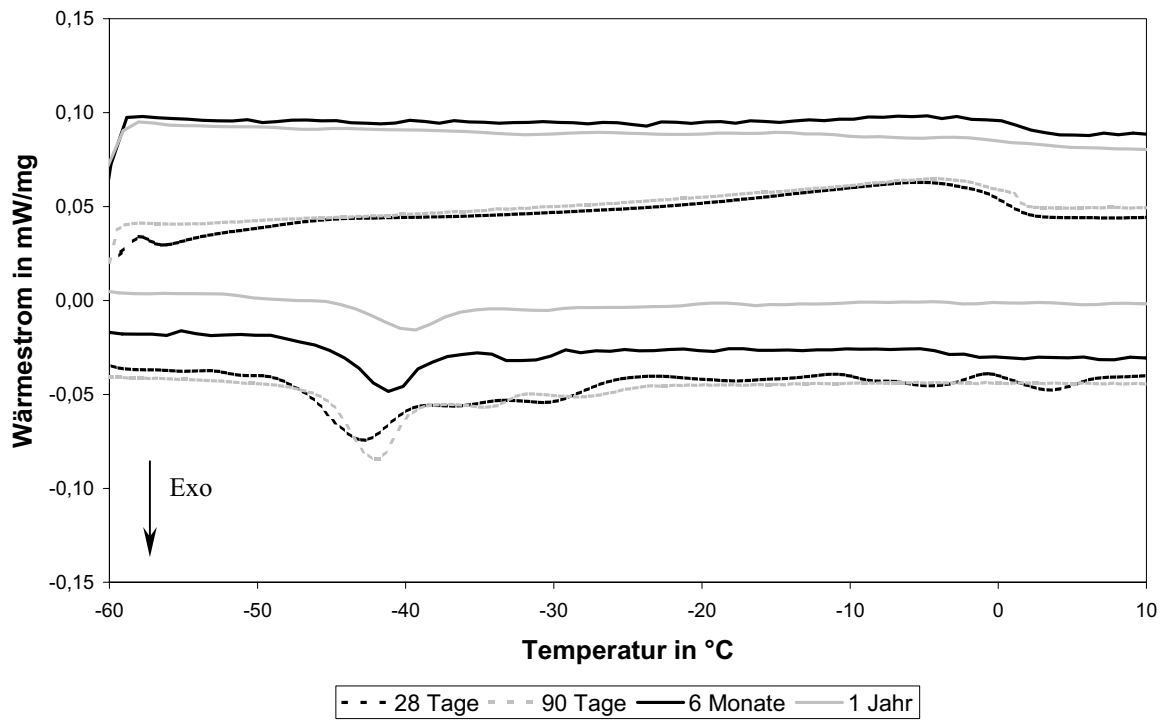


Abbildung 33: DSC-Messungen von unter 91 % r. F. Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

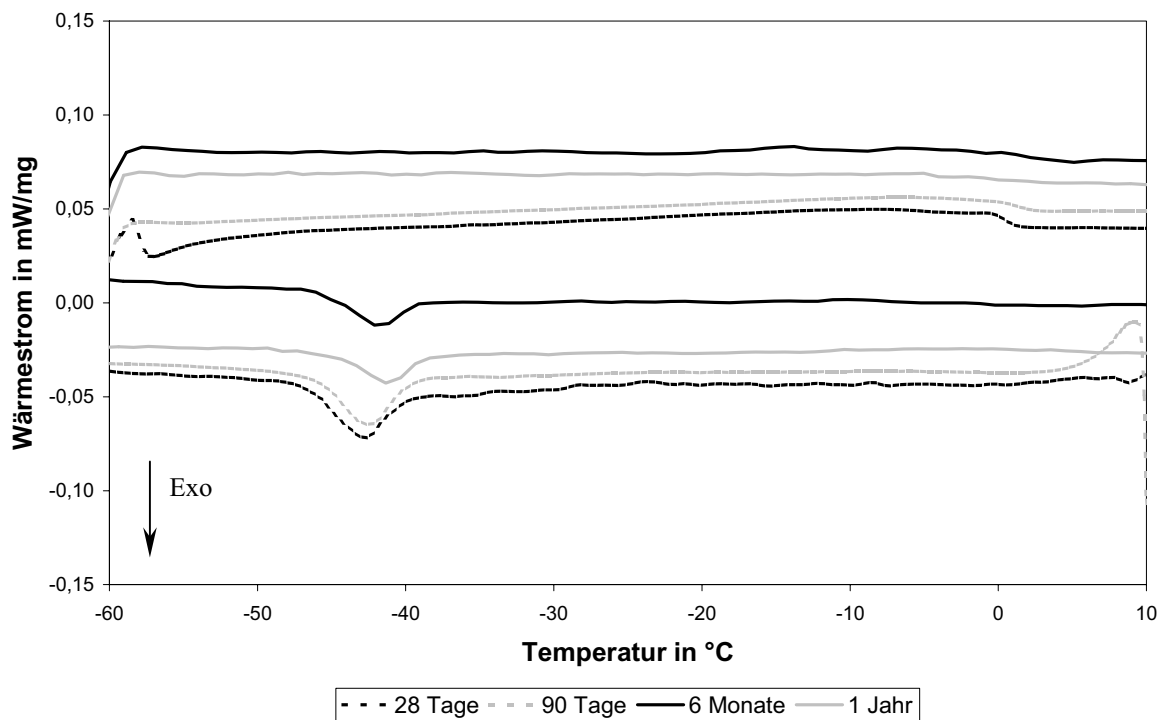


Abbildung 34: DSC-Messungen von unter 85 % r. F. Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

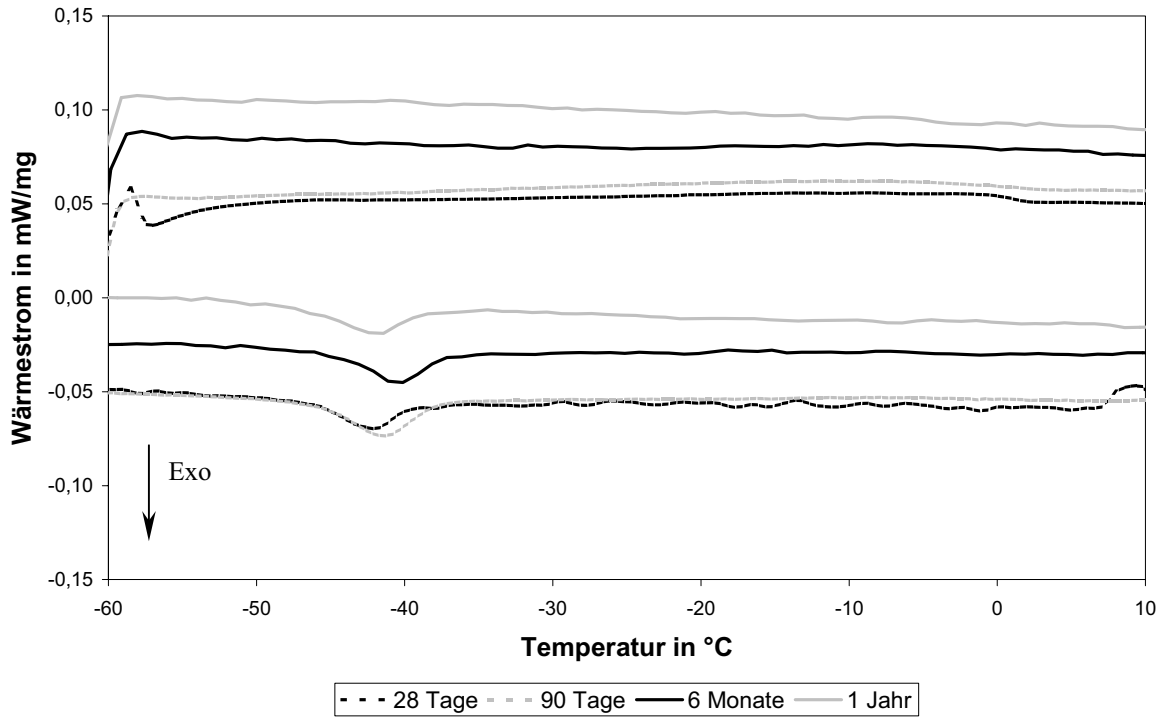


Abbildung 35: DSC-Messungen von unter 75 % r. F. Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

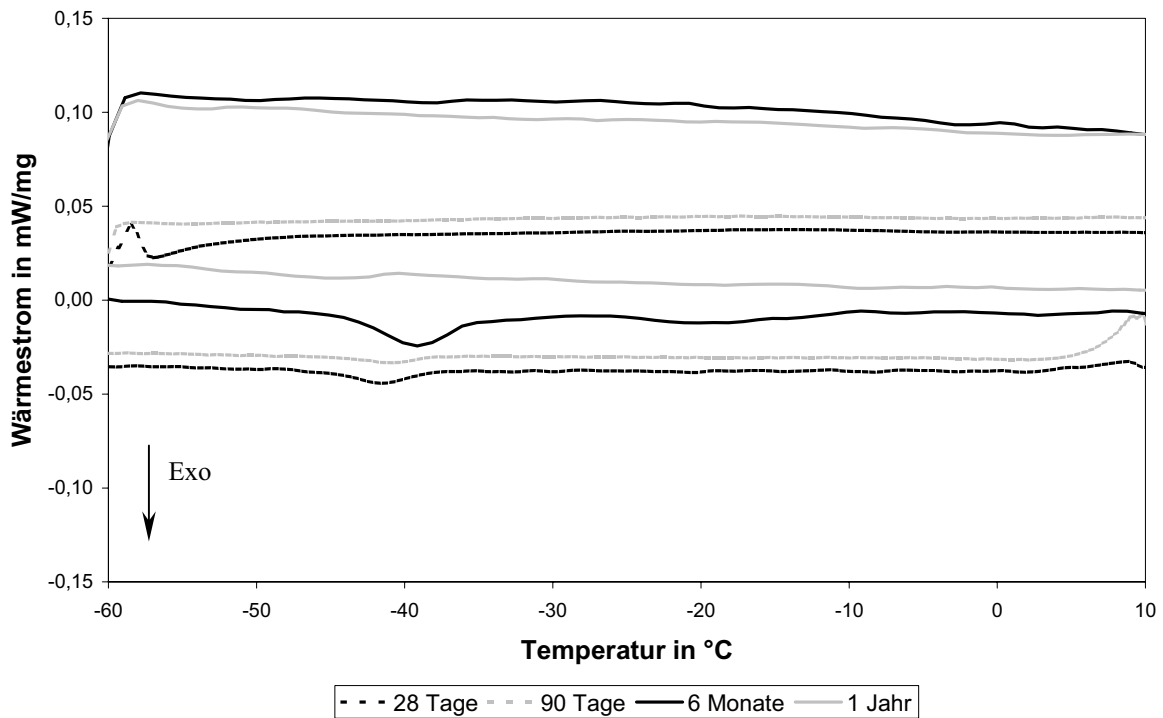


Abbildung 36: DSC-Messungen von unter 65 % r. F. Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

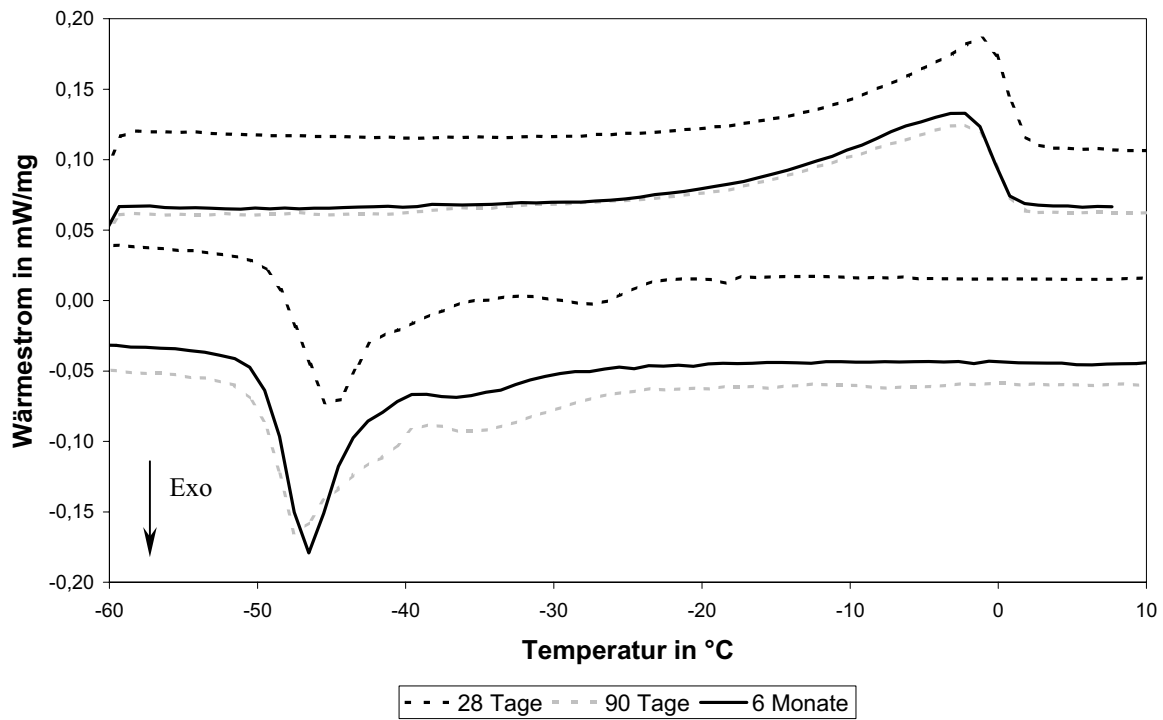


Abbildung 37: DSC-Messungen von wassergelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten.

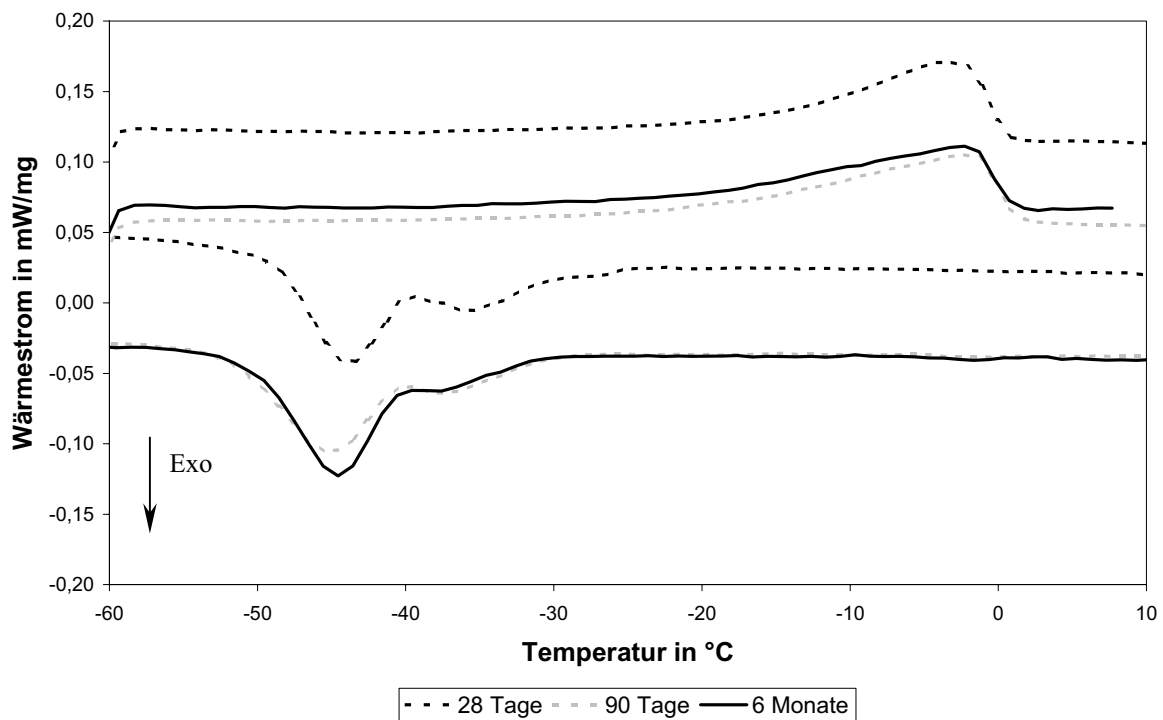


Abbildung 38: DSC-Messungen von versiegelten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten.



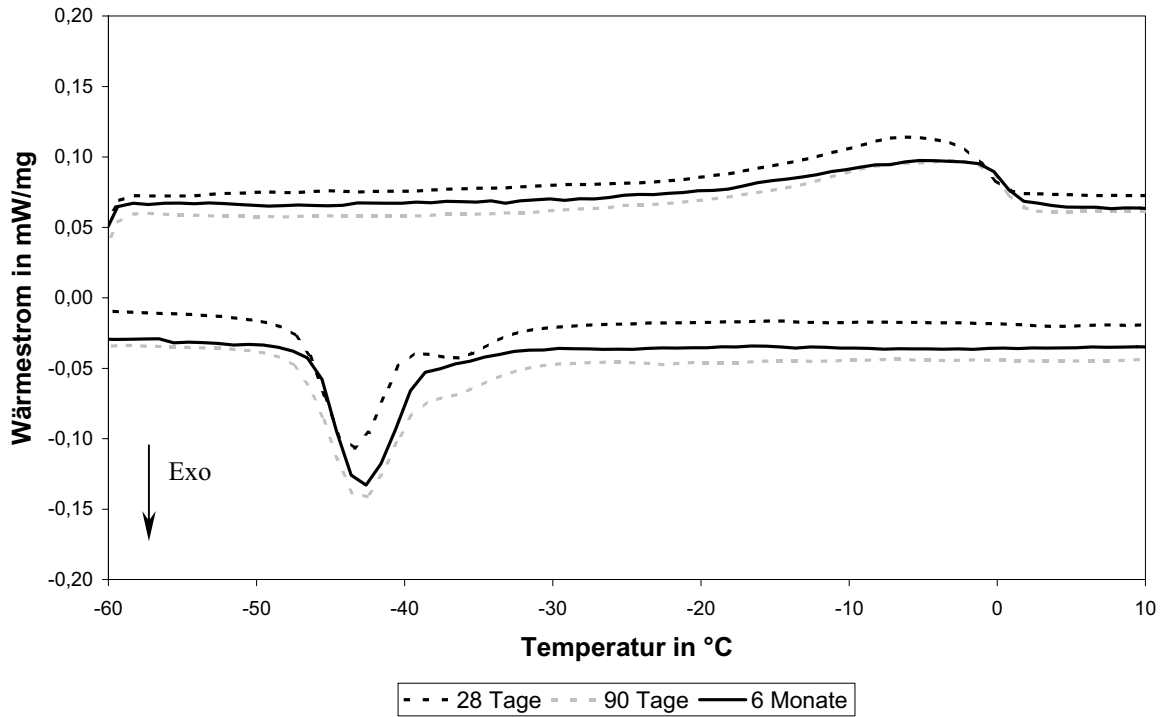


Abbildung 39: DSC-Messungen von unter 91 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten.

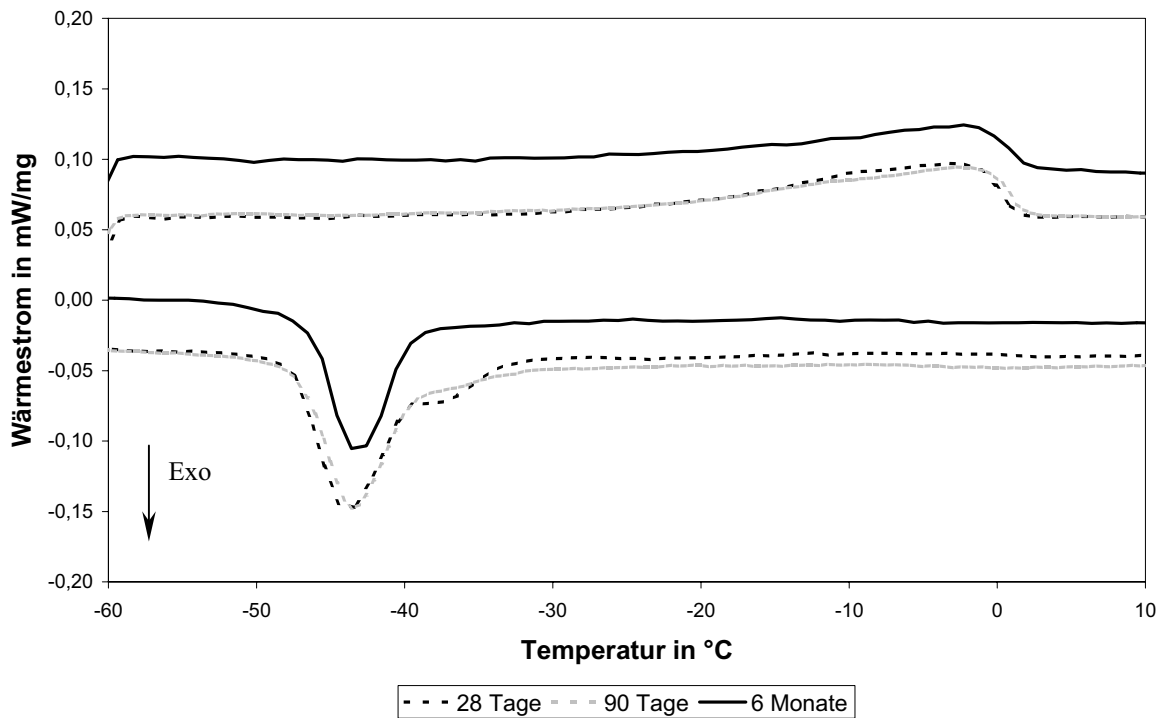


Abbildung 40: DSC-Messungen von unter 85 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten.

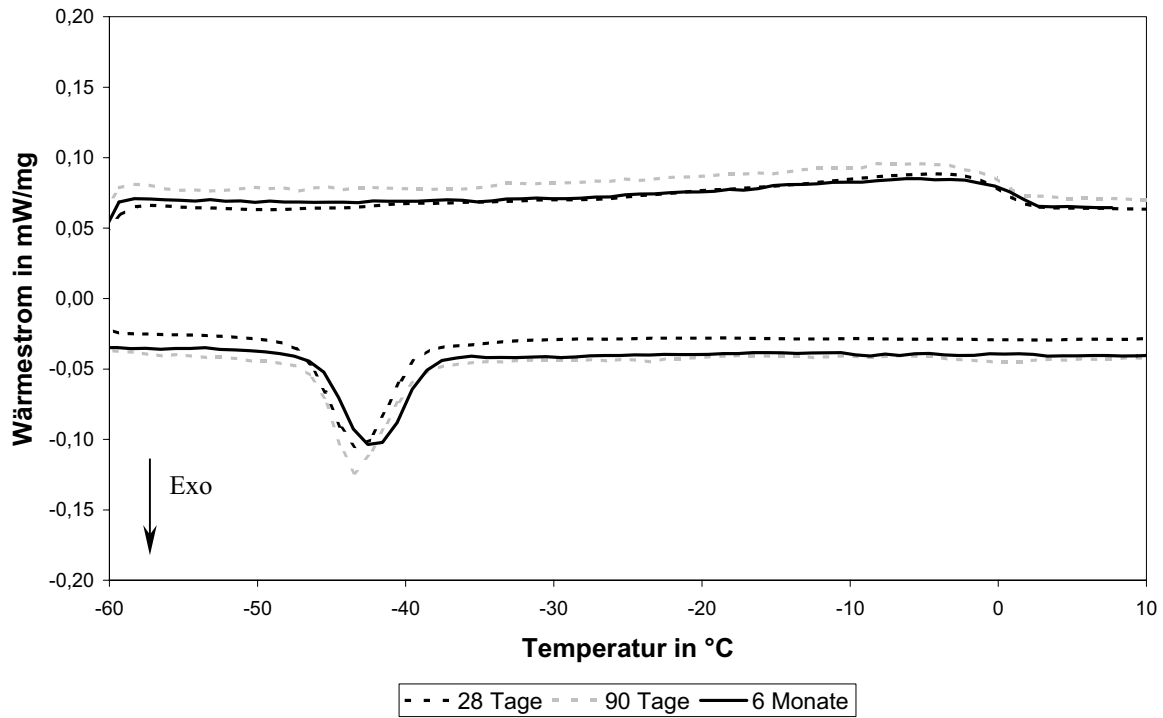


Abbildung 41: DSC-Messungen von unter 75 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten.

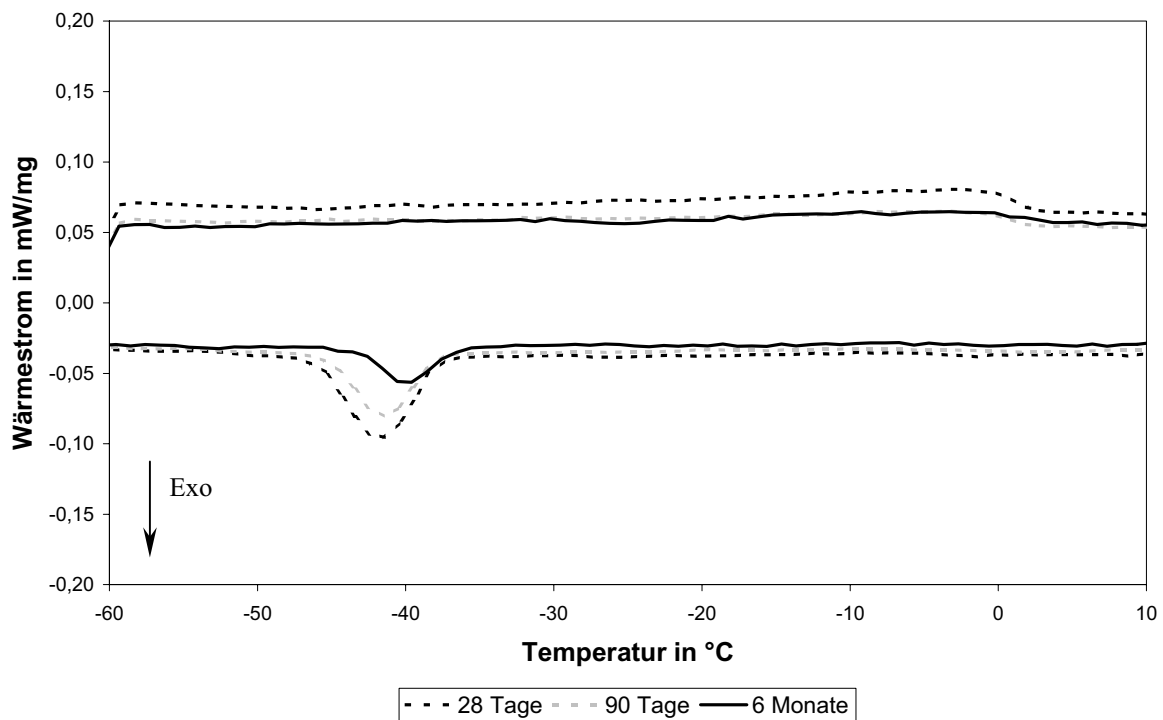


Abbildung 42: DSC-Messungen von unter 65 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten.

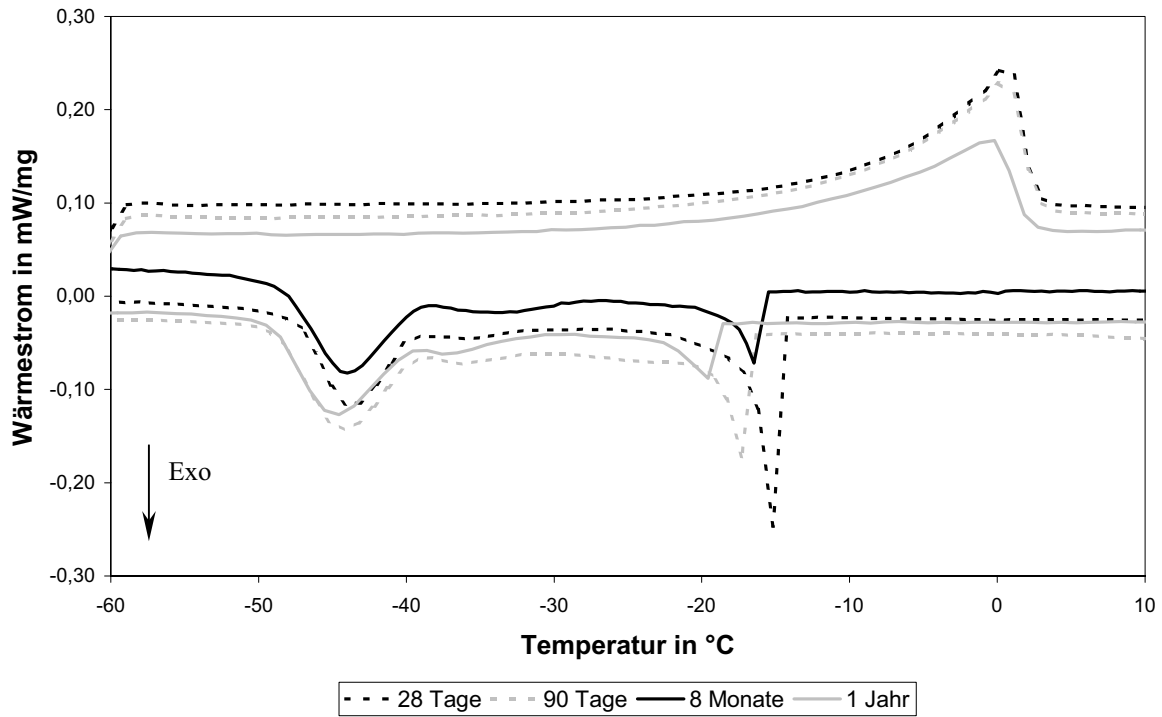


Abbildung 43: DSC-Messungen von wassergelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr

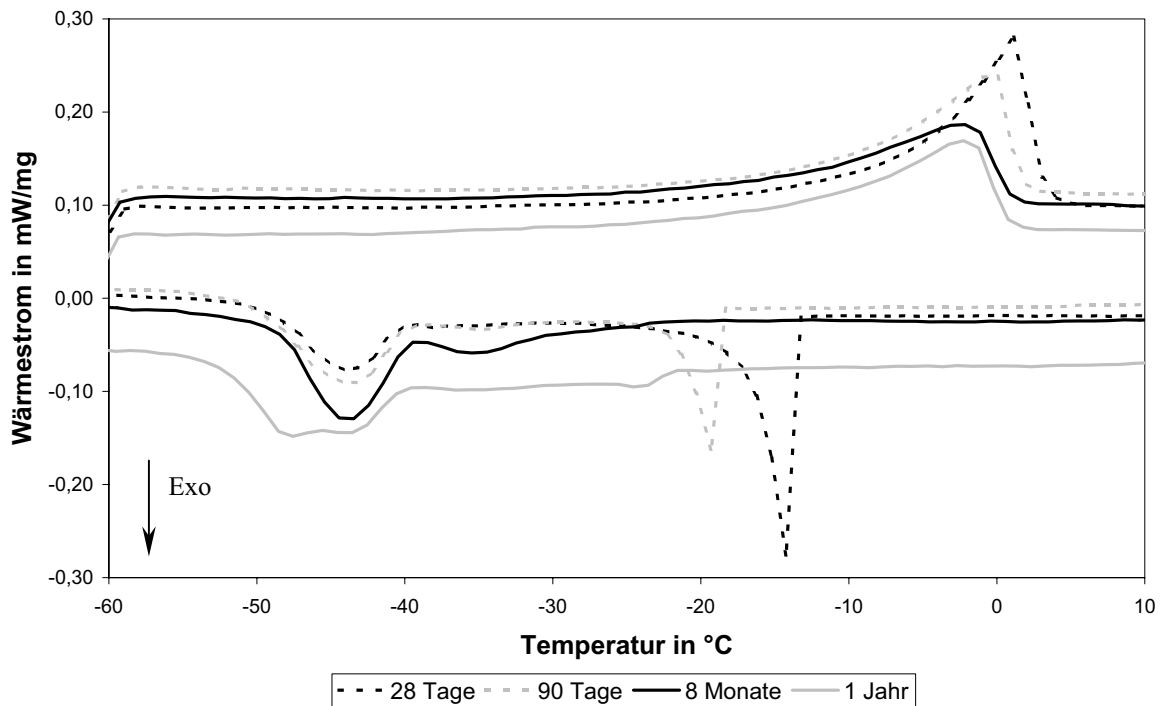


Abbildung 44: DSC-Messungen von versiegelten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr

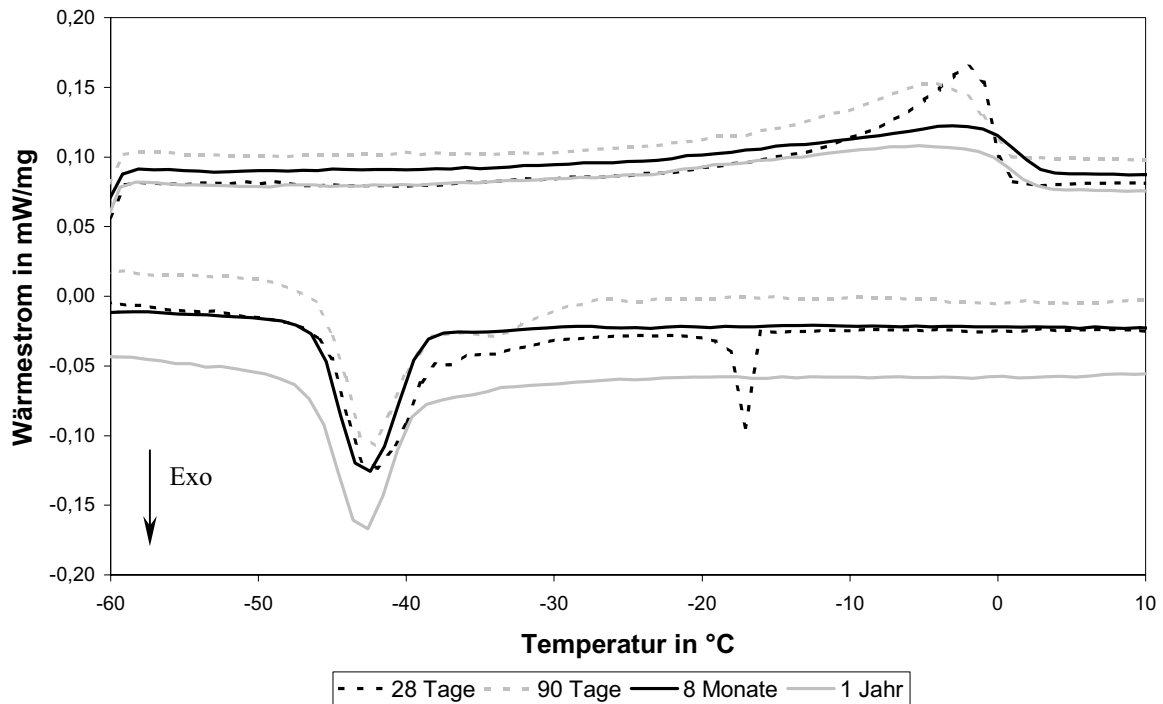


Abbildung 45: DSC-Messungen von unter 91 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr

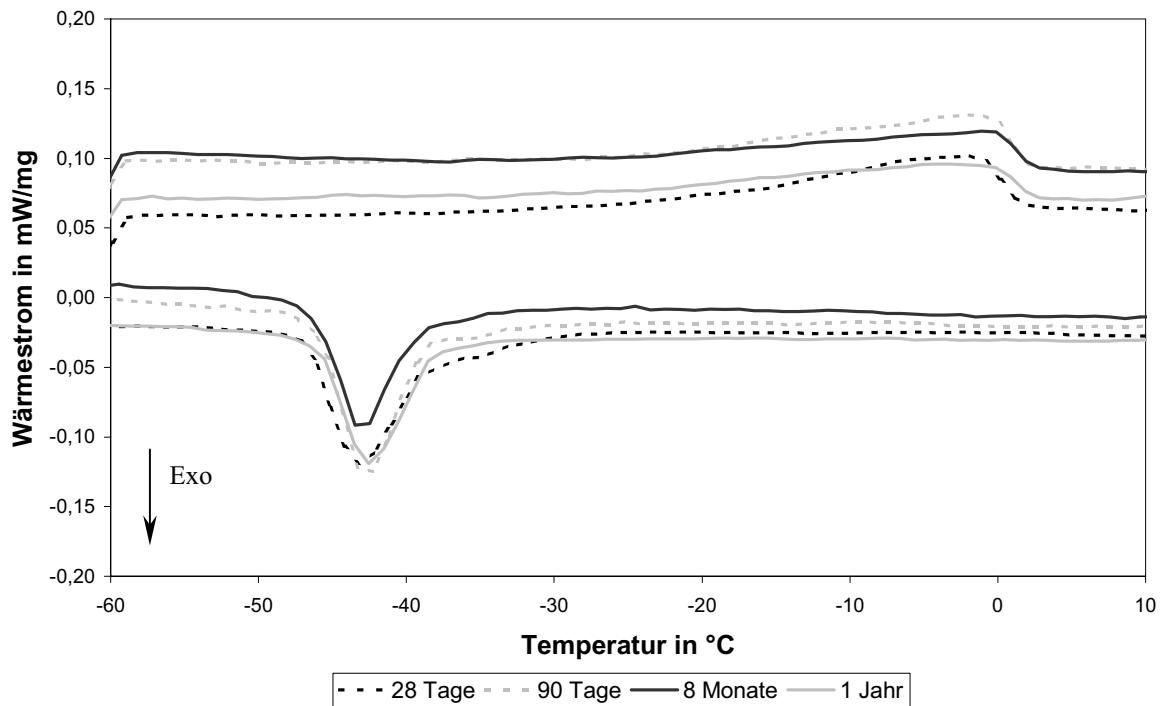


Abbildung 46: DSC-Messungen von unter 85 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr

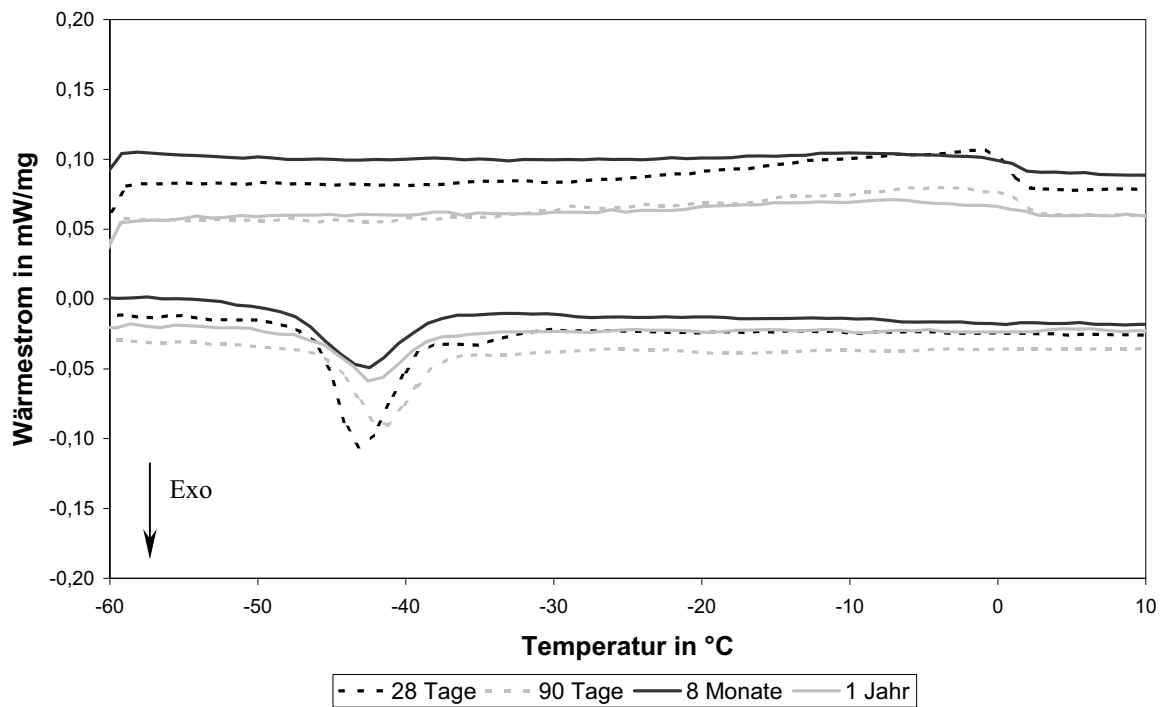


Abbildung 47: DSC-Messungen von unter 75 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr

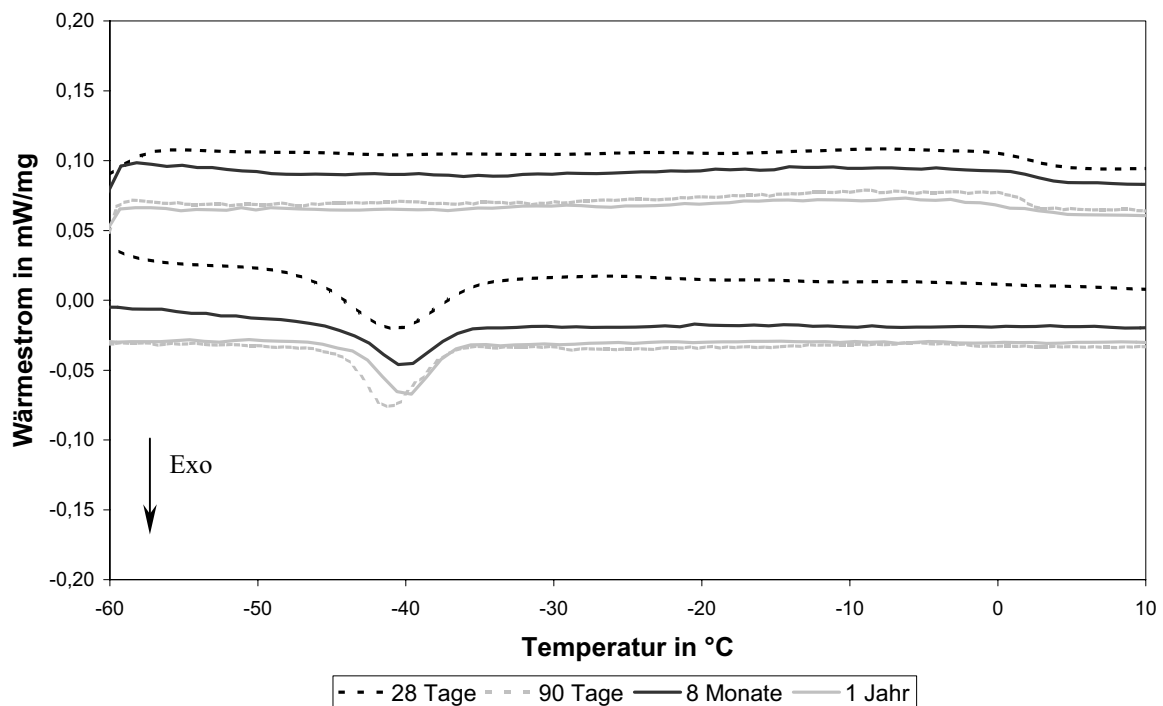


Abbildung 48: DSC-Messungen von unter 65 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr

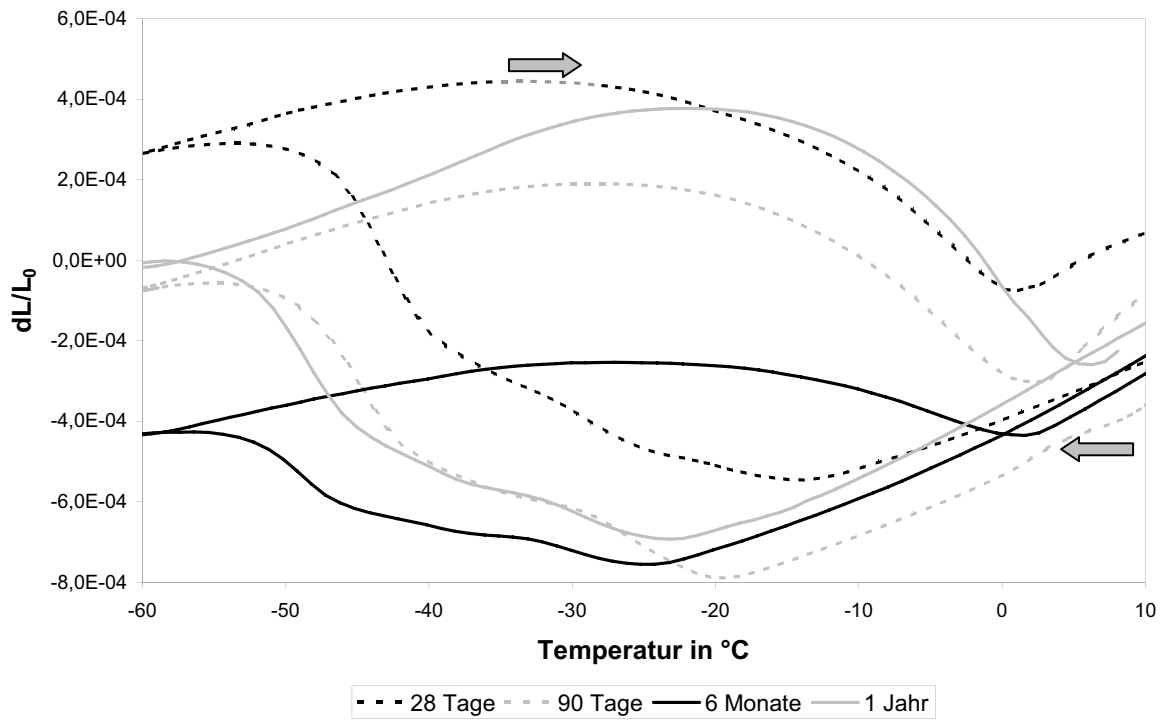


Abbildung 49: Längenänderung von wassergelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R  $w/z = 0,4$  nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

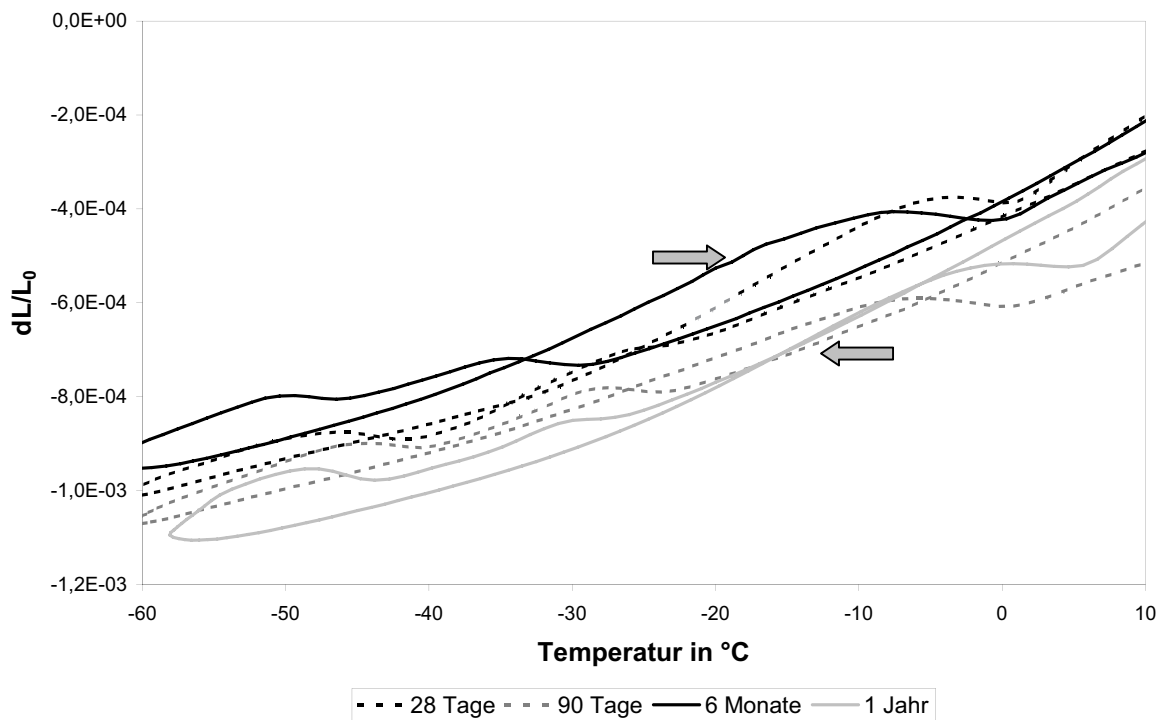


Abbildung 50: Längenänderung von versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5R  $w/z = 0,4$  nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

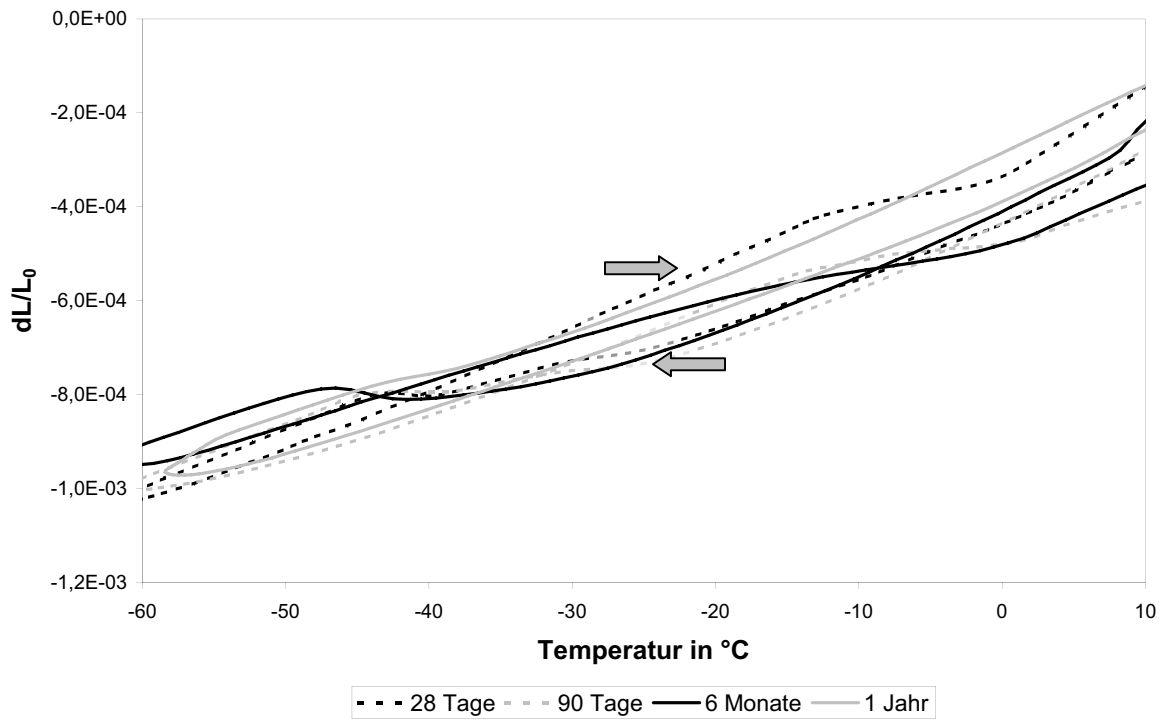


Abbildung 51: Längenänderung von unter 91 % r. F. Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

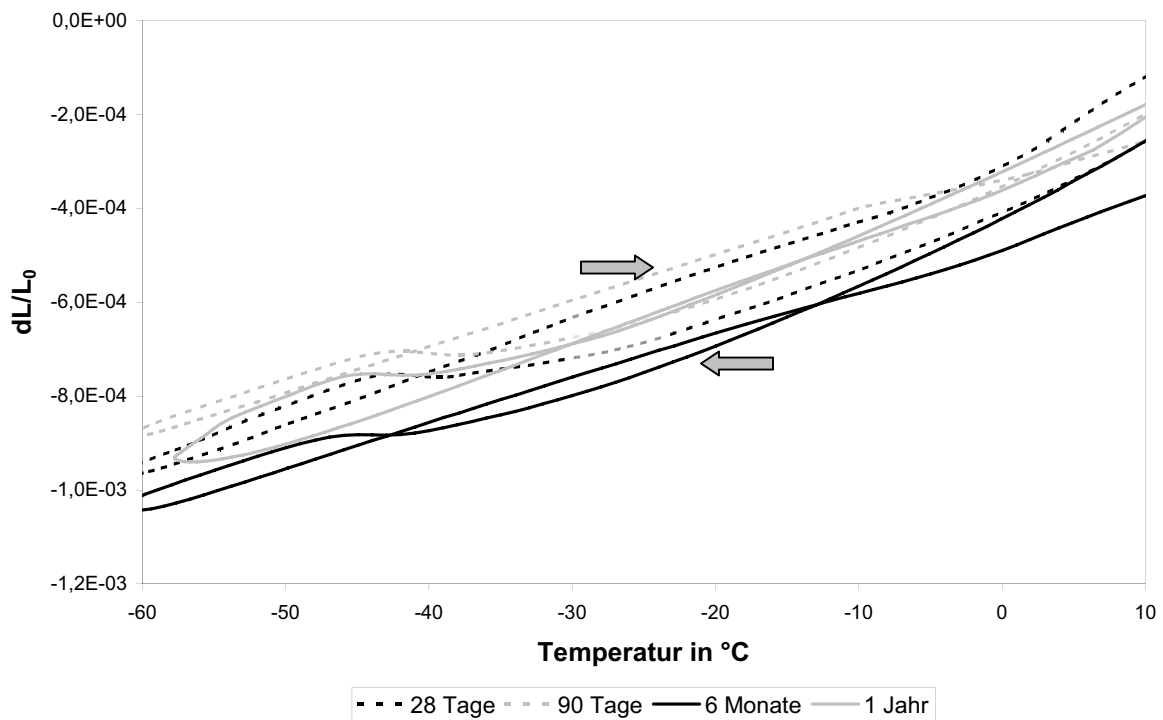


Abbildung 52: Längenänderung von unter 85 % r. F. Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

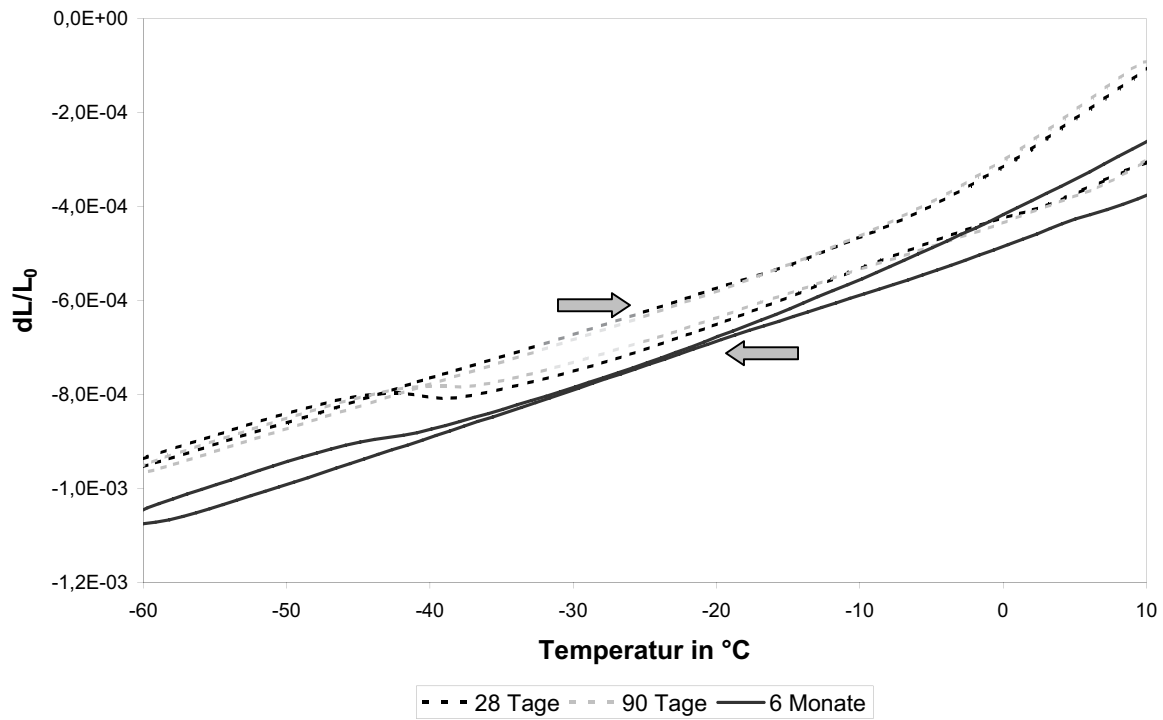


Abbildung 53: Längenänderung von unter 75 % r. F. Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten

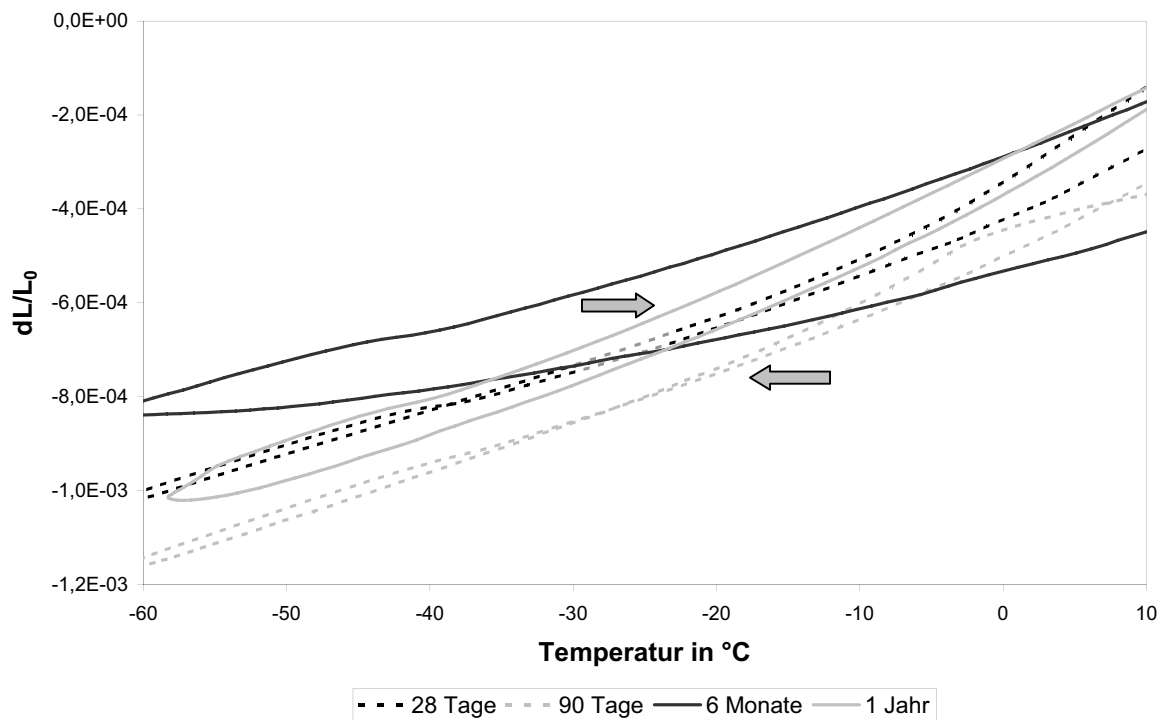


Abbildung 54: Längenänderung von unter 65 % r. F. Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr



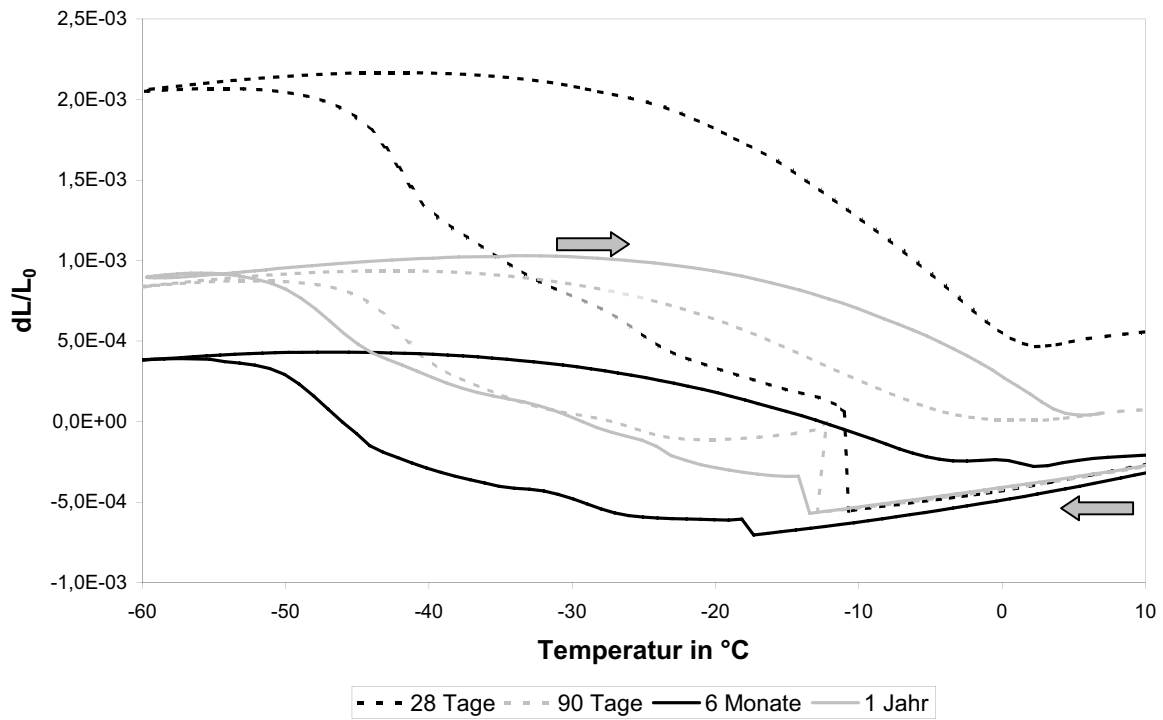


Abbildung 55: Längenänderung von wassergelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

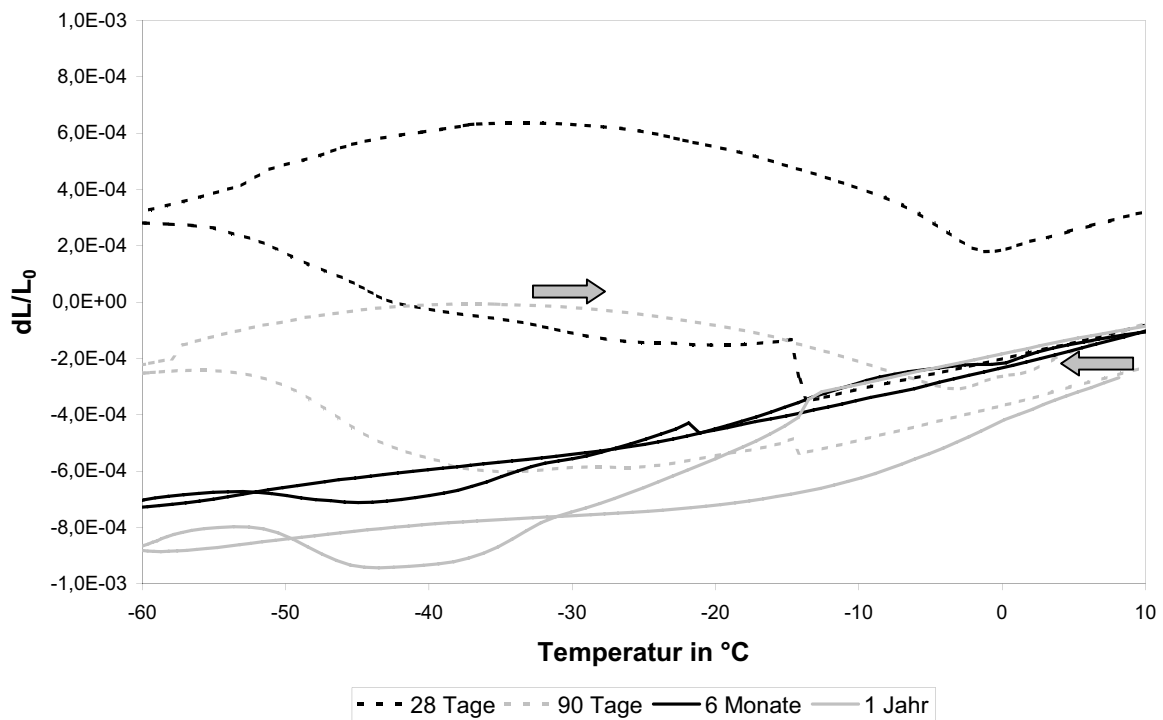


Abbildung 56: Längenänderung von versiegelten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

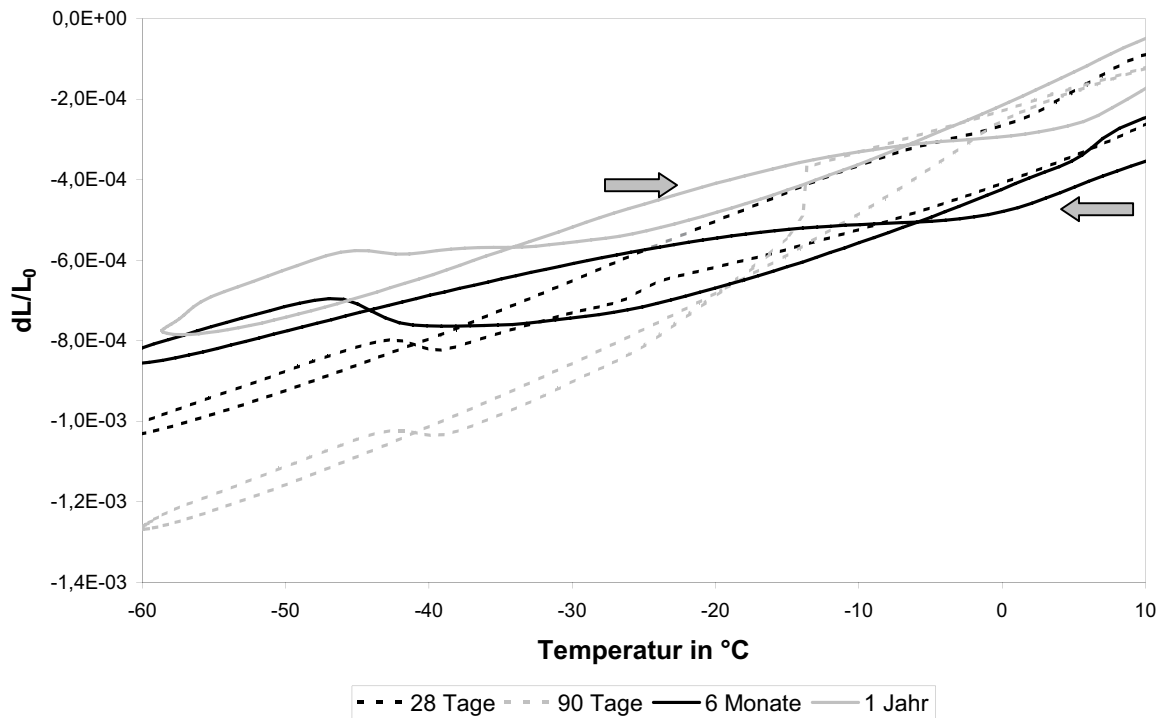


Abbildung 57: Längenänderung von unter 91 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

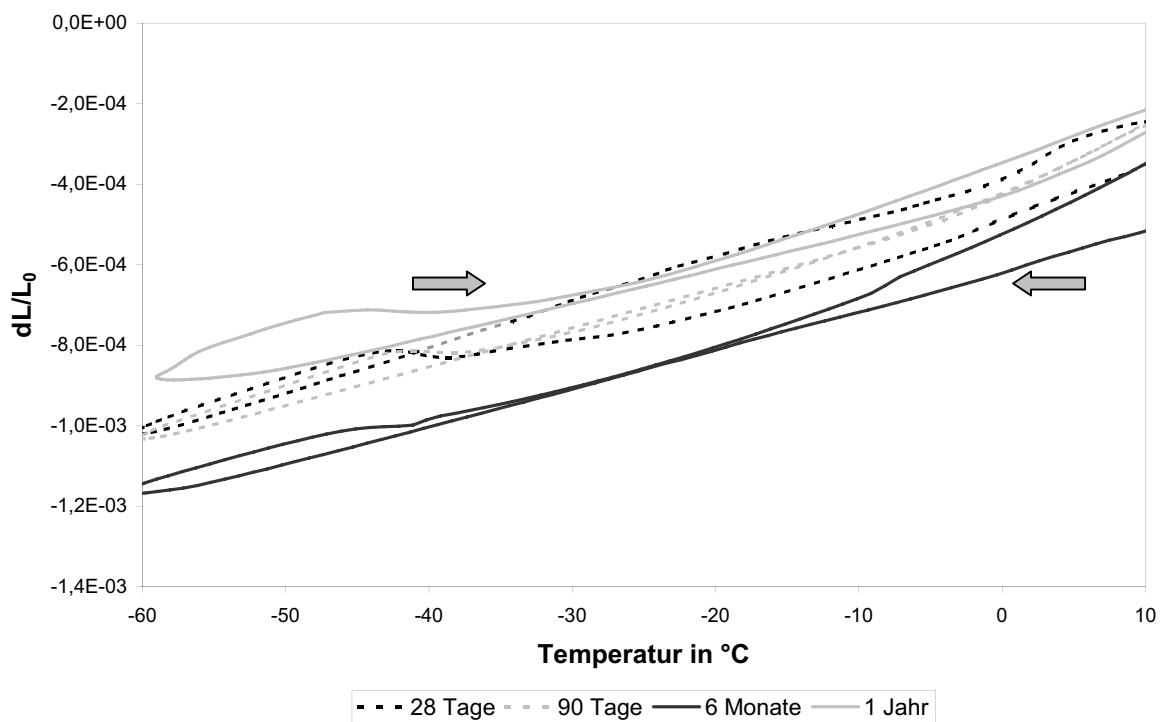


Abbildung 58: Längenänderung von unter 85 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

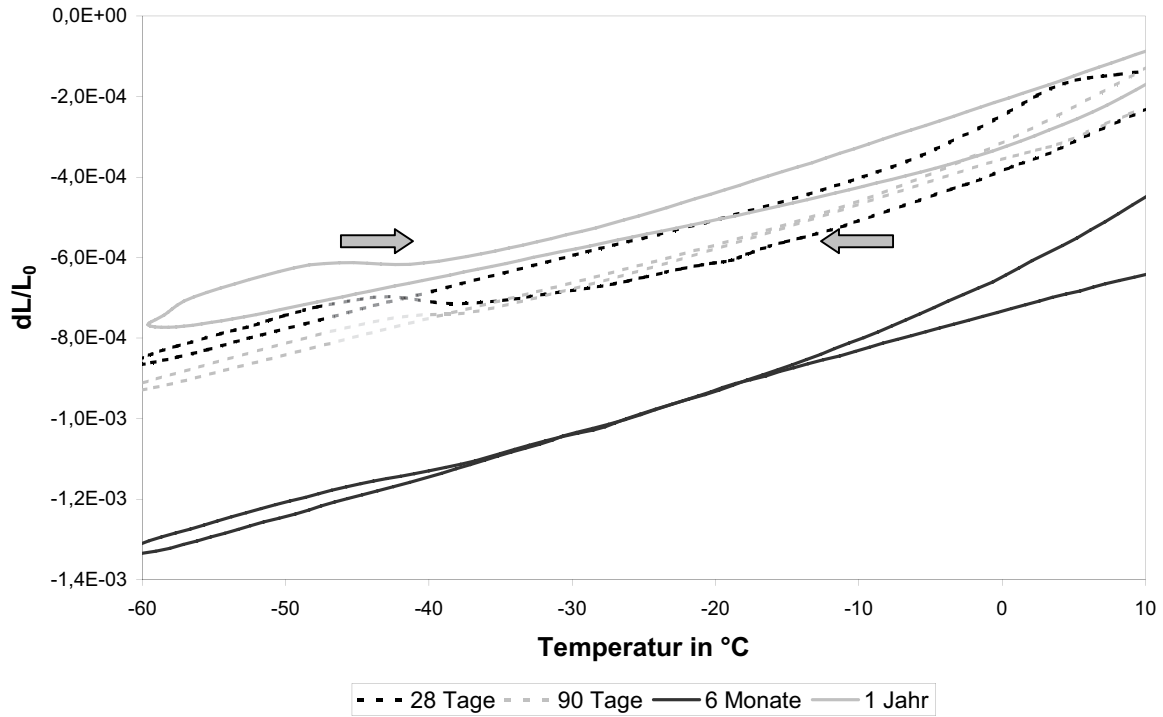


Abbildung 59: Längenänderung von unter 75 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

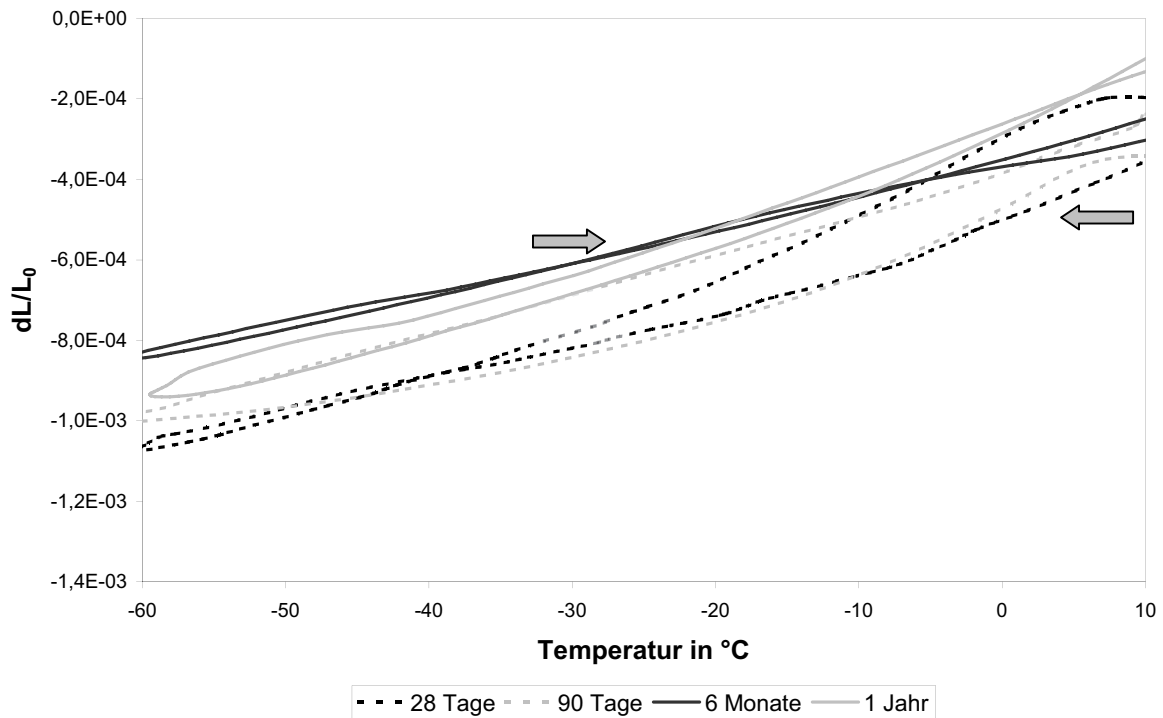


Abbildung 60: Längenänderung von unter 65 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM I 32,5R w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten und 1 Jahr

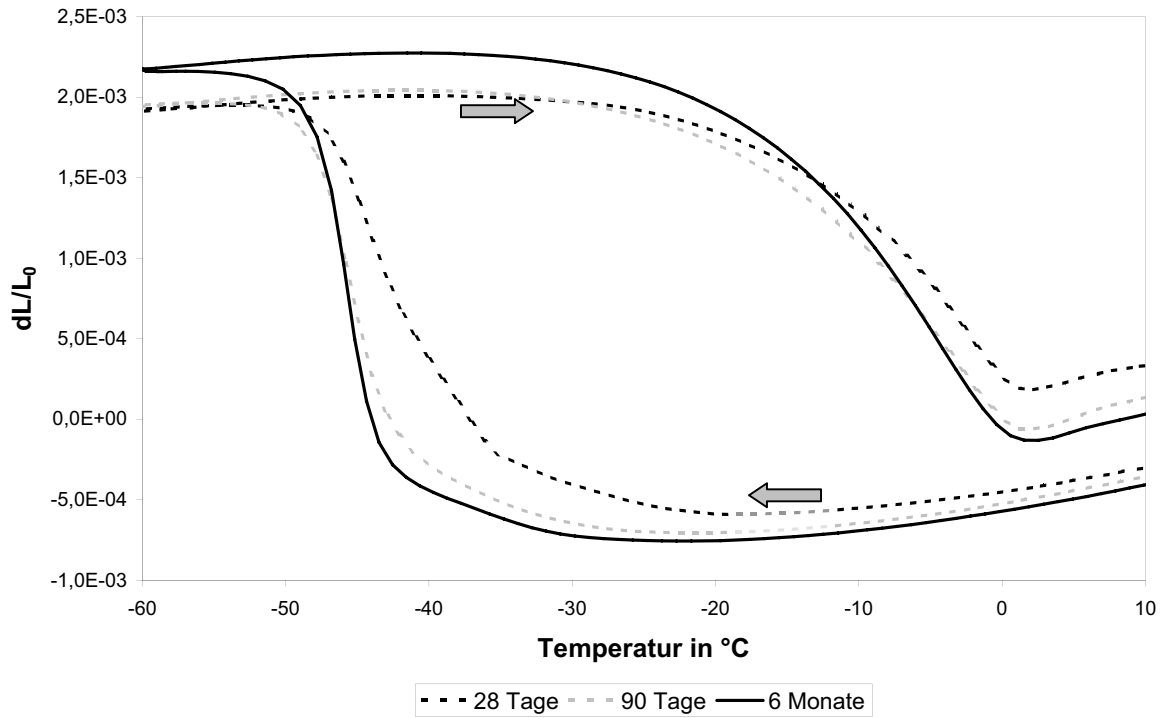


Abbildung 61: Längenänderung von wassergelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten

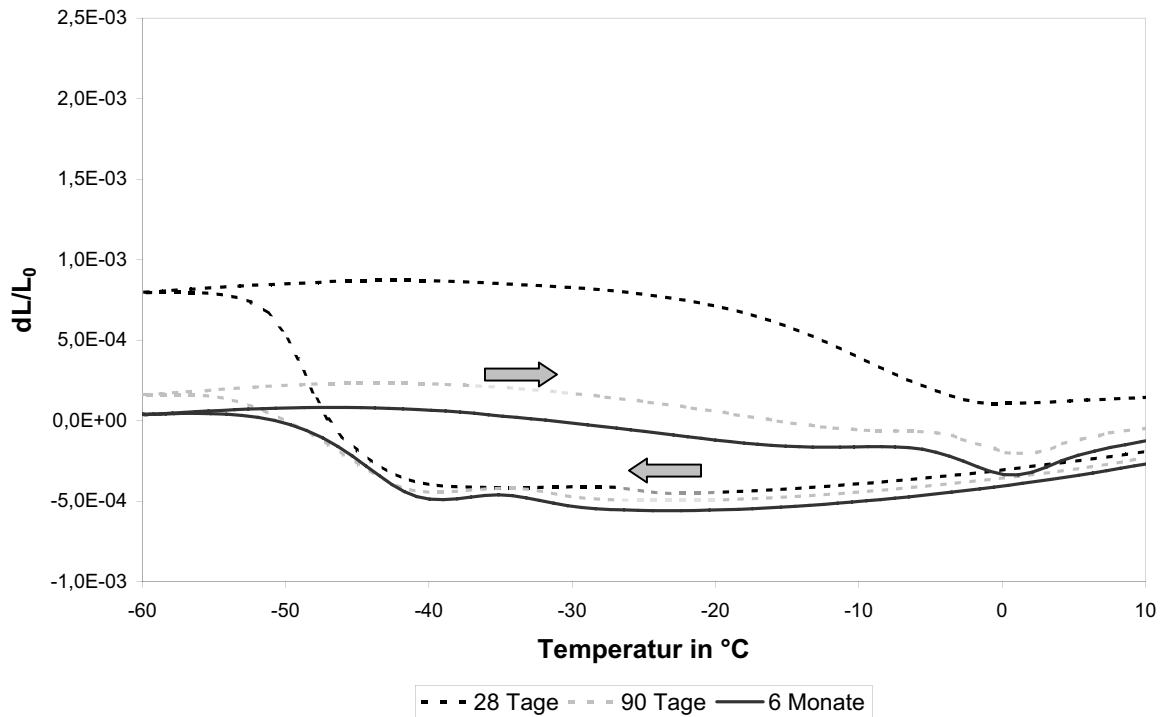
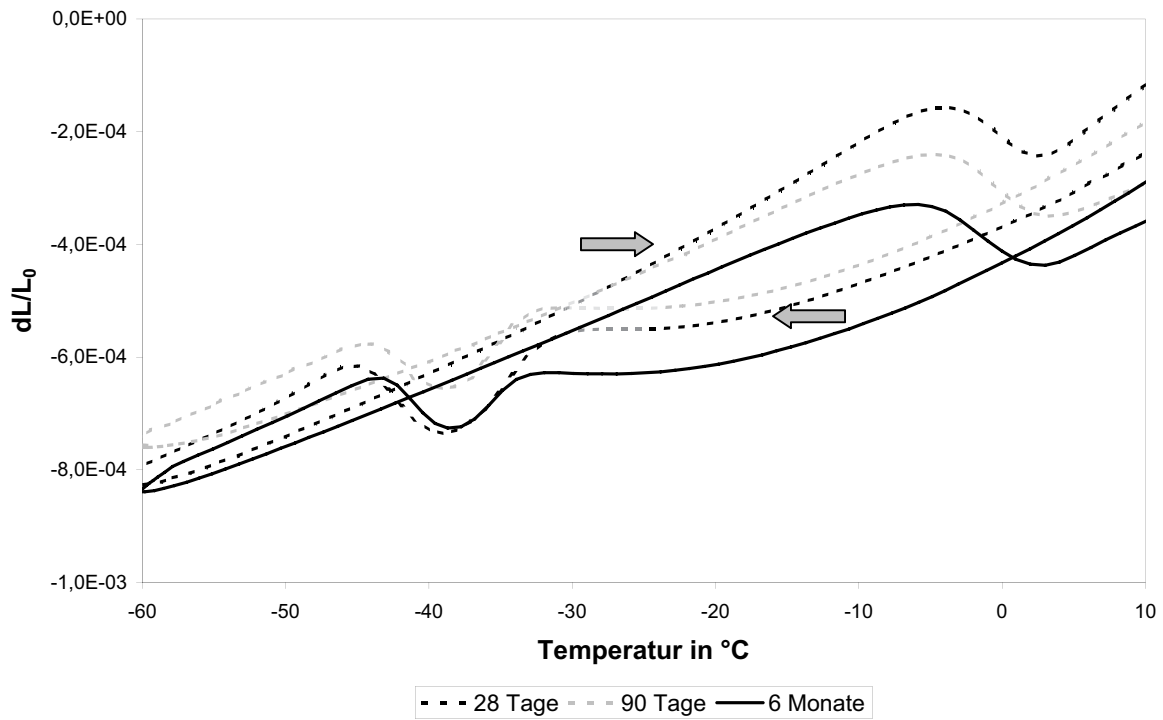
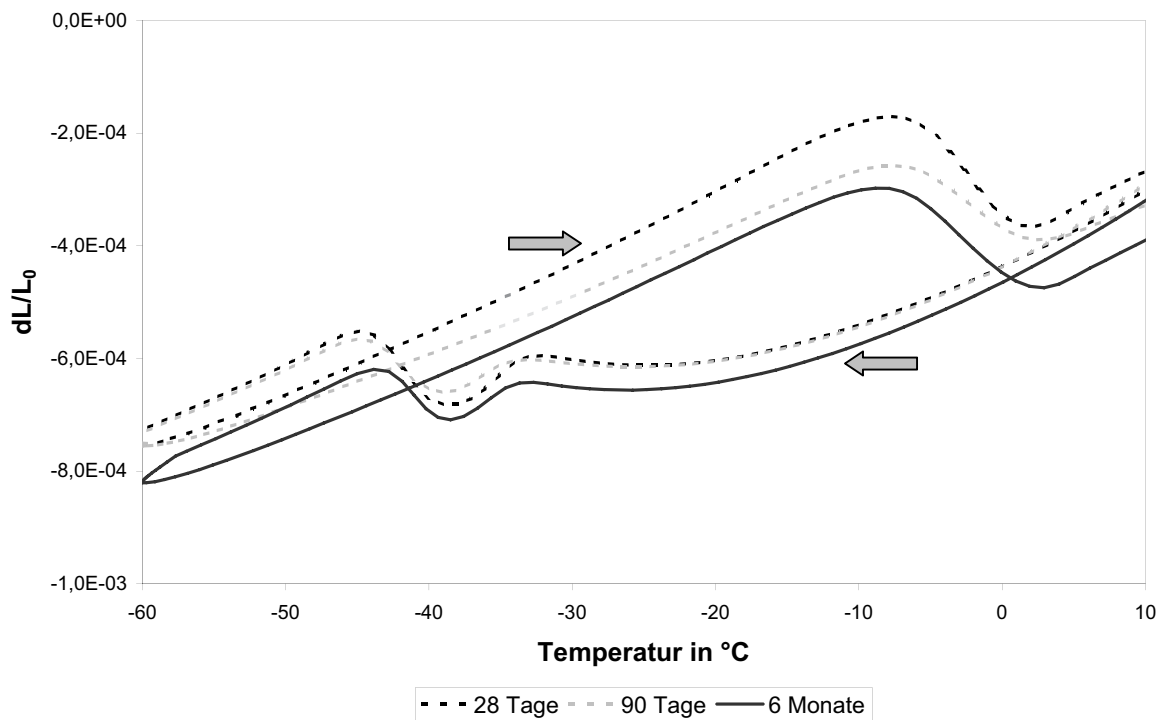


Abbildung 62: Längenänderung von versiegelten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten



**Abbildung 63:** Längenänderung von unter 91 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten



**Abbildung 64:** Längenänderung von unter 85 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten

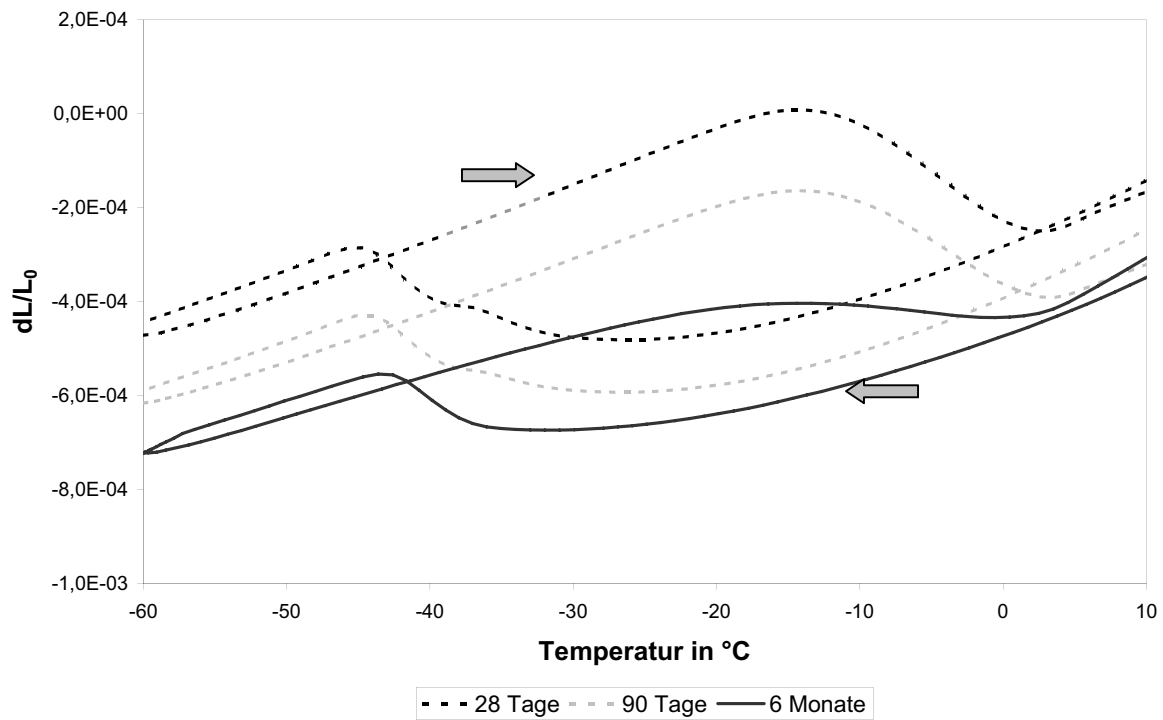


Abbildung 65: Längenänderung von unter 75 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten

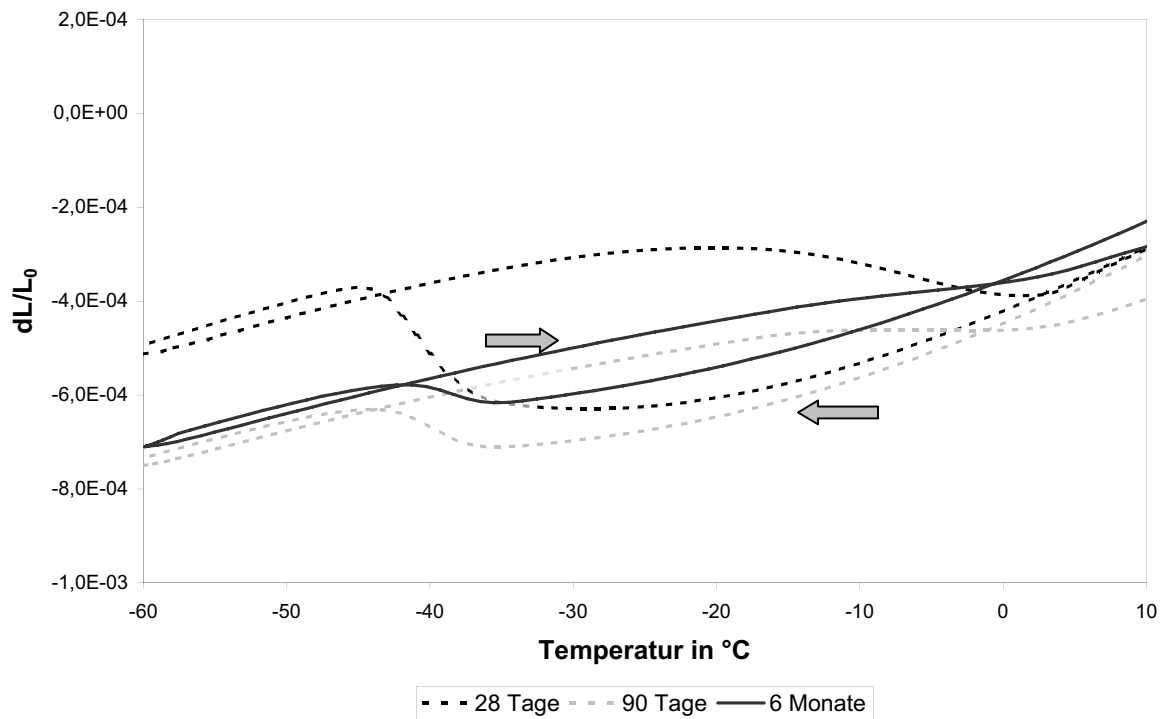


Abbildung 66: Längenänderung von unter 65 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,4 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 6 Monaten

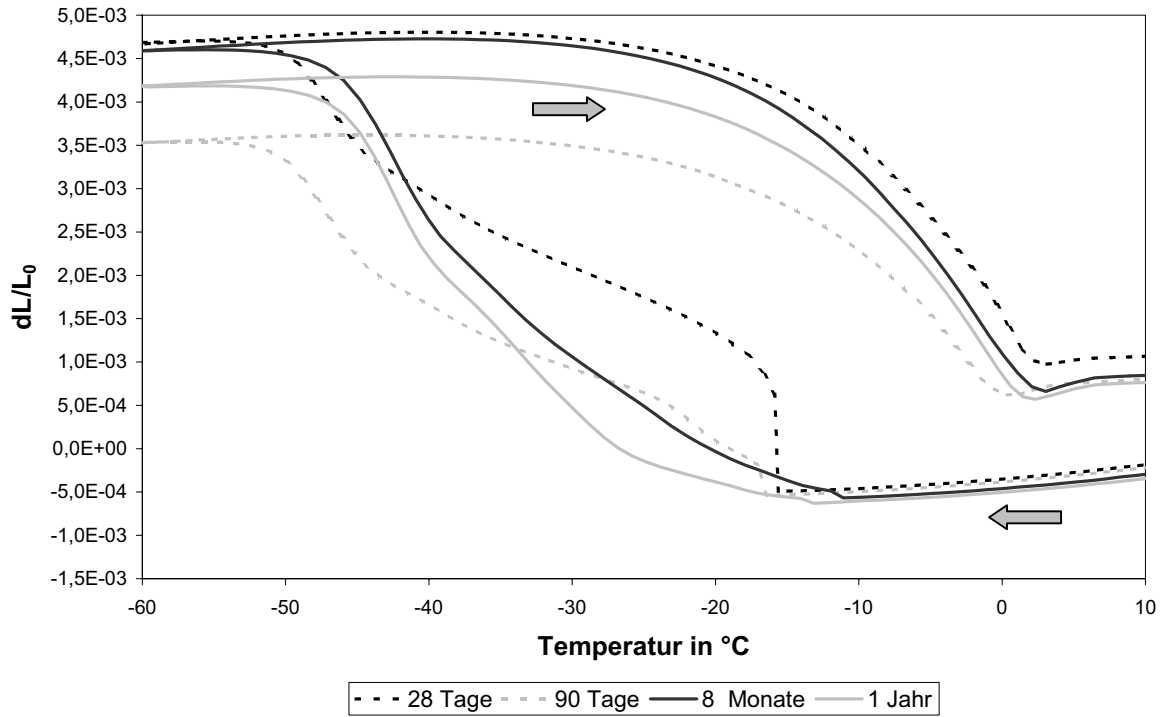


Abbildung 67: Längenänderung von wassergelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr

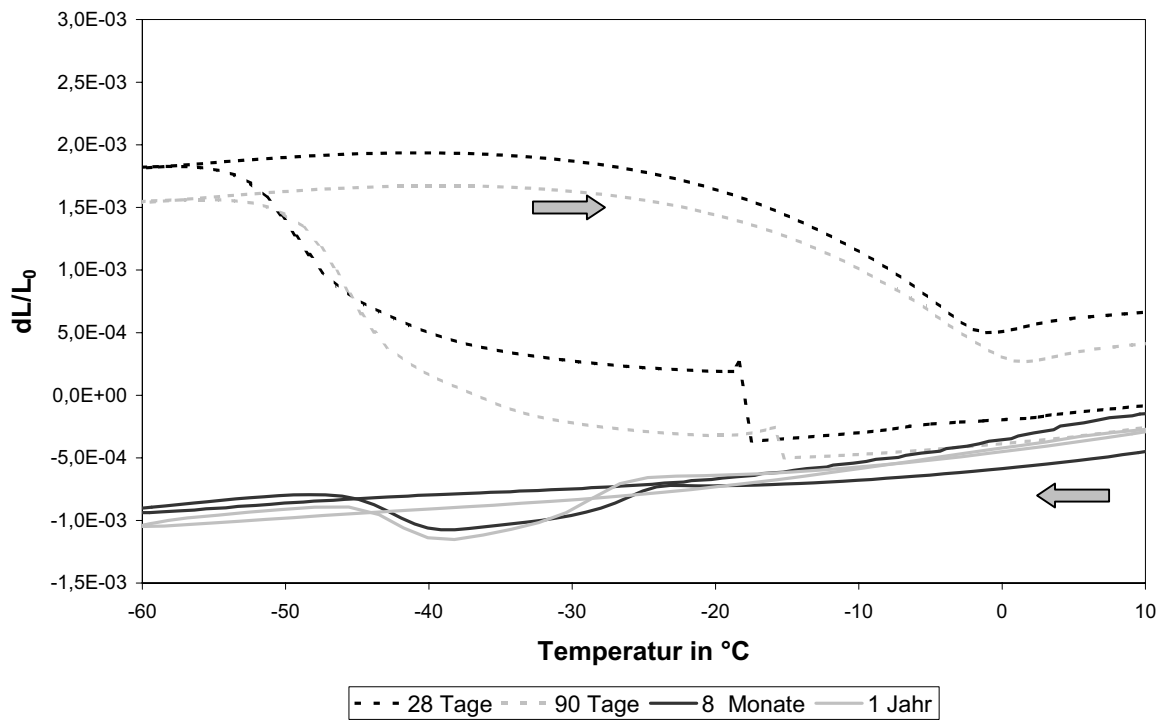


Abbildung 68: Längenänderung von versiegelten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr

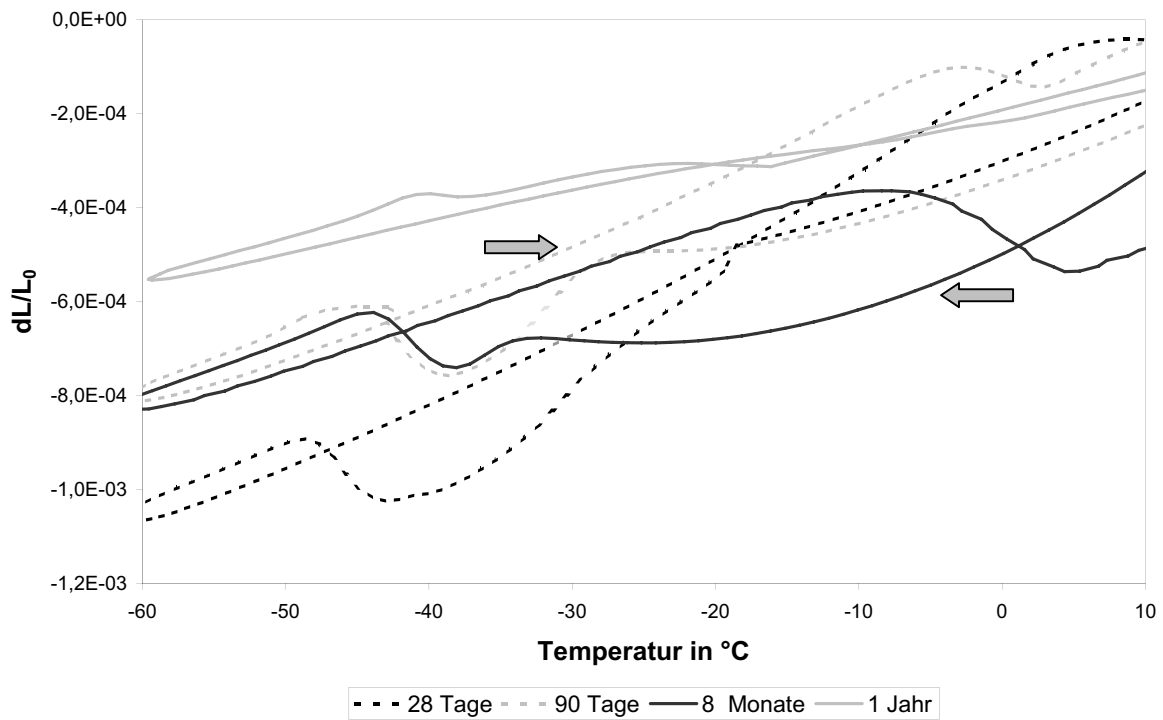


Abbildung 69: Längenänderung von unter 91 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr

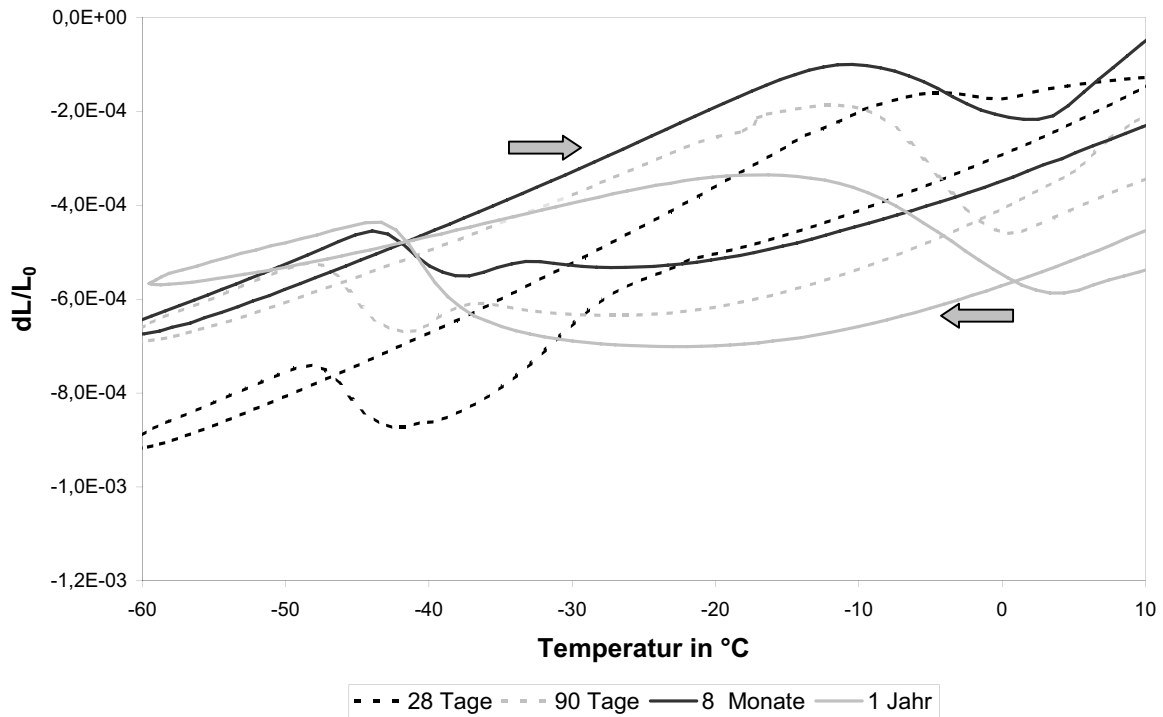


Abbildung 70: Längenänderung von unter 85 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr



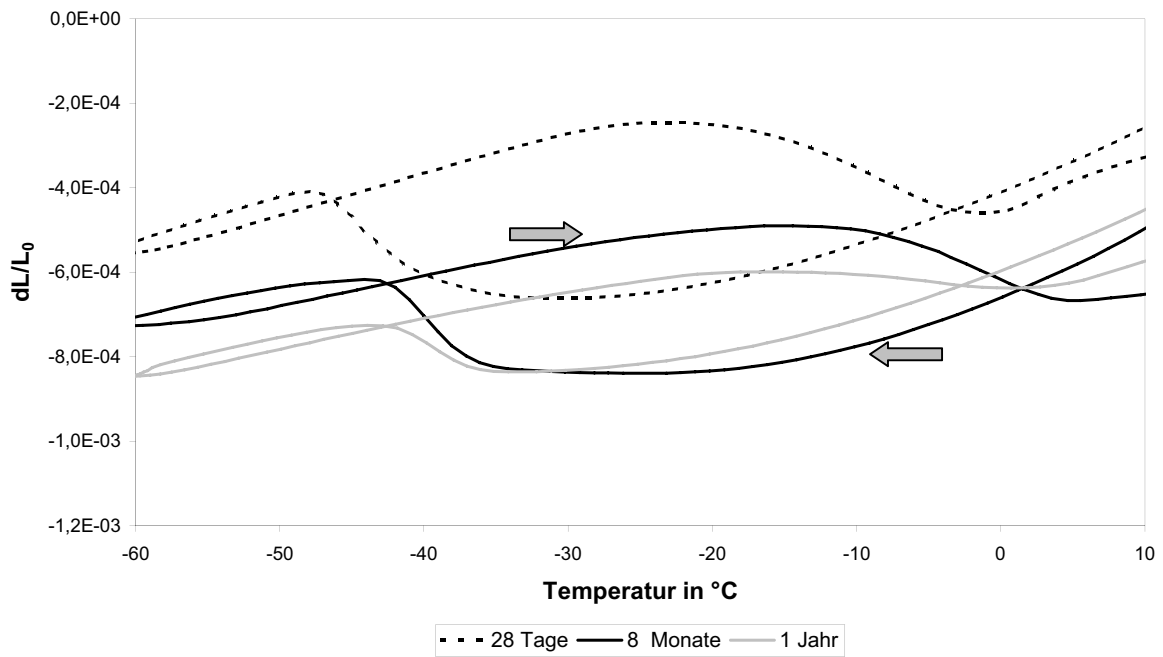


Abbildung 71: Längenänderung von unter 75 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr

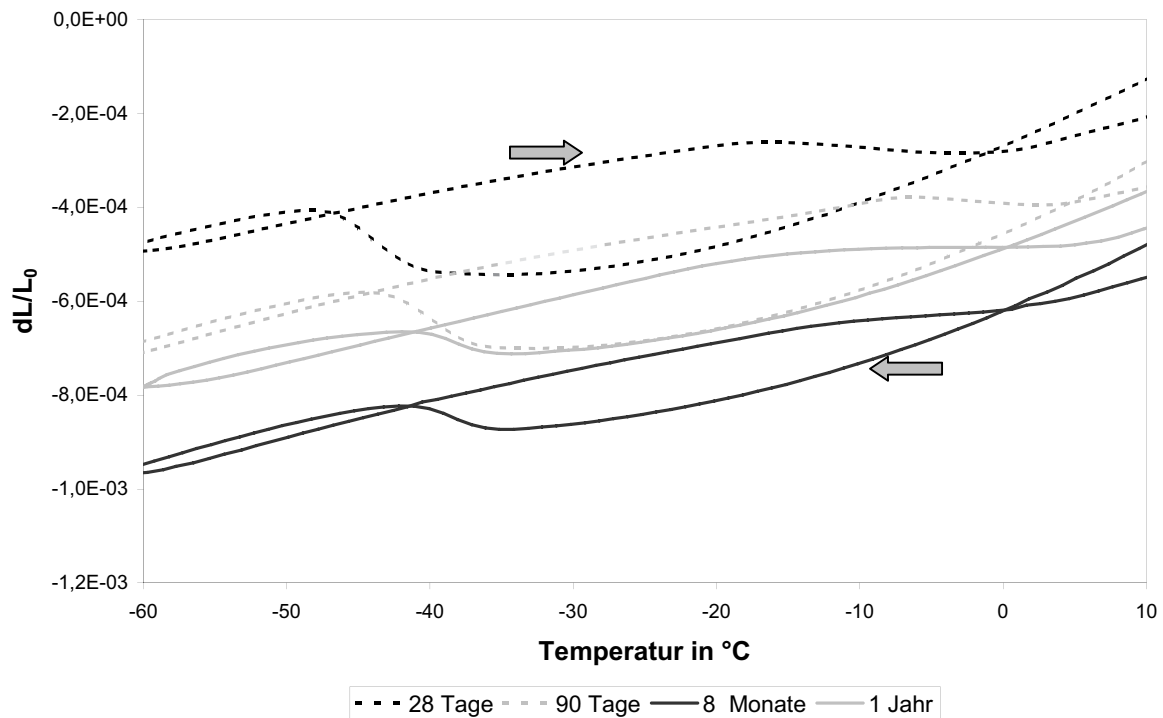


Abbildung 72: Längenänderung von unter 65 % r. F. gelagerten Zementsteinproben CEM III/A 32,5 NW/NA w/z = 0,6 nach 28 Tagen, 90 Tagen, 8 Monaten und 1 Jahr



