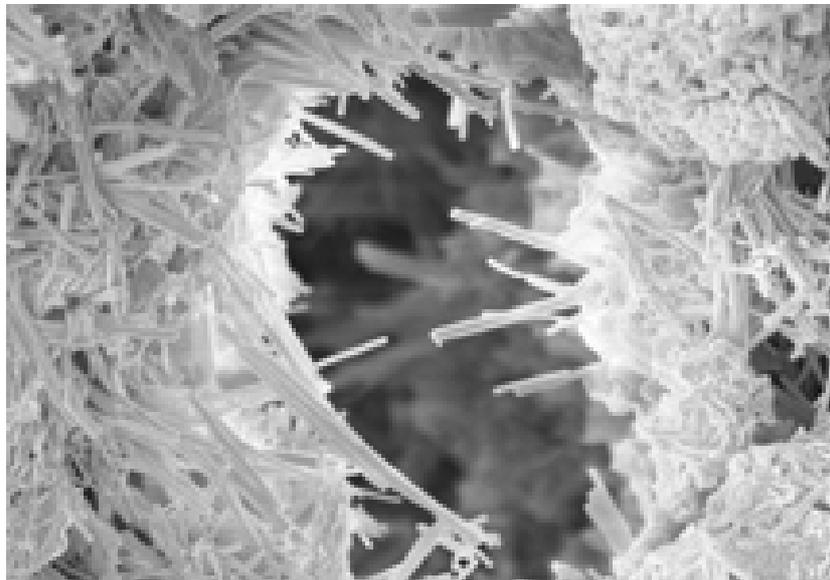


# Hochleistungsbeton unter Frost-Tau- Wechselbelastung

Schädigungs- und  
Transportmechanismen

von  
Susanne Palecki



Heft 9

---

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

Cuvillier Verlag Göttingen

Universität Duisburg-Essen  
Fachbereich Bauwissenschaften  
Fachgebiet Bauphysik und Materialwissenschaften

# **Hochleistungsbeton unter Frost-Tau- Wechselbelastung**

## **- Schädigungs- und Transportmechanismen -**

Dem Fachbereich Bauwissenschaften an der  
Universität Duisburg-Essen vorgelegte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur

von

Dipl.-Ing. Susanne Palecki

aus Essen

Essen 2005

Tag der mündlichen Prüfung  
Referent  
Korreferent  
Vorsitzender

22. September 2005  
Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil Max J. Setzer  
Prof. Dr.-Ing. habil. Jochen Stark  
Prof. Dr.-Ing. Werner Richwien

### **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 3-86537-725-4

© 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 3-86537-725-4

Meinem Vater gewidmet



## **Vorwort des Herausgebers**

Mit der vorliegenden Arbeit hat Frau Dr. Palecki den Frostwiderstand von high performance Betonen untersucht. Die Forschungsarbeit beruht zum einen auf Ergebnissen, die im EU Forschungsprojekt CONLIFE gewonnen worden sind, als auch zum anderen auf ergänzenden Untersuchungen. Die Lebensdaueruntersuchungen im Rahmen des CONLIFE Projektes umfassten eine Reihe unterschiedlicher Umweltbedingungen und Angriffsarten, die durch die verschiedenen europäischen Länder repräsentiert wurden. Insgesamt waren 10 europäische Partner an dem Projekt beteiligt. Genaue Daten sind in [S21] zu finden.

Vor diesem breiten Hintergrund vertieft die vorliegende Forschungsarbeit die Einflüsse auf den Widerstand der Hochleistungsbetone gegenüber dem Frostangriff. Insbesondere wurde untersucht, wie das Bindemittel bzw. Kombinationen von Bindemitteln, das Alter und die wichtigen Parameter bei der Herstellung und beim Design von Hochleistungsbetonen den Frostwiderstand verändern. Die Ergebnisse wurden systematisch aufgearbeitet, sodass diese Arbeit eine Fundgrube für zukünftige Untersuchungen und die Anwendung von Hochleistungsbetonen sowohl im Labor wie in der Praxis darstellt.

Essen, Dezember 2005

Max J. Setzer



## **Vorwort des Verfassers**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin 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 Anregung zu diesem Thema sowie die Unterstützung, die ganz wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Für das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiräume bei der Umsetzung meiner Ideen bin ich ihm sehr dankbar.

Ebenso danke ich sehr herzlich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Jochen Stark von der Bauhaus Universität Weimar für die Übernahme des Korreferats, die kritische Durchsicht der Arbeit und die wertvollen Anmerkungen.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Werner Richwien möchte ich mich für die Übernahme des Vorsitz der Prüfungskommission bedanken.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhl sei an dieser Stelle noch einmal ganz herzlich gedankt, ohne deren Mithilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Besonders Herrn Nawrath, Herrn Dubray und Herrn Gäbel möchte ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung meiner zahlreichen Messungen danken. Ebenso gilt mein Dank den vielen Diplomanden und studentischen Hilfskräften, ganz besonders Herrn Arslangiray, Herrn Dzewas, Herrn Kacinoglu, Herrn Neuhaus, Herrn Opitz, Frau Prager, sowie Herrn Unterberg.

Meinen Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit, insbesondere Herrn Dipl.-Ing. M. Wehling, mit dem ich eine Zeit lang das Büro geteilt habe, für die stete Gesprächsbereitschaft.

Teile meiner Arbeit entstanden im Rahmen des europäischen Forschungsprojektes CONLIFE und wurden somit dankenswerterweise von der europäischen Forschungsgemeinschaft mitfinanziert. Für die gute Zusammenarbeit und Diskussionsbereitschaft während der Projektlaufzeit danke ich zudem den folgenden beteiligten Firmen bzw. Organisationen: Bauhaus Universität Weimar (FIB), Dyckerhoff Zement AG, Italcementi S.P.A., Byggforsk - Norwegian Building Research Institute, Helsinki University of Technology, The Icelandic Building Research Institute, MC Bauchemie, SP – Swedish National Testing and Research Institute, VTT - Technical Research Centre of Finland.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich auch bei meinem Mann Ulrich für seine Geduld und langjährige Unterstützung bedanken.

Essen, Dezember 2005

Susanne Palecki



## **Synopsis**

Hochleistungsbeton charakterisiert sich zwar in erster Linie durch eine Verbesserung sämtlicher baupraktisch relevanter Eigenschaften, stellt aber auch ein Material dar, bei dem das Nanogefüge so entscheidend verändert worden ist, dass die herkömmlichen Kenntnisse über Beton nicht mehr allgemein gültig sind. Darüber hinaus ist der Entwurf einer für den Anwendungsfall geeigneten Betonmischung aufgrund der Vielzahl an einzusetzenden Stoffen schwieriger, verglichen mit herkömmlichem Beton, da Hochleistungsbeton in Abhängigkeit seiner Zusammensetzung zu unerwartetem Schadensverhalten neigt und häufig Probleme bei der Herstellung und Gewährleistung einer einheitlichen Qualität bereitet.

Unter Frost-Tau-Wechselbelastung kommt es in der Regel zu zwei Phänomenen. Bei Anwesenheit von Tausalzen charakterisiert sich eine Schädigung durch Abwittern von Partikeln an der Oberfläche, während es bei einer reinen Frostbelastung zu einer inneren Schädigung des Betongefüges kommt, durch die die Festigkeit des Materials erheblich beeinträchtigt werden kann und schließlich zum völligen Versagen des Bauteils führt.

Unter Verwendung des CDF/ CIF- Testverfahrens wurde eine breite Palette unterschiedlichster Hochleistungsbetonserien unter Frost-Tau-Wechselbeanspruchung untersucht und Unterschiede zu Normalbeton herausgearbeitet. Variationen innerhalb der Transporteigenschaften und des Schädigungsverlaufs zeigen den enormen Einfluss der Zusammensetzung sowie der Randbedingungen auf den Frostwiderstand. Es wurde ein Zusammenhang zwischen dem Frostwiderstand, der Sättigungsgeschwindigkeit bzw. Saugrate und der Porengrößenverteilung aufgestellt.

## **Abstract**

*High-performance concrete can be mainly characterized by the improvement of all relevant practical performance criteria, but represents also a material for which the nano-structure has been significantly changed, so that the conventional knowledge about concrete behaviour can be no longer applied. Besides this, the design of a high-performance concrete mix, suitable for the appropriate exposure, is rather difficult compared with traditional concrete due to the great variety of components, as high-performance concrete tends to unusual damage behaviour in dependence on its composition as well as causes problems regarding an uniform quality.*

*Under freeze-thaw exposure two phenomena could be observed. In combination with de-icing salt, scaling of particles at the surface occurs, while under pure frost attack an internal damage of the concrete matrix takes place, which degrades the strength significantly and results into a complete deterioration of the concrete structure.*

*Under application of the CDF/ CIF- test methods, a broad spectrum of different high-performance concrete mixes under freeze-thaw attack has been investigated and differences to normal concrete have been pointed out. The variation of the transport parameters and damage progress has shown the great influence of the mix design as well as the boundary conditions on the frost resistance. A relationship between frost resistance, speed of saturation i.e. saturation rate and the pore size distribution has been established.*



**I. INHALTSVERZEICHNIS**

1	Einleitung und Ziel der Arbeit .....	1
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b> .....	<b>4</b>
2.1	Entwicklung von Hochleistungsbeton .....	4
2.2	Materialspezifische Grundlagen .....	6
2.2.1	Gesteinskörnungen .....	6
2.2.2	Zement .....	7
2.2.2.1	Hydratation von Zement bei Normalbeton .....	9
2.2.2.2	Hydratation bei Hochleistungsbeton .....	11
2.2.3	Silikastaub .....	12
2.2.4	Flugasche .....	17
2.2.5	Fließmittel .....	20
2.2.6	Luftporenbildner .....	22
2.2.7	Der Wasser-Zement-Wert (w/z-Wert) .....	23
2.3	Gefügeausbildung .....	23
2.3.1	Kapillarporenwasser - Bulkwasser .....	25
2.3.2	Gelporenwasser/ adsorbiertes Wasser .....	27
2.3.3	Chemisch gebundenes Wasser .....	28
2.3.4	Entstehung von Schrumpfporen infolge Selbst austrocknung .....	28
2.3.5	Weitere Untersuchungen zum chemischen und autogenen Schwinden .....	33
2.3.6	Transportmechanismen von Wasser innerhalb des Porensystems .....	35
2.4	Festbetoneigenschaften von Hochleistungsbeton im Vergleich zu Normalbeton .....	36
2.4.1	Schwinden und Kriechen .....	36
2.4.2	Druckfestigkeitsentwicklung .....	37
2.4.3	Zugfestigkeit .....	38
2.4.4	Elastizitätsmodul .....	39
2.5	Dauerhaftigkeit von Hochleistungsbeton .....	41
2.5.1	Schädigungsmechanismen infolge Frost-Tau-Belastung .....	41
2.5.1.1	Schadensmechanismen bei Normalbeton .....	42
2.5.1.2	Frostschädigung bei Hochleistungsbeton .....	53
2.5.2	Selbstheilung .....	58
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>60</b>
3.1	Einflussfaktoren und Prüfprogramm .....	60
3.2	Verwendete Materialien und Herstellung .....	61
3.2.1	Gesteinskörnung .....	61
3.2.2	Zement .....	62

3.2.3	Zusatzstoffe – Silikasuspension und Flugasche.....	62
3.2.4	Zusatzmittel – Fließmittel und Luftporenbildner.....	62
3.2.5	Herstellung.....	63
3.3	Versuchsdurchführung.....	64
3.3.1	Übersicht der Untersuchungen.....	64
3.3.2	Frostprüfverfahren.....	66
3.3.3	Der CDF/ CIF-Test.....	67
3.3.4	Quecksilberdruckporosimetrie.....	69
3.3.5	Thermographie (DSC, Dilatometer).....	69
3.3.6	Messungen mit der Multiringelektrode.....	69
3.3.7	Mikroskopieuntersuchungen (Lichtmikroskopie, REM/ ESEM).....	70
3.4	Ergebnisse und Diskussion.....	70
3.4.1	Variation der betontechnologischen Parameter - Einfluss auf den Frostwiderstand und die Porenstruktur von Hochleistungsbeton im Vergleich zu Normalbeton.....	71
3.4.1.1	Verwendung von Zusatzstoffen wie Silikastaub und Flugasche.....	75
3.4.1.2	Verwendung verschiedener Zementzusammensetzungen.....	98
3.4.1.3	Verwendung von Zusatzmitteln wie Fließmittel und Luftporenbildner.....	108
3.4.2	Variation der Randparameter – Einfluss auf den Frostwiderstand und die Porenstruktur von Hochleistungsbeton im Vergleich zu Normalbeton.....	120
3.4.2.1	Prüfalter und Nachbehandlung.....	120
3.4.3	Einfluss von Randeffekten.....	130
3.4.3.1	Selbsteheilung bei Hochleistungsbeton im Vergleich zu Normalbeton.....	130
<b>4</b>	<b>Resumee.....</b>	<b>138</b>
4.1	Korrelation der Ergebnisse - Feuchteaufnahme und innere Schädigung.....	138
4.1.1	Einteilung der Betone in Schädigungstypen in Abhängigkeit des Feuchteaufnahmeverhaltens.....	139
4.1.2	Abhängigkeit Sättigungsrate und Frostwiderstand.....	147
4.2	Korrelation zwischen Feuchteaufnahme, innerer Schädigung und Porengrößenverteilung.....	150
4.2.1	Abschließende Grenzwertbetrachtung.....	154
4.3	Korrelation Frostwiderstand und Zusammensetzung.....	156
4.4	Korrelation Frostwiderstand und Druckfestigkeit.....	157
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>158</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>164</b>
<b>7</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>166</b>
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>181</b>

## II. INDEX

### Symbole und Indizes

Symbol	Einheit	Erklärung
$\alpha$	–	Hydratationsgrad
$\alpha_s$	–	Reaktionsgrad Silika
$\varphi_{W,F}$	°	Kontakt- oder Randwinkel zwischen Wasser und Festkörper
$\omega$	–	Gesamtwassergehalt
$\rho_{W,chem}$	g/cm <sup>3</sup>	Dichte des chem. gebundenen Wassers
$\rho_W$	g/cm <sup>3</sup>	Dichte des makroskopischen Wassers
$\rho_Z$	g/cm <sup>3</sup>	Zementdichte
$\omega_{phy}$	–	Anteil des phys. gebundenen Wassers
$\omega_{chem}$	–	Anteil des chem. gebundenen Wassers
$\omega_0$	–	Anteil des chem. und phys. gebundenen Wassers
$\upsilon_{W,kap}$	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Kapillarporenvolumen
$\upsilon_S$	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Schrumpfporenvolumen
$\gamma_{E,W}$	J/m <sup>2</sup>	Oberflächenenergie zwischen Wasser und Eis
$\gamma_{W,G}$	J/m <sup>2</sup>	Oberflächenenergie zwischen Wasser und Gas
$\mu$	J/mol	chemisches Potential
$\theta$	K	Gefrierpunkterniedrigung
$A$	cm <sup>2</sup>	Porenoberfläche
$g$	m/s <sup>2</sup>	Erdanziehung
$h$	mm, cm	Saughöhe
$K$	°C, K	Temperatur
$N_v$	1/m <sup>3</sup>	Zahl der Moleküle pro cm <sup>3</sup>
$p$	Pa	Aktueller Partialdruck
$p_0$	Pa	Sättigungsdampfdruck
$p_k$	Pa	Kapillardruck oder Kapillarsog
$p_W$	Pa	Potentialdruck von Wasser
$p_E$	Pa	Potentialdruck von Eis
$r_\rho$	nm, $\mu$ m	zylindrischer Porenradius
$r_{hyd}$	nm, $\mu$ m	hydraulischer Porenradius
$r_k$	nm, $\mu$ m	kritischer Keimradius
$R$	J/K mol	Gaskonstante (8,314)
$t$	nm	Dicke der ungefrorenen Wasserschicht zwischen innerer Oberfläche und Eis
$T$	K	Absolute Temperatur
$v_Z$	cm <sup>3</sup> /g	spezifisches Volumen des Zementes
$v_n$	cm <sup>3</sup> /	spezifisches Volumen des nicht-verdampfbar, chem. gebundenen Wassers
$V$	cm <sup>3</sup>	Porenvolumen
$V_m$	cm <sup>3</sup> /mol	Molvolumen des Wassers
$V_s$	cm <sup>3</sup>	Gesamtvolumen der festen Phase
$w$	g, kg	Anmachwassermenge

$w_n$	g, kg	Menge des nicht-verdampfbar, chem. gebundenen Wassers
$w_f$	g, kg	gefrierbare Wassermenge
$w_{n,t}$	g/g	chemisch gebundene Wassermenge zur Zeit t je g Bindemittel
$w_{n,max}$	g/g	max. chemisch gebundene Wassermenge je g Bindemittel
$Z$	g, kg	Zementmenge

### **Abkürzungen**

AKR	Alkali-Silika Reaktion
BET	Gassorptionsverfahren
CDF	Capillary Suction, de-icing agent and freeze-thaw test
CIF	Capillary Suction, internal damage and freeze-thaw test
DMR	Dynamic Magnetic Response
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
ES	Entschäumer
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscop
FA	Flugasche
FM	Fließmittel
FTW	Frost-Tau-Wechsel
FWST	Frostwiderstand
GK	Gesteinskörnung
HOZ	Hochofenzement
HPC	High-Performance Concrete
HÜS	Hüttensand
LP	Luftporen
MEL	Mikroislinsen
NS	Naphthalinsulfonat
PCE	Polycarboxylatether
RDM	Relativer dynamischer Elastizitätsmodul
REM	Rasterelektronenmikroskop
RGB	Radius-Gefrierpunktbeziehung
RH	Relative Luftfeuchte
SCC	Self Compacting Concrete
SF	Silika fume
TOC	Total organic carbon
UHPC	Ultra High-Performance Concrete
US	Ultraschall
w/z	Wasser/ Zement -Wert
w/b	Wasser/ Bindemittel -Wert
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)

## 1 Einleitung und Ziel der Arbeit

Hochleistungsbeton („*High-performance concrete*“ (HPC)) wird in erster Linie durch höhere Festigkeiten (ab  $65 \text{ N/mm}^2$  bis  $200 \text{ N/mm}^2$ ) und besondere Dauerhaftigkeitseigenschaften wie z.B. verbesserter Frostbeständigkeit, Widerstand gegenüber chemischem Angriff und geringerer Permeabilität charakterisiert. Diese besonderen Eigenschaften werden neben der Verringerung des Wasser-Bindemittel-Wertes (w/b-Wert) durch Zusatzstoffe wie Flugasche und Silikastaub erzielt. Durch die Entwicklung spezieller Fließmittel, so genannter Superverflüssiger („*superplasticizer*“), ist es darüber hinaus erst in den letzten Jahren möglich geworden, solche Betone mit einer verarbeitbaren Konsistenz herzustellen und sicher einzubauen. Durch die sich aus den besonderen Eigenschaften ergebenden Vorteile und der Möglichkeit schlankere Konstruktionen oder Brücken größerer Spannweiten herzustellen, kommt Hochleistungsbeton auch in Deutschland seit einigen Jahren vermehrt dort zum Einsatz, wo spezielle Ansprüche an ein Bauwerk gestellt werden.

Die Anwendung von Hochleistungsbeton ist aber immer noch mit einem gewissen Risiko und höheren Kosten verbunden. Die Verbesserung der Betoneigenschaften ist nur durch geeignete Materialkombinationen realisierbar. Aufgrund der Vielzahl einzusetzender Stoffe ist der Entwurf einer für den Anwendungsfall geeigneten Betonmischung schwieriger, verglichen mit herkömmlichem Beton. Wie sich bereits in der Praxis gezeigt hat, neigt Hochleistungsbeton in Abhängigkeit seiner Zusammensetzung zu unerwartetem Schadensverhalten und bereitet häufig Probleme bei der Herstellung und Gewährleistung einer einheitlichen Qualität. Dementsprechend ist bei Zugabe von Zusatzstoffen eine gleichmäßige Verteilung der Partikel in der Betonmatrix oder intakte Ausbildung der Kontaktzone auch bei sorgfältiger Herstellung nicht immer gegeben. Hochfeste Betone reagieren generell sensibler auf Schwankungen der Materialqualität und der Zusammensetzung. Gründe für dieses Verhalten sind vor allem Wechselwirkungen zwischen den Ausgangsstoffen, die zur Beeinflussung des Hydratationsverlaufes, der Mikro- und Nanostruktur sowie Porenverteilung und damit der Dauerhaftigkeit führen. Je nach chemischer Zusammensetzung erweisen sich somit nicht alle Materialkompositionen als kompatibel, was zum einen intensive Voruntersuchungen notwendig macht, zum anderen gesonderte Eignungsprüfungen des Betons auf der Baustelle erfordert. Dies macht neben den reinen Materialkosten, die preislich über denen von Normalbeton liegen, die Herstellung und Anwendung von Hochleistungsbeton deutlich teurer.

Aufgrund bisheriger Erfahrungen ist der Einsatz von Hochleistungsbeton daher immer noch für höhere Festigkeiten ab C90/105 nur nach Zulassung im Einzelfall möglich. Ein Qualitätssicherungsplan sowie ständige Überwachung sind ab einer Festigkeit von C55/67 vorgeschrieben. Eine standardisierte Anwendung wird zwar von der Industrie angestrebt, ist aber noch nicht in Aussicht, da die oben erwähnten Materialwechselwirkungen oder Einflüsse verschiedener Komponenten auf die Materialeigenschaften bisher nur unzureichend beschrieben und analysiert worden sind. In den meisten Fällen werden die Probleme, die sich bei der Herstellung und Anwendung von Hoch-

leistungsbeton ergeben, auf andere Faktoren zurückgeführt. Dies liegt vor allem daran, dass bisher nur wenige Daten vorliegen, die zeigen, welche Einflussparameter die Dauerhaftigkeit von Hochleistungsbeton beeinflussen bzw. Aussagen zur Lebensdauer vorhersagen liefern könnten. Für die Gewährleistung dauerhafter hochfester Bauwerke ist die Prüfung des Frost- und Frost-Tausalz widerstandes ein wichtiger Aspekt.

Grundsätzlich lässt sich ein Frostschaden bei Anwesenheit von Tausalzen durch Abwittern von Partikeln, i.d.R. Mörtel oder kleinere Zuschlagkörner, an der Oberfläche charakterisieren. Dazu kommt in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Betons oft auch eine innere Schädigung des Betongefüges, die beim reinen Frostangriff überwiegt. Die Festigkeit des Materials wird dadurch ganz erheblich beeinträchtigt und kann schließlich zum völligen Versagen des Bauteils führen. Hier ist es unerlässlich, mit geeigneten Prüfmethode eine beginnende Schädigung frühzeitig festzustellen und entsprechende Maßnahmen wie z.B. der Aufbringung von Oberflächenschutzsystemen zu ergreifen. Im Labor kann der Frostwiderstand einer Betonmischung mit so genannten Frost-Tau-Wechsel Prüfungen durchgeführt werden. Reproduzierbare Ergebnisse lassen sich mittels des CDF/ CIF-Testes erzielen, mit dem praxisnah ein Angriff simuliert und die innere sowie äußere Schädigung eindeutig bestimmt werden kann. Der zu prüfende Beton wird dabei durch die Frost-Tau-Wechsel, gemäß dem Model von SETZER künstlich gesättigt. Nach Erreichen der kritischen Sättigung genügen wenige Frost-Tau-Wechsel, um den Beton vollständig zu zerstören.

In der Literatur sind bislang recht widersprüchliche Aussagen zum Verhalten von Hochleistungsbeton gegenüber Frost- und Frost-Tausalzeinwirkung zu finden. Daten über die Abschätzung der Lebensdauer von Hochleistungsbeton gibt es derzeit noch nicht. Dabei bleibt generell die Frage offen, ob für Hochleistungsbeton spezielle Anforderungen an den Frostwiderstand gelten sollten. Die Normung sieht derzeit für Hochleistungsbeton keine Einschränkung hinsichtlich der Zusammensetzung vor, wenn dieser Frost- oder Frost-Tausalzbelastung ausgesetzt ist. Eine Regelung der maximalen Zugabemenge von Zusatzstoffen wie Silikastaub oder Flugasche ist allgemein für Beton in der DIN 1045 festgelegt worden, die sich aber nur auf den Korrosionsschutz von bewehrten Bauteilen bezieht. Nach DIN 1045 gilt Hochleistungsbeton als frostbeständig, wenn geeignete Zuschläge (eF nach DIN 4226) verwendet werden. Flugasche darf bei frostbelasteten Bauteilen dem w/b-Wert nicht angerechnet werden. Der Einsatz von Luftporenbildnern wird nicht zwingend vorgeschrieben.

Da Hochleistungsbetone grundsätzlich betrachtet ein verändertes Materialverhalten im Vergleich zu Normalbeton aufweisen, was nicht nur für die charakteristischen Kenngrößen gilt, unterscheidet sich auch das Frostverhalten. Hauptursache hierfür ist die deutlich dichtere und sprödere Matrix. Silikastaub, Flugasche oder Zusatzmittel wie Fließmittel oder Verflüssiger, die zur Herstellung von Hochleistungsbetonen eingesetzt werden, beeinflussen die Betonstruktur ganz erheblich. Aufgrund der vielfältigen Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Zusammensetzung von Hochleistungsbeton variiert auch die innere wie äußere Schädigung unter Frostbeanspruchung ganz entscheidend.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ausgehend von den Erkenntnissen, die derzeit über die Frostschädigung von Normalbeton existieren, das Schadensverhalten von Hochleistungsbeton in Abhängigkeit seines Designkonzeptes und der Porenstruktur systematisch untersucht werden. Es soll die Frage geklärt werden, inwieweit eine Modellierung der Porenstruktur über die Dosierung von Zusatzmitteln und Zusatzstoffen zu einer gezielten Beeinflussung der Frostbeständigkeit führen kann, und ob es Einschränkungen hinsichtlich der Zusammensetzung bei frostbelasteten Bauteilen aus Hochleistungsbeton gibt. In dieser Arbeit wurde daher ein breites Spektrum an unterschiedlichen Hochleistungsbetonen auf ihre Frostbeständigkeit geprüft und die innere Schädigung sowie Feuchteaufnahme gemessen. Eine Beschreibung dieser Parameter ermöglichte es, konkretere Aussagen zum Schadenszeitpunkt sowie der Lebensdauer von Hochleistungsbeton in Abhängigkeit der Zusammensetzung zu treffen. Anomalien im Schadensverhaltens konnten nach eingehender Analyse mehr Aufschluss über die Schadensmechanismen bei Hochleistungsbeton geben.

Zusammengefasst ergab sich also aus den oben genannten Punkten die folgende Fragestellung, die zur Motivation dieser Arbeit führte:

1. Inwieweit unterscheidet sich das Schadensverhalten infolge Frost-Tau-Wechsel-Belastung von Hochleistungsbeton im Vergleich zu Normalbeton bzw. sind die Schadensmechanismen, die für Normalbeton gelten, übertragbar auf hochfeste Betone?
2. Inwiefern beeinflussen Zusatzstoffe und Zusatzmittel den Schadensverlauf, insbesondere im Hinblick auf die Feuchteaufnahme und innere Schädigung? Sind Einschränkungen hinsichtlich der Zusammensetzung sinnvoll?
3. Welche Einflussfaktoren und Randbedingungen spielen bei Hochleistungsbeton eine Rolle im Hinblick auf die Frostbeständigkeit?
4. Gibt es in Abhängigkeit der Zusammensetzung ein einheitliches Bewertungsmerkmal?
5. Lässt sich über die Zusammensetzung bzw. die gezielte Zugabe von Zusatzstoffen und Zusatzmitteln der Frostwiderstand modifizieren, insbesondere unter Berücksichtigung der Porengrößenverteilung?

## 2 Grundlagen

### 2.1 Entwicklung von Hochleistungsbeton

Durch die enorme Entwicklung in der Betontechnologie innerhalb der letzten 35 Jahre ist es zu einer Vielzahl an neuen Produkten und elementaren Verbesserung der Eigenschaften herkömmlicher Betone gekommen. Zunächst nur in den 70 iger Jahren des letzten Jahrhunderts in Skandinavien beispielsweise für Ölplattformen eingesetzt, nahm die Anwendung der **hochfesten Betone** („*high-performance concrete*“) auch in anderen Ländern wie USA oder Japan rapide zu. Hier wurden die Vorteile dieses neuen Baustoffs besonders für Bürotürme mit schlankeren Stützenquerschnitten und geringeren Bewehrungsgehalten genutzt.

Während Normalbeton in der Regel grundsätzlich aus Wasser, Zement und Gesteinskörnung hergestellt werden kann, handelt es sich bei Hochleistungsbeton um ein Mehrstoff-System, bei dem neben den üblichen Betonkomponenten zusätzliche Bindemittel wie Silika oder Flugasche sowie Zusatzmittel wie Fließmittel oder Verflüssiger eingesetzt werden. Dies geschieht um zum einen höhere Festigkeiten zu erreichen, zum anderen aber um die Betonstruktur so dicht zu gestalten, dass das Eindringen von Flüssigkeiten oder Tausalzen erschwert wird, so dass ein hoher Widerstand gegen äußere Angriffe gegeben ist. Der Einsatz von Zusatzmitteln macht die Herstellung von Hochleistungsbeton erst möglich, da aufgrund der geringen Anmachwassermenge der Beton ansonsten kaum zu verarbeiten ist. Mit Hilfe neu entwickelter hochwirksamer Fließmittel kann der Anmachwassergehalt auf ein Minimum reduziert und ein dennoch gut zu verarbeitenden Beton erzielt werden. Durch diese Entwicklung ist es möglich, Betone mit Wasser-Bindemittel-Werten (w/b-Wert) von bis zu 0,18 herzustellen, die dann aber schon zu den ultrahochfesten Betonen (UHPC) zählen.

Eine präzise Definition für Hochleistungsbeton gibt es grundsätzlich nicht. Es handelt sich vielmehr um eine integrale Bezeichnung für eine Vielzahl an Betonen, die entsprechende Eigenschaften aufweisen. So lässt sich z.B. nach GRIMM [G6] Hochleistungsbeton wie folgt definieren: „Hochleistungsbeton ist ein Beton, hergestellt aus geeigneten Materialien, verbunden mit einer ausgewählten Rezeptur und wird entsprechend sorgfältig gemischt, transportiert, eingebracht, verdichtet und nachbehandelt. Der daraus resultierende Beton weist herausragende Eigenschaften im Bauteil auf, in der Umgebung, welcher er ausgesetzt ist und bei Belastungen, denen er während seiner konzipierten Lebensdauer unterworfen ist“.

Rückblickend betrachtet, wurden Betone mit hohen Druckfestigkeiten von über 100 N/mm<sup>2</sup> schon wesentlich früher als 1970 hergestellt. Jedoch erforderte dies einen so hohen technologischen Aufwand, dass eine Umsetzung in der Baupraxis nicht möglich war. Erst durch die Erfindung von Hochleistungsverflüssigern konnten hochfeste Betone bis 100 N/mm<sup>2</sup> hergestellt und verarbeitet werden. Mit dem Einsatz von Silika- und Flugasche als Zusatzstoff konnte ab 1980 auch die Herstellung von Betonen mit einer Druckfestigkeit über 100 N/mm<sup>2</sup> sichergestellt werden [R3], [R5], [S6].

In Deutschland wurde Hochleistungsbeton erst deutlich später angewendet, da das Fehlen von Regelwerken für hochfesten Beton eine breitere Anwendung lange Zeit verhinderte. Bis heute ist für Hochleistungsbeton und Festigkeiten ab C90/105 eine bauaufsichtliche Zulassung im Einzelfall notwendig. Allerdings wurde in den letzten Jahren dem Thema Hochleistungsbeton mehr Beachtung geschenkt, insbesondere im Zuge der Einführung der europäischen Normen. 1995 wurde als Ergänzung zur DIN 1045, die nur Betone bis Festigkeitsklasse B55 berücksichtigt, die Richtlinie für hochfesten Beton des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton veröffentlicht, die Regelungen für Betone der Festigkeitsklassen B65 bis B115 beinhaltet [1], [2]. Diese Regelungen erleichterten die Benutzung von Hochleistungsbeton im Stahlbetonbau. Während in der europäischen Norm EC 2 bzw. DIN 1045-1 bis 2001 nur Festigkeitsklassen für Beton bis C50/60 aufgeführt wurden, sind in der Betonnorm DIN EN 206-1 und deren deutschen Verwendungsregeln sowie neuester DIN 1045-1 bereits Betone bis C 100/115 berücksichtigt, wobei für die Festigkeitsklassen C 90/105 und C 100/115 aber eine allgemeine Zulassung oder eine Zustimmung im Einzelfall sowie ein Qualitätssicherungsplan erforderlich wird [11]. Ab einer Festigkeit von C55/67 werden seit 2001 erhöhte Anforderungen an die Bauüberwachung gestellt. In der DIN 1045-1 bzw. DIN EN 206-1 wird Beton mit einer Festigkeitsklasse über C 60/75 bei Schwer- und Normalbeton und über LC 55/60 bei Leichtbeton als hochfester Beton bezeichnet. Die Definition der Festigkeitsklassen wird international sehr unterschiedlich gehandhabt.

Hochleistungsbeton fand bisher grundsätzlich überall dort Verwendung, wo besondere Anforderungen an Beton und seine Eigenschaften gestellt werden. Dies sind z.B. hochbeanspruchte Druckglieder im Hochhaus- und Brückenbau, Offshore-Bauwerke, Fertigteile oder aber Oberflächenschutz- und Instandsetzungs-Systeme. Neben Vorteilen wie verbesserten Dauerhaftigkeitseigenschaften, geringeren Bewehrungsgehalten und schlankeren Bauteilabmessungen, sind aber auch verkürzte Verdichtungs- und damit Hehrstellungszeiten verbunden mit geringerem Personalaufwand beim Einsatz von Hochleistungsbeton zu nennen. Bei der Anwendung auf der Baustelle ist ein Qualitätssicherungsplan notwendig, der die Qualität des Betons durch die höheren Ansprüche an den Werkstoff gewährleisten soll, allerdings nicht alle Parameter mit einbezieht.

Mittlerweile ist es möglich, Betone mit Festigkeiten über 200 N/mm<sup>2</sup> herzustellen, die zu den **ultrahochfesten Betonen** („*ultra-high-performance concrete*“) gezählt werden. Um solche Druckfestigkeiten zu erreichen sind neben den Bestandteilen, die auch für Hochleistungsbetone verwendet werden, eine weitere Reduzierung des w/b-Wertes, fein abgestufte Sieblinien, Fasern sowie zusätzliche Maßnahmen wie Wärmebehandlungen notwendig. Insbesondere die Zugabe von Drahtfasern führt zu einer deutlichen Steigerung der Druck- und Biegezugfestigkeiten, da es zu einer Behinderung der inneren Rissausbreitung kommt, aufgrund dessen die Rissöffnung verzögert wird. Wichtig ist außerdem die Art der Nachbehandlung, da bei w/b-Werten unter 0,25 durch den langsamen Hydratationsverlauf die Austrocknung besonders groß ist [K11].

Betone, bei denen durch die enorme Fließfähigkeit ein Ausbreitmaß größer als 63 cm erreicht werden kann, werden als **selbstverdichtende Betone** („*self compacting concrete*“) bezeichnet. Bei solchen Betonen soll eine hohlraumarme Ausfüllung der Schalungen mit optimaler Umhüllung der Bewehrung und Entlüftung nur aufgrund des Eigengewichts des Betons erfolgen, ohne äußere manuelle Einwirkung. Wichtig dabei ist, dass der Beton nicht sedimentiert, er muss also ausreichend fließfähig sein und eine sehr hohe Gefügestabilität besitzen, so dass ein Entmischen verhindert wird. Aufgrund dessen ist hier die Kornabstufung der Einzelkomponenten sehr wichtig. Selbstverdichtender Beton muss bestimmte Anforderungen an das Setzfließmaß, die Fließzeit sowie das Blockierverhalten im Falle von Hindernissen erfüllen, um als solcher bezeichnet werden zu können. In der Literatur wird davon abgesehen, dass seine Dauerhaftigkeitseigenschaften in etwa denen von Normalbeton entsprechen [D2], [L13].

## 2.2 Materialspezifische Grundlagen

Die nachfolgend aufgeführten Kapitel stellen kurz die Unterschiede zwischen der Verwendung der Ausgangsmaterialien bei Normal- und Hochleistungsbeton dar mit besonderem Augenmerk auf ihre Anwendung bei Frost- und Frost-Tausalzbelastung. Um die Unterschiede der Hydratation zwischen Normal- und Hochleistungsbeton betrachten zu können, wird in diesem Kapitel zuerst allgemein auf die Hydratation von Zement und Wasser bzw. die daraus entstehenden C-S-H-Phasen und ihre Klinkerphasenzusammensetzung eingegangen.

### 2.2.1 Gesteinskörnungen

Obwohl die Lastabtragung über das Korngerüst des Gesteinkorns erfolgt, beeinflusst bei **Normalbeton** die Gesteinskörnung die Betonfestigkeit i.d.R. nicht. Die Kornfestigkeit ist bei Normalbeton normalerweise deutlich höher als die Festigkeit des Zementsteins bzw. der Kontaktzone zwischen Zementsteinmatrix und Gesteinskörnung. Bei porigen Gesteinen, die bei Leichtbeton oder bei hochfesten Betonen verwendet werden, kann die Festigkeit der Gesteinskörnung maßgebend werden (s. Kapitel 2.4.1) [M6]. Um eine möglichst hohlraumarme Sieblinie zu erhalten, muss das Verhältnis der Korngrößen zueinander so gewählt werden, dass die Hohlräume zwischen den Körnern einer Korngruppe gerade von den Körnern der nächst kleineren ausgefüllt werden. Dadurch lässt sich die größte Dichtigkeit, der geringste Zementleimbedarf und die höchste Festigkeit erreichen [8], [9], [K17].

Die Anforderungen an Gesteinskörnungen sind in DIN 4226 geregelt [8], [9]. Danach müssen diese ausreichend fest (Druckfestigkeit bei Gestein mit dichtem Gefüge > 100 N/mm<sup>2</sup>) und frost- bzw. witterungsbeständig sein, dürfen keine oder nur geringe mörtel- oder betonschädlichen Bestandteile enthalten und sollten eine günstige Kornform und Zusammensetzung besitzen. Zuschläge mit gedrungener Kornform ergeben höhere Betonfestigkeiten als längliche oder plattige Körner, insbesondere bezogen auf die Zugfestigkeit. Splittrige und raue Gesteine erhöhen den Wasserbedarf aufgrund der schlechten Verdichtungswilligkeit und der größeren Oberfläche, ggf. ist bei diesen auch eine Erhöhung des Sandgehaltes zur Verdichtung notwendig. Allerdings

haften raue Kornoberflächen besser am Zementstein als glatte, was zu einer besseren Gefügeverzahnung und damit zu einer höheren Biegezugfestigkeit führt [K17].

Bei **Hochleistungsbeton** darf im allgemeinen außer Rest- bzw. Recyclinggesteinskörnungen jede Gesteinskörnung, die den gewünschten Anforderungen an das Bauteil entspricht, verwendet werden. Allerdings ist für eine optimale Verarbeitbarkeit auf eine optimierte Sieblinie zu achten, da sich der Einfluss der Sieblinie hier stärker auswirkt als bei Normalbeton. Insbesondere Mischungen mit sehr niedrigem w/b-Wert und Splitten sind extrem wasserarm und erfordern deshalb besondere Beachtung bei der Auswahl der Sieblinie. Silika, das eine zusätzliche Klebewirkung besitzt, erschwert die Verarbeitung der Mischung zusätzlich. Die Sieblinie nach FULLER, bei der rechnerisch die höchste Packungsdichte erreicht wird und die relativ sandarm ist, hat sich als geeignet erwiesen. Abgesehen davon ist ein Größtkorn von 16 mm nicht zu überschreiten, um Störstellen und Spannungsspitzen zu vermeiden [K17]. Grundsätzlich werden bei Hochleistungsbeton aufgrund der höheren Festigkeit und besseren Verzahnung bevorzugt Basaltsplitte eingesetzt. Bei niedrigeren Festigkeiten unter 100 N/mm<sup>2</sup> werden aufgrund der besseren Verarbeitungseigenschaften von Rundkörnern Quarzkiese verwendet. Da bei Hochleistungsbeton die Zementsteinmatrix i.d.R. eine höhere Festigkeit aufweist als die Gesteinskörnung und damit diese die Druckfestigkeit signifikant beeinflusst, ist die Auswahl des Gesteinskorns und der Sieblinie von besonderer Bedeutung.

Der **Frostwiderstand** der Gesteinkörnung hängt in erster Linie vom Hohlraumgehalt und dem Haftungsvermögen ab. Dabei spielen wie bereits erwähnt die Dichtigkeit der Kontaktzone zwischen Zementstein und Gesteinskorn eine große Rolle, sowie die mineralogische Beschaffenheit und Festigkeit der Gesteinskörnung. Ebenfalls ausschlaggebend ist für die Frost- und Frost-Tausalzbeständigkeit des Gesteinskorns die thermische Längenänderung bei Befeuchtung und Trocknung, was bei großen Unterschieden zu inneren Spannungen führen kann. Besonders anfällig gegen Frostangriff sind Gesteine mit hohen Porositäten und feiner Porenstruktur [K1]. Weitere Klarheit über den Einfluss und die Messung der Frostständigkeit von Gesteinskörnungen bringt die Arbeit von HEINE [H8]. Es werden allgemein Schadensbilder wie das „*D-cracking*“ oder das Abplatzen dünner Mörtelschichten, so genannter „*pop-outs*“ unterschieden.

### 2.2.2 Zement

Der Zementklinker besteht hauptsächlich aus chemischen Verbindungen von CaO mit SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s. Tabelle 1). Hierbei handelt es sich um idealisierte reine Klinkerphasen, die so im industriell hergestellten Zementklinker nicht oder nur teilweise vorliegen. Außerdem enthalten ist noch freies CaO, freies MgO, nicht kristallisierte Schmelze und Spurenelemente sowie i.d.R. Alkalisulfate wie Arcanit (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Die Festigkeitsbildung wird hauptsächlich durch die silikatischen Klinkerphasen C<sub>3</sub>S, welche für eine hohe Anfangsfestigkeit verantwortlich sind, und C<sub>2</sub>S, das die Endfestigkeit mit bestimmt, beeinflusst. Beim C<sub>2</sub>S ist die Modifikation d.h. die genaue che-

mische Zusammensetzung für die Festigkeitsentwicklung entscheidend.  $C_3A$  und  $C_4AF$  besitzen dagegen nur geringe Endfestigkeiten.

Tabelle 1: Zusammensetzung des Zementklinkers [10].

Bezeichnung des reinen Minerals	Bezeichnung des im Klinker vorliegenden Minerals	Formel	Kurzzeichen	Anteile im Klinker [M.-%]	
				im Mittel	Extremwerte
Tricalciumsilicat	Alit	$3CaO \cdot SiO_2$	$C_3S$	63	45-80
Dicalciumsilicat	Belit	$2CaO \cdot SiO_2$	$C_2S$	16	0-32
Tricalciumaluminat	Aluminat	$3CaO \cdot Al_2O_3$	$C_3A$	11	7-15
Calciumaluminatferrit	Aluminatferrit	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	$C_2(A,F)$	8	4-14

Zur Vergrößerung der reaktionsfähigen Oberfläche wird der zunächst walnussgroße Klinker fein gemahlen. Dabei hängt die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Festigkeitsanstieg während der Zementerhärtung von der Größe dieser Oberfläche ab. Daraus resultieren die drei Zementfestigkeitsklassen - 32,5, 42,5 und 52,5 - die aufgrund der 28-Tage-Druckfestigkeit des Normmörtels definiert werden. In Tabelle 2 sind Werte für die spezifische Oberfläche verschiedener Zementarten angegeben. Bei ständig ausreichendem Feuchteangebot erreichen Zemente unterschiedlicher Mahlfineinheiten jedoch annähernd gleiche Endfestigkeiten.

Tabelle 2: Anhaltswerte für die Mahlfineinheit bzw. die daraus resultierenden spez. Oberflächen von Zementen [S42].

Zementart	spezifische Oberfläche in $cm^2/g$
CEM I 32,5	2400 - 4000
CEM I 42,5	2800 - 4500
CEM I 52,5	4000 - 6000
CEM II /A-P	3000 - 5500
CEM III 32,5	3000 - 4000
CEM III 42,5	3300 - 4500

Der gemahlene Klinker reagiert sofort nach Wasserzugabe, so dass eine Verarbeitung wegen des schnellen Ansteifens nicht möglich ist [A2], [S42]. Um das Erstarren zu verzögern, wird dem Zement ein Sulfatträger, z.B. Gips und/ oder Anhydrit zugegeben. Dieser reagiert mit dem  $C_3A$  und bildet auf den  $C_3A$ -Körnern zunächst Trisulfat (Ettringit). Durch diese Hüllenbildung wird die schnelle Reaktion des  $C_3A$  verlangsamt. Ohne Zugabe eines Sulfatträgers bilden sich sofort nach Wasserzugabe tafelförmige Calciumaluminathydrate ( $C_4AH_{13}$ ), die sofort erstarren. Die Anwendung von Zementen ist je nach Expositions-kategorie in der DIN 1045 bzw. EN 206 geregelt [2], [11]. Für die Klasse XF werden derzeit keine Einschränkungen hinsichtlich der zu verwendenden Zementart erhoben. Sie müssen lediglich der DIN 1164 [7] entsprechen. Bei den Klassen XF2 und 4 ist eine Mindestfestigkeitsklasse von 32,5 bzw. 42,5 gefordert. Bei Exposition unter XF4 dürfen CEM III/B Zemente nur für Wasserbauwerke und Räumlerlaufbahnen eingesetzt werden.

Bezüglich des **Frost- und Frost-Tausalzangriffs** spielt die Zementart selbstverständlich einen großen Einfluss, wobei es sich bei der inneren Schädigung hauptsächlich um ein physikalisches Problem handelt, da die Porenstruktur verändert wird. Über die Mahlfineinheit und chemische Zusammensetzung des Zementes wird die Hydratationsgeschwindigkeit und die Kapillarporosität beeinflusst, was große Auswirkungen auf den Frostwiderstand hat [W10]. CEM III Betone weisen dabei trotz gleichem oder geringerem Hydratationsgrades eine dichtere Struktur als Portlandzemente auf. Dies wurde vorwiegend der Bildung von Ettringit (Sekundärettringit) zugeschrieben [S42], [S43].

Für **Hochleistungsbeton** hat die chemische Zusammensetzung des Zements große Auswirkungen auf die Festigkeitsentwicklung und die Dauerhaftigkeitseigenschaften. Mahlfineinheit und Phasenzusammensetzung bewirken unterschiedliche Endfestigkeiten aber auch u. U. unterschiedliche Porengrößenverteilungen. Nach HELD [H9] beeinflussen sehr fein oder sehr grob gemahlene Zemente das Erreichen weicher Konsistenzen. Zemente mit einer Mahlfineinheit zwischen 4000-4500 cm<sup>2</sup>/g erwiesen sich als sehr geeignet, da sie das Kornspektrum des Frischbetons am besten ausfüllen, was der Festigkeitsklasse 42,5 entspricht. Diese werden am häufigsten für Hochleistungsbetone empfohlen.

### 2.2.2.1 Hydratation von Zement bei Normalbeton

Die aus den Zementbestandteilen unter Einbindung von Wasser entstehenden kristallwasserhaltigen Neubildungen, die Hydratphasen, sind in Tabelle 3 vereinfacht dargestellt, wobei die verschiedenen Modifikationen der Hydratphase generell unterschiedliche chemisch gebundene Wassermengen aufweisen. Zugrunde gelegt wird das von STARK et. al. 2003 veröffentlichte Modell zur Portlandzementhydratation [S45].

Tabelle 3: Erhärtungsprodukte der Hydratation der Zementklinkerphasen [K10]

Zementleim (Klinkerphasen+ Anmachwasser)	Reaktion	Zementstein (Hydratphasen)
$2 C_3S + xH_2O$	→	$C_3S_2 \cdot 3H_2O + 3 Ca(OH)_2$
$2 C_2S + xH_2O$	→	$C_3S_2 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2$
$C_3A + CaSO_4 + xH_2O$	→	$C_3A \cdot 3 CaSO_4 \cdot 32 H_2O$ bzw. bei Sulfatmangel $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12 H_2O$ Trisulfat Monosulfat
$C_4AF + CaSO_4 + xH_2O$	→	$C_3A(A,F) \cdot 3 CaSO_4 \cdot 32 H_2O$ bzw. bei Sulfatmangel $C_3A(A,F) \cdot CaSO_4 \cdot 12 H_2O$ Trisulfat (AFt) Monosulfat (Afm)
$C_3A + xH_2O + CH$	→	$C_4AH_{19}$ bzw. bei späterer Trocknung $C_4AH_{13}$ Tetracalcium- aluminathydrat
$C_4AF + xH_2O$	→	$C_4(A,F)AH_{19}$ bzw. bei späterer Trocknung $C_4(A,F)AH_{13}$ Tetracalcium- aluminatferrithydrat

Dominierend auf die Hydratation wirkt sich die im Frühstadium ablaufende Bildung von Ettringit sowie die Reaktion des Alits zu C-S-H-Phasen aus. Der zeitliche Ablauf der Hydratation mit Bildung der verschiedenen Hydratphasen, was in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist, teilt sich nach [S45] wie folgt auf:

**Induktionsperiode (Anfangsstadium):** In den ersten Minuten nach Wasserzugabe reagiert das  $C_3A$  mit dem Sulfatträger zu Ettringit, Syngenit sowie sekundärem Gips. Durch das Ablöschen des freien CaO wird darüber hinaus Portlandit gebildet, welcher weiter zu Ettringit reagieren kann. Die Ettringitnadeln weisen während dieser Frühphase Längen bis ca. 500 nm auf. Die Reaktion des  $C_4AF$  läuft ähnlich der des  $C_3A$ , nur erheblich langsamer ab. Um die  $C_3S$ - und die  $C_2S$ -Phase bildet sich eine geschlossene Reaktionsschicht, die die Reaktionsgeschwindigkeit stark reduziert.

**Dormante Periode (Ruhestadium):** Nach ca. 1 Stunde endet die Reaktion des  $C_3A$  mit dem Sulfatträger. Im Gegensatz zu früheren Modellen, geht man heute davon aus, dass das Ettringit stabil bleibt und nicht wie ursprünglich angenommen in Mono-sulfat umgewandelt wird [L9], [S44], [S45]. Bei Sulfatmangel kommt es lediglich zu einem bevorzugten Längenwachstum des Ettringits oder aber zur Bildung von Calciumaluminathydrat.

**Accelerationsperiode (Beschleunigungsphase):** Nach ca. 2-3 Stunden entstehen die ersten nadelförmigen C-S-H-Phasen aus der Reaktion des Alits, die im weiteren Verlauf eindimensional nadelförmig anwachsen. Es folgt der Erstarrungsbeginn des Zementes. Durch diese sich entgegenwachsenden C-S-H-Nadeln entsteht eine starke Gefügeverzahnung. Der Hohlraum zwischen den Zementkörnern wird zunehmend verdichtet und stärker verzahnt. Die Hydratation der  $C_2S$ -Klinkerphase beginnt etwas später und läuft langsamer ab. Das bei der Hydratation freigesetzte  $Ca(OH)_2$  liegt nach Sättigung der wässrigen Lösung als kristallines Portlandit vor. Nach ungefähr 5 Stunden beginnt sich das Syngenit zu Kaliumsulfat und Sekundärgips zu zersetzen.

**Decelerationsperiode (Abklingstadium):** Durch die zunehmend dichter werdende Hülle aus C-S-H-Phasen um die Klinkerpartikel herum, kommt es zu einer Verlangsamung der Reaktionen. Die Hydratationsgeschwindigkeit sinkt.

**Finalperiode (Endstadium):** Nach 1 bis 2 Tagen laufen die Reaktionen nun nur noch diffusionskontrolliert ab. Sie verlangsamen sich weiterhin bis zum Endzustand, welcher erst nach Monaten erreicht werden kann.

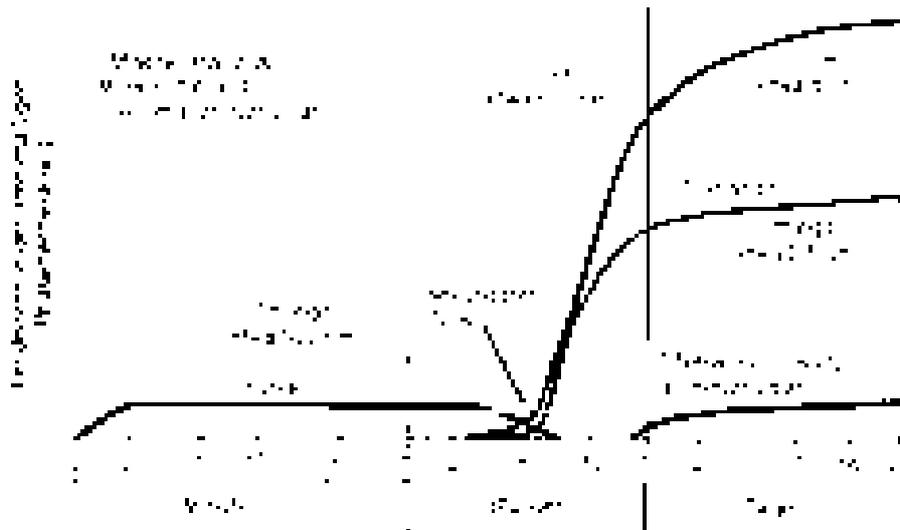


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen und der Gefügeentwicklung bei der Hydratation des Zementes nach STARK ET. AL. [S45]

Es handelt sich bei der Hydratation von Zement um eine exotherme Reaktion, wobei die Hydratationswärmeentwicklung der verschiedenen Klinkerphasen stark voneinander abweicht (s. Tabelle 4). Bautechnisch ist die Wärmeentwicklung vor allem in den ersten Tagen von Bedeutung. Sie hängt in erster Linie von der Zusammensetzung und Mahlfineinheit des Zementes ab.

Tabelle 4: Erhärtung und Hydratationswärmeentwicklung der Klinkerphasen [S9].

Klinkerphasen	Erstarren, Anfangserhärtung	Hydratationswärme	
			[kJ/kg]
C <sub>3</sub> S	schnelle Erhärtung	hoch	500
C <sub>2</sub> S	langsame, stetige Erhärtung	niedrig	260
C <sub>3</sub> A	schnelles Erstarren	sehr hoch	870 <sup>1)</sup> , 1340 <sup>2)</sup>
C <sub>4</sub> AF bzw. C <sub>2</sub> (A,F)	langsame, stetige Erhärtung	mittel	420

<sup>1)</sup> Reaktion des C<sub>3</sub>A nur mit Wasser  
<sup>2)</sup> Reaktion des C<sub>3</sub>A mit Wasser und dem im Zement enthaltenen CaSO<sub>4</sub>

### 2.2.2.2 Hydratation bei Hochleistungsbeton

Bei Hochleistungsbeton unterscheidet sich der Ablauf der Hydratation insofern, als das bei niedrigen w/z-Werten, wie es bei Hochleistungsbeton der Fall ist, der Zement nicht mehr vollständig hydratisieren kann. Es verbleibt unhydratisierter Zement innerhalb der Matrix, wobei die einzelnen Zementkörner wie hochfeste Gesteinskörner zusätzlich zur Festigkeit beitragen. Zwischen den Zementpartikeln befindet sich nahezu kapillarporenfrees Zementgel. Durch den geringen Wasseranteil stagniert die Hydratation in Abhängigkeit des w/z-Wertes bei Hochleistungsbeton u. U. schon zu einem recht frühen Zeitpunkt. Die relative Feuchte im System nimmt gleichzeitig rapide ab und führt somit zu einer erhöhten Selbstaustrocknung im Porensystem. Schrumpfporen entstehen, die bei Hochleistungsbeton eine wichtige Rolle spielen (s. Kapitel 2.3.4).

Aufgrund dieser Beeinflussung der Hydratation und der Zugabe von Zusatzstoffen wie Silikastaube oder Flugasche sowie Zusatzmitteln verläuft die Erhärtung bei Hochleistungsbeton erwartungsgemäß anders ab. Inwiefern sich aufgrund dessen bestimmte Hydratphasen mehr oder weniger stark ausbilden, ist in der Literatur noch nicht explizit geklärt worden. Bekannt ist aber, dass die Hydratation bei niedrigen w/z-Werten beschleunigt abläuft und zwar unter stärkerer Wärmefreisetzung. Insbesondere Zusatzstoffe wirken dabei als Keimsubstrat für die Zementhydratation, so dass die „dormante“ Phase während der Hydratation verkürzt wird. Fließmittel hingegen führen i.d.R. zu einer Verzögerung der Reaktion [L9].

### 2.2.3 Silikastaub

Silikastaub fällt als Kondensat im Lichtbogenofen an und wird mittels Elektrofiltern in der Rauchgasreinigung aus dem Rauchgas abgeschieden [R5], [S42]. Dieses Kondensat besteht aus glasigen, kugelförmigen ca. 100-200 nm durchmessenden Partikeln und besitzt somit bis zu 100 mal kleinere Korndurchmesser als die der Portlandzementkörner. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt dementsprechend zwischen 200.000 und 300.000 cm<sup>2</sup>/g. Die Dichte beträgt ca. 2,2 kg/dm<sup>3</sup>. Der Hauptbestandteil ist amorphes SiO<sub>2</sub>, dessen Anteil je nach Herstellungsprozess bzw. Endprodukt zwischen 80 und 99 M.-% beträgt [R5].

Im Gegensatz zum kristallinen Siliziumdioxid ist das amorphe, im ungeordneten Raumgitter vorliegende SiO<sub>2</sub> reaktionsfähig [H10]. Es reagiert als hochreaktives Puzzolan in erster Linie mit dem freien Ca(OH)<sub>2</sub> zu alkalireichen C-S-H-Phasen und trägt damit zur Dichtigkeit sowie Festigkeitssteigerung des Betons bei. Dabei wirken die Partikel wie Keimsubstrat für die Zementhydratation. Durch die hohe spezifische Oberfläche läuft die Hydratation im allgemeinen beschleunigt ab. Das für die **puzzolanische Reaktion** notwendige Portlandit liegt innerhalb des Porenwassers sowie innerhalb des dünnen Wasserfilms in der Übergangszone zwischen Gesteinskorn und Zementmatrix vor. Die Reaktion beginnt in Verbindung mit Portlandzement, sobald durch die Zementhydratation ausreichend Ca(OH)<sub>2</sub> gebildet wurde, und ist nach zwei Monaten weitgehend abgeschlossen [N3], [R5]. Die entstandenen zusätzlichen C-S-H-Phasen nehmen dabei kein größeres Volumen ein als ihre Ausgangsstoffe.

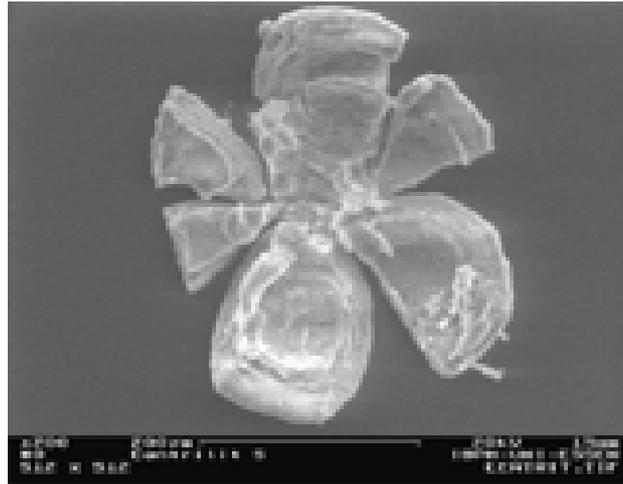
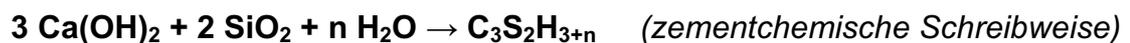


Abbildung 2: Aufgeplatztes Silikakorn – Agglomerat unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Reaktion mit dem reaktiven  $\text{SiO}_2$  des Silikastaubs führt zu einer signifikanten Verbesserung der Übergangszone zum Gesteinskorn und zu einer Minimierung des Porenraums. Bei der puzzolanischen Reaktion



wird nach Literaturangaben i.d.R. von einer zusätzlichen Wasserbindung des Silikas ausgegangen [S42], [M8]. Ettringit wird während der ersten Tage der Hydratation weniger beobachtet als es bei Normalbeton der Fall ist. Eine dichte C-S-H-Struktur bildet sich. Der Anteil an Mikroporen steigt, da sich die größeren Poren mit C-S-H-Phasen füllen. Der mittlere Porenradius verringert sich signifikant. Das Verhältnis C/S wird in der Literatur unterschiedlich angenommen. Häufig wird es mit 1,0-1,5 angesetzt. Die Reaktionsgleichung kann dann wie folgt aussehen [M8]:



Nach PAPADAKIS verläuft die Reaktion allerdings ohne zusätzlichen Wasserbindung, wobei die C-S-H-Phasen identisch mit denen der  $\text{C}_3\text{S}$ - und  $\text{C}_2\text{S}$ -Klinkerphasen des Portlandzementes sind [P4]. Laut STARK und WICHT hingegen sowie MARTSCHUK und RUDERT sind die C-S-H-Phasen der Silikareaktion calciumärmer als die der Zementhydratation und verlaufen entsprechend der obigen Reaktionsgleichung [S42], [M8]. Nach MARTSCHUK reagiert Silika nur bei höheren w/z-Werten mit dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu alkalireichen C-S-H-Phasen, während es bei niedrigen w/z-Werten zur Bildung von amorphem Alkalisilikatgel sowie feinen C-S-H-Phasen kommt [M6]. Bei niedrigeren w/z-Werten ist die Konzentration von Alkali-, Hydroxid-, sowie Sulfationen in der Porenlösung entsprechend erhöht.

In der Regel liegt Silika in Form von Agglomeraten der Größenordnung  $10 \mu\text{m}$  vor. Durch die Zugabe und damit erzielte Verfeinerung des Porensystems kommt es aber nicht zu einer Änderung der Gesamtporosität, da Silika die entstandenen Porenräume ausfüllt. Nicht zu vernachlässigen ist auch die häufig erwähnte **Füllerwirkung**

des Silikas, so dass es zu einer gravierenden Verfeinerung der Porenradienverteilung kommt. Bei extrem hohen Silikagehalten kann das vorliegende  $\text{SiO}_2$  durch zu geringe Mengen an Portlandit nicht vollständig umgewandelt werden, so dass die Füllerwirkung der Silikapartikel einen größeren Anteil ausmacht. Außerdem wird häufig von einer durch Silika hervorgerufenen frühzeitigen Beendigung der Zementhydratation berichtet [P4], [S42], u.a. Die höhere Wärmeentwicklung während der ersten Stunden sowie die stärkere **Selbstaustrocknung** silikahaltiger Betone (s. Kapitel 2.3.4) wird der puzzolanischen Reaktion zugesprochen, da diese Wärme freisetzt, die wiederum dazu führt, dass die C-S-H-Phasen Wasser aus der Umgebung aufnehmen, das für die Zementhydratation nicht weiter zur Verfügung steht. Durch die stärkere Selbstaustrocknung silikahaltiger Betone besteht die Gefahr einer erhöhten Rissbildung.

Insbesondere die Verbesserung der **Übergangszone** zwischen Gesteinskorn und Zementstein wird in erster Linie dem Silikastaub und der damit verbundenen Bildung von C-S-H-Phasen in diesem Bereich zugeschrieben. Bei silikahaltigen hochfesten Betonen ist die Entstehung von nadelförmigem Ettringit hier nicht zu beobachten. Die Dicke der Übergangszone ist mit ca.  $15\ \mu\text{m}$  wesentlich geringer als bei Normalbeton mit ca.  $50\ \mu\text{m}$  [S42]. Das übrig bleibende  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  liegt in diesem Fall feinverteilt vor und führt zu keiner nennenswerten Störung innerhalb dieser Zone (s. Abbildung 3 und Abbildung 4). Damit kann die Steigerung der Druckfestigkeit, die sich bei Silikabetonen ergibt, in erster Linie der störungsfreieren Übergangszone zugeordnet werden, die bei Normalbetonen die Schwachstelle im System darstellt.

Nach DIN 1045 und 4227 gilt Silika mit allgemein bauaufsichtlicher Zulassung als Baustoffstoff des Typ-II. In DIN 1045 und EN 206 ist aufgrund des Aufbrauchens der Alkalireserven durch die Reaktion mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  im Beton sowie die Gefahr von Alkali-Kieselsäure-Reaktionen (AKR) die Zugabemenge von Silikastaub auf 10 M.-% begrenzt. Wegen des hohen Anteils an amorpher Kieselsäure im Silikastaub kann eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion nicht ausgeschlossen werden, die zum Treiben bzw. zu einer Volumenvergrößerung der Reaktionsprodukte führt. Dadurch kann eine Gefügeschädigung des Betons hervorgerufen werden. Durch nicht ausreichend dispergierte bzw. agglomerierte Partikel kann möglicherweise eine lokale **AKR-Gelbildung** auftreten, die zu Mikrorissen führt [M6], [R6]. Ein weiterer Grund für eine Begrenzung ist der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauch. Um den Korrosionsschutz der Bewehrung zu gewährleisten, benötigt man ein alkalisches Milieu im Beton, welches durch gelöstes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  erzeugt wird. Es muss daher in jedem Falle ein pH-Wert zwischen 12 und 13 gewährleistet werden, zuzüglich einer Alkalitätsreserve. Dies ist bei einem Silikaanteil von unter 10 M.-% bezogen auf das Zementgewicht der Fall [11].

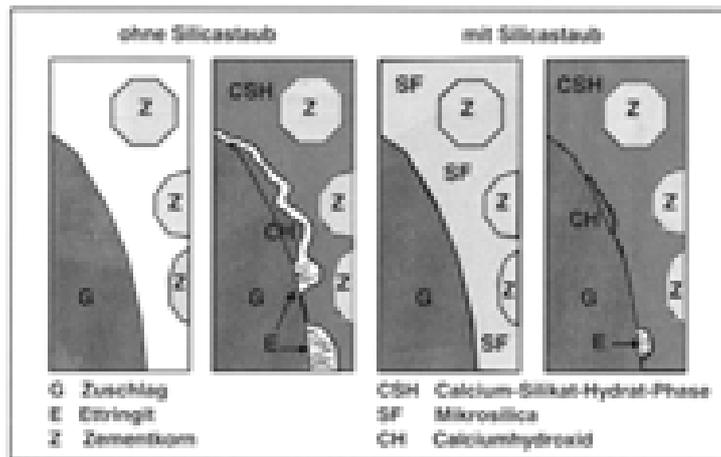


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Kontaktzone zwischen Gesteinskorn und Zementsteinmatrix bei silika- und nicht-silikahaltigen Betonen [Z4].

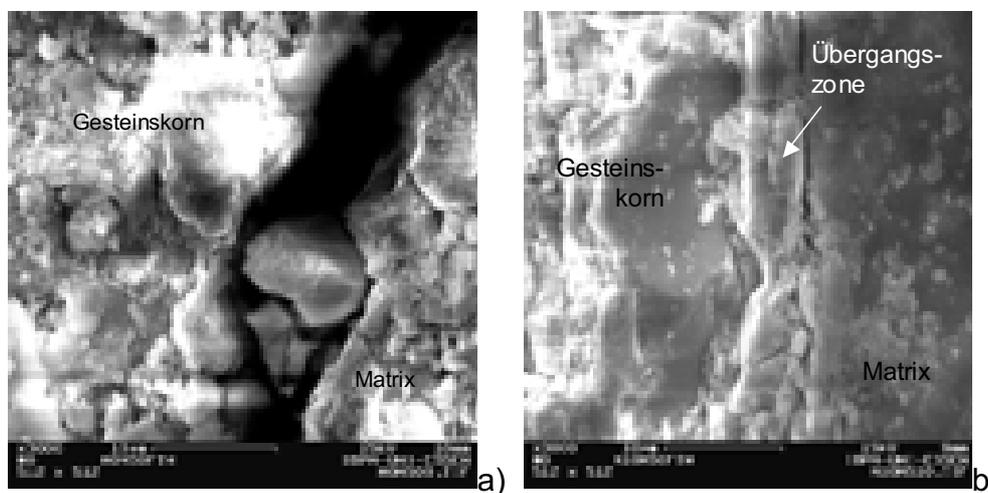


Abbildung 4: Übergangszone eines Betons a) ohne Silikazugabe (links) und b) mit 10% Silikazugabe (rechts) unter dem Rasterelektronenmikroskop.

Als Mindestzugabemenge von Silikastaub gilt 50 g/kg Zement bzw. 5 M.-% Feststoff bezogen auf den Zement. Nach EN 197-1 kann Silika bei Portlandsilikastaubzementen (CEM II/A-D) mit einem Masseanteil von 6-10% und bei Puzzolanzementen (CEM IV/A und B) mit einem Masseanteil vom maximal 10% als Zuschlagstoff für Zement verwendet werden [10]. In der DIN 1164-1 ist Silika als Zusatzstoff nicht vorgesehen. In der europäischen Betonnorm DIN EN 206-1 wird die Zugabe von maximal 11 M.-% zugelassen [11].

Für Betone außerhalb des Normenbereichs beträgt die sinnvolle Obergrenze für Silikastaub 18 M.-% bezogen auf Zement, da bei vollständiger Hydratation von Portlandzement nur 24 M.-%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entstehen, wobei es sich bei nur 18 M.-% um Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) handelt, welches für die puzzolanische Reaktion zur Verfügung steht [K17].

Nach PERSSON stehen bei sehr niedrigen w/z-Werten durch die langsame Hydratation auch über einen längeren Zeitraum noch Silikapartikel für eine puzzolanische Reaktion zur Verfügung [P9]. In dem berichteten Fall konnten Reaktionen noch nach 15 Monaten nachgewiesen werden. Bei höheren w/z-Werten hingegen war die puz-

zolanische Reaktion aufgrund des geringeren Silikagehaltes nach einem Monat abgeschlossen.

Gemäß der Normung ist bei Verwendung von Silika ein Anrechenbarkeitsfaktor von  $k_S = 1,0$  anzusetzen, d.h. dass Silika dem Mindestzementgehalt und bei Kalkulation des w/z-Wertes vollständig angerechnet werden darf. Ausgenommen sind Betone, die einen hohen Frost- bzw. Frost-Tausalzwidehrstand haben sollen. Bei diesen darf Silika dem Zement nicht zugerechnet werden. PERSSON berichtete von einem mit der Zeit abnehmenden Wirksamkeitsfaktor, der nach 90 Monaten sogar negativ anzusetzen ist [P9]. Bei der Bestimmung der Druckfestigkeit kann der Effektivitätsfaktor hingegen 2-4 betragen [R5].

Hinsichtlich der Erfahrungen zur **Herstellung** silikahaltiger Betone wurde in der Literatur einerseits von einer Klebewirkung des Silikstaubes und damit verbundenen höheren Dosierung des Fließmittels bei geringerem Ausbreitmaß berichtet, während andererseits eine Verbesserung der Konsistenz und geringere Fließmittelzugabemengen durch Silika festgestellt werden konnte (s. Kapitel 3.2.5). Die Füllerwirkung der Silikapartikel reduziert das Zwickelwasser zwischen den Zementpartikeln, jedoch erhöht sich der Wasserbedarf aufgrund der vergrößerten inneren Oberfläche. Bei hohen w/z-Werten kann Silika dadurch versteifend, bei niedrigen w/z-Werten eher verflüssigend wirken, was allerdings auch von der Dosierung abhängt. In der Regel wird deshalb bei Silika-Betonen Fließmittel hinzugefügt. Dieser Beton besitzt eine geringere Neigung zum Bluten, Absetzen und Entmischen [S42].

Bezüglich der **Frost- und Frost-Tausalzbeständigkeit** von silikahaltigen Betonen (s. Kapitel 2.5.1) wird in der Literatur ebenfalls von recht unterschiedlichen Erfahrungen berichtet. In [C3], [D4] wird silikahaltigen Betonen bei Einsatz von Luftporenbildner im Allgemeinen ein hoher Widerstand gegen Frost- und Frost-Tausalzangriff zugesprochen. Andererseits wird häufig in Verbindung mit Silika von einer verschlechternden Wirkung des Luftporenbildners berichtet [S22]. Viele Autoren gehen grundsätzlich davon aus, dass durch die geringere Menge an Kapillarporen und der entsprechend reduzierten Permeabilität der Frostwiderstand automatisch verbessert wird (s. Kapitel 2.5.1.2). Bereits in [M3] wird vorgeschlagen die Prüfdauer von silikahaltigen hochfesten Betonen zu verlängern, da mit zunehmender Anzahl an Zyklen ein plötzliches Versagen in Versuchen festgestellt wurde. In der Praxis ließen sich größtenteils positive Beobachtungen mit silikahaltigen Betonen machen, obwohl bisher nur Erfahrungswerte der letzten 10 Jahre vorliegen und hauptsächlich äußere Schädigungen betrachtet wurden. In der Vergangenheit sind allerdings zunehmend Verarbeitungs- und Dauerhaftigkeitsprobleme mit Silikabetonen zu beobachten, da die Anwendung dieser Betone stetig zunimmt.

Wie der Literatur zu entnehmen ist, sind die Aussagen hier widersprüchlich und deuten darauf hin, dass eine ganze Reihe an Einflussfaktoren für die Beurteilung des Frostwiderstandes eine Rolle spielen müssen.

## 2.2.4 Flugasche

Flugasche fällt z.B. bei der Verbrennung von Steinkohlen in Wärmekraftwerken an. Die Steinkohle wird dabei fein gemahlen, mit vorgewärmter Luft in die Kraftwerkskessel eingeblasen und deren nicht brennbare Nebenbestandteile aufgeschmolzen. Diese staubfeinen Partikel werden im Rauchgasstrom mitgerissen und in den Elektrofiltern der Rauchgasreinigung abgeschieden [L13], [S42].

Die Flugaschepartikel sind kugelförmig und haben einen Partikeldurchmesserbereich von 0,1 - 400  $\mu\text{m}$ , ähnliche dem Korndurchmesser von Zement, weisen jedoch einen weiteren Verteilungsbereich auf (Abbildung 5) [L13]. Die spezifische Oberfläche liegt nach der BLAINE Methode zwischen 2.500 - 5.500  $\text{cm}^2/\text{g}$  [W5]. Nach BET-Analyse zwischen 10.000 und 50.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

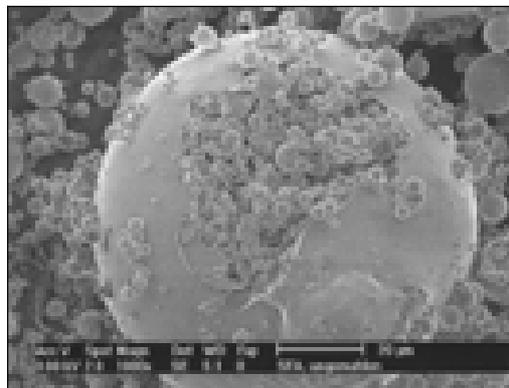


Abbildung 5: Steinkohlenflugasche mit einem Partikeldurchmesser zwischen ca. 1 und 100  $\mu\text{m}$  [S42].

Flugasche erstarrt wie Silika amorph. Das Quarz der Kohle wird mit den Oxiden der Alkali- ( $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ ) und der Erdalkali-Metalle ( $\text{Ca}^+$  und  $\text{Mg}^+$ ) zusammengeschmolzen. Dadurch entsteht aus dem stabilen Raumnetz des Quarzes ein unregelmäßiges Netzwerk von  $\text{SiO}_2$ -Tetraedern mit eingelagerten Metall-Ionen [W6], wobei der Glasanteil zwischen 60 und 100% je nach Feuerungsart beträgt. Der Rest liegt in kristalliner Form vor und ist damit nicht reaktiv [L13]. Der Anteil an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist i.d.R. höher als 80 M.-%.

In der DIN EN 450 sind die Anforderungen an Flugasche als Betonzusatzstoff festgelegt [11]. Auf nationaler Ebene kann danach Braunkohlenflugasche, die maximal 10 M.-%  $\text{CaO}$  enthält, ebenso wie Steinkohlenflugasche, die die sonstigen Anforderungen der Norm erfüllt, als Zusatzstoff nach DIN EN 206-1 verwendet werden [11]. Flugasche wird nach DIN 1164-1 bei Portlandflugaschezement (6-20 M.-%) und Portlandflugaschehüttenzement (10-20 M.-%) und nach DIN EN 197-1 bei Puzzolanazement, Kompositzement und zusätzlich bei Portlandflugaschezement bis zu 35 M.-% auch als Zuschlagstoff für Zement eingesetzt [7], [10]. Nach DIN EN 206-1 ist der Flugaschegehalt auf 33 M.-% zu begrenzen.

Die Wirksamkeit der Flugasche wird in erster Linie bestimmt von der Feinheit, der Kornform sowie dem Glasanteil. Aufgrund der hohen Gehalte an  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_3$ , die beim Zement zum Treiben führen können, werden Braunkohlenflugaschen kaum

verwendet. Außerdem sind diese hohen Schwankungen in der Zusammensetzung im Vergleich zur Steinkohlenflugasche unterworfen.

Beim Einsatz als Betonzusatzstoff beeinflusst Steinkohlenflugasche die Eigenschaften des Betons in dreierlei Hinsicht. Dabei sind die rheologische Wirkung, der Füllereffekt sowie die puzzolanischen Eigenschaften zu nennen.

Die **rheologische Wirkung** der Flugasche besteht darin, dass durch ihre Feinheit und günstige Kornabstufung das in den Zwickeln des Korngemisches gebundene Wasser verdrängt und dadurch der Wasseranspruch des Betons gesenkt wird [1]. Häufig wird von geringeren Fließmitteldosierungen berichtet. Eigene Messungen bestätigen das.

Durch den dadurch bedingten **Füllereffekt** wird somit ein dichteres Gefüge erzeugt, was einerseits zu einer höheren Festigkeit führt, andererseits aber auch den Eintritt aggressiver Stoffe oder Feuchtigkeit reduziert. Die Gesamtporosität wird dabei, ebenfalls wie bei der Verwendung von Silikastaub, nicht herab gesetzt, sondern vielmehr der mittlere Porenradius reduziert.

Die **puzzolanischen Reaktionen**, die infolge der Zugabe von Flugasche auftreten, werden in der Literatur recht kontrovers diskutiert. So wird der häufig beobachtete Duplexfilm, ein dünner Saum aus C-S-H-Phasen, der sich auf den Flugaschepartikeloberflächen bildet, häufig auf eine Kristallisationskeimwirkung der Flugasche und der frühen Hydratationsprodukte des Zementes zurückgeführt [1], [H5]. Dieser Vorgang wird als chemisch-mineralogischer Füllereffekt bezeichnet und trägt ebenso zur Gefügeverdichtung bei. Eine andere Theorie geht davon aus, dass der Duplexfilm durch eine frühe alkaliinduzierte puzzolanische Reaktion auf der Flugaschenoberfläche entsteht [H5]. Beide Theorien führen zu einer Hydratationsbeschleunigung des Zementes. Das Gleiche wird durch den geringeren Wasseranspruch und der damit größeren für die Hydratation zur Verfügung stehenden Wassermenge erreicht.

Die puzzolanische Reaktion der Flugasche findet nur im alkalischen Milieu, bei ausreichendem Angebot an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Reaktionspartner und Wasser als Lösungs- und Transportmedium statt. An ihr sind nur die glasigen, amorphen Bestandteile der Flugasche beteiligt. Je höher der pH-Wert der Porenlösung, desto stärker werden die Partikel angelöst. Das gelöste  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagiert mit dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , welches bei der Zementhydratation freigesetzt wird. Vereinfacht kann die Reaktion durch folgende Gleichungen beschrieben werden [H5]:



Es bilden sich somit ähnliche C-S-H-Phasen wie bei der Zementhydratation, jedoch mit geringerem C/S-Verhältnis [H5]. Die entstandenen Produkte nehmen dabei kein geringes Volumen ein als die Ausgangsstoffe. Die Reaktion beginnt erst nach 2 bis 7 Tagen, wenn der pH-Wert der Porenlösung weiter angestiegen ist ( $\text{pH} \approx 13,4$ ), wobei auch die verwendete Zementart eine große Rolle spielt. Der gesamte Reaktionsverlauf ist aber sehr viel langsamer verglichen mit der Zementhydratation. Erst nach ca.

90 Tagen ist ein Anstieg der puzzolanischen Reaktion festzustellen, so dass die 28 Tage Druckfestigkeit bei flugaschehaltigen Betonen häufig geringer ist, als die von Betonen mit gleicher Menge Zement. Aufgrund dessen wird für Flugasche zur Bestimmung des  $w/z$ -Wertes ein **Wirksamkeitsfaktor**  $k_F = 0,4$  bezogen auf Zement angenommen (DIN EN 206-1). Bei Frost- bzw. Frost-Tausalz belasteten Bauteilen ist der Flugascheanteil dem Mindestzementgehalt oder  $w/z$ -Wert nach EN 206 bzw. DIN 1045 nicht zuzurechnen, was in der Literatur kontrovers diskutiert wird [B6], [3], [11].

Die Wirksamkeit der Flugasche hängt aber stark von der Betonzusammensetzung und insbesondere vom verwendeten Zement ab und kann dadurch auch deutlich von dem vorgegebenen Wert abweichen. Im weiteren Verlauf ist eine höhere Festigkeit infolge der Nacherhärtung durch die puzzolanische Reaktion zu erwarten. Von anderen Autoren wird aber auch die Meinung vertreten, dass die veränderten Betoneigenschaften bei Zugabe von Flugasche allein auf die physikalische Wirkung als inerter Zusatzstoff zurückzuführen sind, ohne dass eine puzzolanische Reaktion stattfindet [W8], [H5].

Durch die verschiedenen Wirkungsmechanismen soll, wie bei der Verwendung von Silika, die **Kontaktzone** zwischen Gesteinskörnung und Zementsteinmatrix verbessert werden. Durch die porenverdichtende Wirkung der Flugasche auf die Zementsteinmatrix werden die Transportvorgänge verlangsamt und dadurch eine erhöhte Dauerhaftigkeit erreicht. Bei Austausch von Zement durch Flugasche im Verhältnis 1:1 vergrößert sich allerdings der Gesamtporenraum, da aufgrund der geringeren Zementmenge eine geringere Anzahl an Hydratationsprodukten gebildet wird, wobei die durch die puzzolanische Reaktion gebildeten Phasen kein größeres Volumen einnehmen, als die Ausgangsprodukte [H5]. Allgemein aber steigt der Anteil an feineren Poren verglichen mit Referenzmischungen ohne Flugasche. Bei Flugasche wird auch von einem „**pore-blocking**“ Effekt gesprochen [H5], da die Partikel bzw. Produkte sich vermehrt an Poreneingängen anlagern und damit zu einem Blockieren von Transportvorgängen zwischen der anschließenden Pore und der Umgebung führen. Die Kontinuität des Porengefüges wird somit unterbrochen.

Inwieweit die Porenveränderung bei den verschiedenen Angriffsarten wirklich zu einer erhöhten Dauerhaftigkeit führt, ist teilweise noch ungeklärt. Was die **Frost- und Frost-Tausalzbeständigkeit** von flugaschehaltigem Beton angeht, gibt es eher widersprüchliche Berichte in der Literatur (s. Kapitel 2.5.1.2). Antworten bezüglich der Frostbeständigkeit soll auch teilweise die vorliegende Arbeit liefern. In den meisten Untersuchungen wird von einem nicht schädlichen bis positiven Einfluss der Flugasche auf den Frostwiderstand berichtet [H5], [S2], [S4]. Allerdings wurde die innere Schädigung bislang nur in Einzelfällen [F5] oder aber untergeordnet betrachtet. Vor allem die Ermittlung der inneren Schädigung mit Hilfe anderer Prüfverfahren, die im Vergleich zum CIF-Test die Randbedingungen nicht praxisnah abbilden, kann zu unterschiedlichen Aussagen führen.

## 2.2.5 Fließmittel

Zur Herstellung von Hochleistungsbeton ist die Verwendung von Fließmitteln unabdingbar, die eine Verwendung dieses speziellen Betons erst möglich gemacht haben. In der Vergangenheit sind eine Reihe neuartiger Fließmittel auf Polycarboxylat-Basis (Polycarboxylatether (**PCE**)) auf den Markt gebracht worden, die herkömmliche Superplasticizer auf Melamin- oder Naphthalinbasis ersetzen sollten. Dabei unterscheidet man zwischen PCEs der ersten, zweiten und dritten Generation, die sich hinsichtlich ihrer Kettenlänge und damit Wirksamkeit unterscheiden. Allgemein führen Fließmittel zum Herabsetzen der Oberflächenspannung des Anmachwassers, so dass eine größere Benetzung der Zementpartikel stattfindet. Des weitern kommt es zur Reduzierung der inneren Reibung zwischen den festen Betonkomponenten, so dass die Beweglichkeit der einzelnen Partikel deutlich erhöht wird. Allgemein betrachtet, ist die Anwendung von PCEs wirtschaftlicher, da sie geringer dosiert werden müssen, den Wasseranspruch noch weiter senken können und zu einer höheren Frühfestigkeit führen.

### Melamin/ Naphthalinsulfonate

Die Wirkung dieser Fließmittel, die eine bipolare Struktur aufweisen, beruht allein auf der **elektrostatischen Dispergierung** der Zementpartikel. Infolge der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Fließmittelketten und der Oberfläche der Zementpartikel kommt es zur Adsorption des Fließmittels an den Zementkörnern, womit eine Änderung der Oberflächenladung der Zementpartikel einher geht. Gleich geladene Teilchen stoßen sich ab und verhindern somit ein Hydratisieren des Zements. Dieser Effekt verliert sich, wenn die Fließmittelmoleküle von den schnell wachsenden C-S-H-Phasen überdeckt werden. Er endet vollständig, wenn die Hydratphasen die Fließmittelmoleküle überwachsen haben.

### Polycarboxylate (PCE)

Bei diesen Superplasticizern spielt neben dem oben beschriebenen elektrostatischen Dispergierungseffekt der **sterische Abstoßungseffekt** eine Rolle, weshalb diese Fließmittel wirksamer sind als ihre Vorläufer.

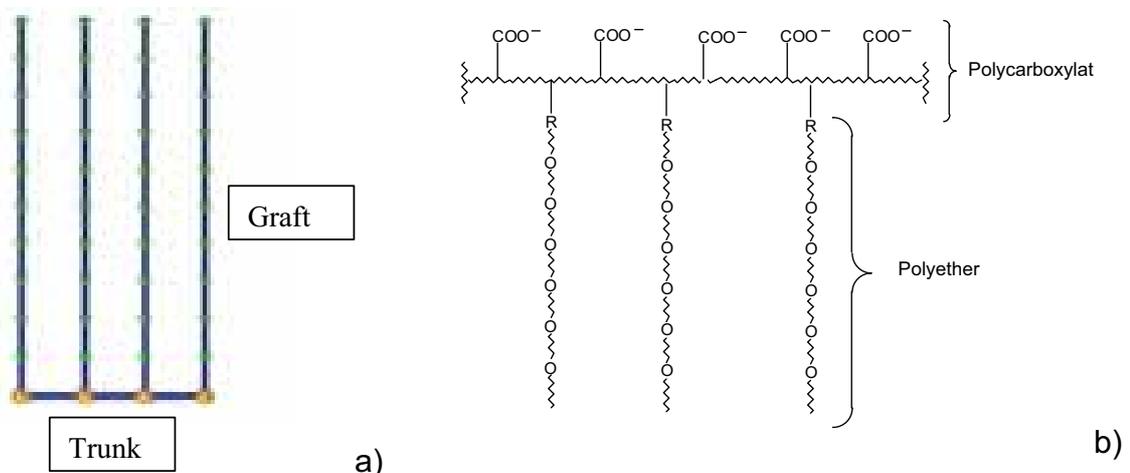


Abbildung 6: Struktur eines PCE's a) Grundelemente (schematisch) b) Molekülaufbau

Der sterische Abstoßungseffekt entsteht aufgrund der kammartigen Struktur der PCEs (s. Abbildung 6). Sie bestehen aus einer Polycarboxylat-Hauptkette („*trunk*“) und mehreren Seitenketten aus Polyether („*graft*“) unterschiedlicher Länge, die antennenartig von der Hauptkette abzweigen. Die Hydratphasen brauchen somit länger bis sie die langen Seitenketten überwunden haben und an das Zementkorn andocken können. Die Dispergierung wird dadurch effizienter und vor allem langanhaltender verhindert (s. Abbildung 7). Das Verhältnis von Haupt- und Nebenkette, sowie deren Zusammensetzung bestimmen die Wirksamkeit des Fließmittels im System, so dass es über diese Variation theoretisch eine Vielzahl an möglichen Produkten gibt.

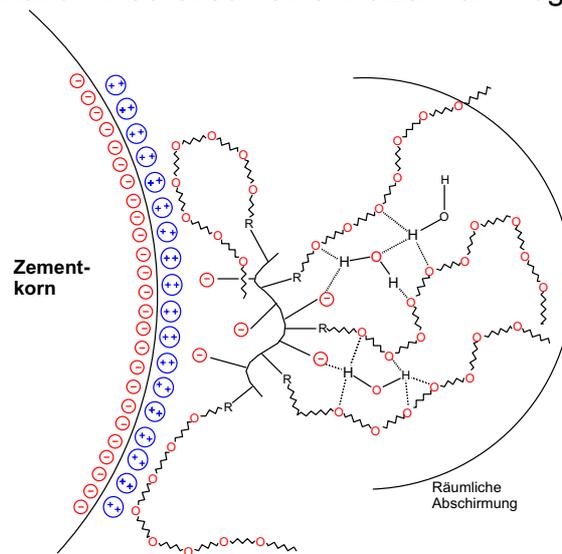


Abbildung 7: Wirkung PCE – Potential der Raumausfüllung [G2].

Fließmittel, die eine hohe Ladungsdichte an der Hauptkette besitzen werden schnell adsorbiert und sind damit höher wirksam als Produkte mit niedriger Ladungsdichte, weshalb diese auch höher dosiert werden müssen. Ihr Vorteil aber ist, dass sie die Konsistenz des Betons länger halten können, da sie langsamer adsorbiert werden. Es kommt zu dem typischen „Depoteffekt“ – bis zu zwei Stunden kann bei günstigen Bedingungen die Konsistenz gehalten werden. Eine Nachverflüssigung kann sich ebenfalls einstellen.

PCEs werden bevorzugt an  $C_3A$  und  $C_4AF$  Phasen adsorbiert, hingegen weniger an  $C_2S$  und  $C_3S$ , wodurch laut Hersteller die Festigkeitsentwicklung nicht beeinflusst wird, was aber von einigen Autoren widerlegt werden kann [R9]. Mit zunehmender Seitenkettenlänge wird die Hydratation des  $C_3A$  weniger beeinflusst, was einen positiven Einfluss auf die Frühfestigkeit des Betons hat, weshalb gerade in letzter Zeit PCEs mit längeren Seitenketten auf den Markt gebracht worden sind. Grundsätzlich aber verzögern die meisten Fließmittel die Zementhydratation entscheidend, so dass auch nach längerer Hydrationsdauer noch unhydratisierte Klinkeranteile vorliegen. Dennoch kann zum einen durch das Erreichen einer dichteren Struktur mit geringerer Porosität und durch Anwesenheit unhydratisierter Zementkörner meist eine höhere Druckfestigkeit erzielt werden als bei fließmittelfreien Betonen.

Da Fließmittel grundsätzlich eine schaubildende Wirkung haben, ist der Zusatz von **Entschäumern** die Regel. Dabei variiert die Rohstoffbasis dieser Produkte je nach Hersteller und Fließmittel gravierend.

Unter diesen Gesichtspunkten stellt sich heraus, dass es eine Vielzahl an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der chemischen Struktur des Fließmittels gibt, die einen unterschiedlichen Einfluss auf die Hydratation des Betons haben. Es ist daher naheliegend, dass auch ihr Einfluss auf die Dauerhaftigkeit bzw. den Frostwiderstand variiert, was in der Literatur kaum behandelt wurde, aber u.a. Gegenstand dieser Arbeit ist. So wurde von einigen Autoren lediglich von einer Verlängerung der Ruhephase in Abhängigkeit der Konzentration des Fließmittels berichtet. SIMARD et al. stellte mit sinkendem  $C_3A$  Gehalt eine stärkere Verzögerung der Ruhephase fest [S35]. PENTTALA fand heraus, dass bei verzögerter Zugabe des Fließmittels sich verstärkt Monosulfat im Frischbeton ausbildet und es zu einem späteren Zeitpunkt zu einer sekundären Ettringitbildung kommen kann, die zu Schäden in Form von Mikrorissen führt [P7].

RÖßLER und STARK untersuchten den Einfluss von PCEs auf die Phasenneubildung sowie den Phasenabbau [R9]. Mittels ESEM Untersuchungen an Betonen mit niedrigen w/z-Werten und Zugabe von PCEs konnte festgestellt werden, dass die Hydratationsprodukte durch Schwankungen der Ionenkonzentration der Porenlösung verändert werden. Dies beeinflusst die Menge und Morphologie des primär gebildeten Ettringits sowie der C-S-H-Phasen. Signifikante Einflüsse konnten insbesondere nach 1-2 Stunden bei der Hydratation von  $C_3A$  durch Fließmittel beobachtet werden. Des weiteren ließ sich anhand dieser Untersuchungen feststellen, dass durch Fließmittel ein höherer Anteil dicht wachsender C-S-H-Nadeln begünstigt wird, was zu erhöhter Druckfestigkeit führt.  $C_3S$ -Phasen hydratisieren grundsätzlich in Anwesenheit von PCE-Fließmittel verzögert, wobei lange Seitenketten und eine große Anzahl an Carboxy-Gruppen die Verzögerung begünstigen. Einflüsse auf die Porenstruktur und damit den Frostwiderstand wurden bisher nicht analysiert.

### 2.2.6 Luftporenbildner

Luftporenbildner werden schon seit Jahrzehnten dem Beton zugesetzt, um eine erhöhte Frost und Frost-Tausalzbeständigkeit zu erzielen. Der günstige Effekt der Luftporenbildner beruht nach bisherigen Erfahrungen auf der Tatsache, dass künstlich eingebrachte Luftporen die Volumenexpansion des Eises ausgleichen und damit eine Schädigung verhindern können. Vorausgesetzt, die Luftporen sind gleichmäßig im System verteilt. Nach POWERS beträgt der kritische Abstandsfaktor 0,20 mm, der L300 Gehalt, der angibt wie hoch der Gehalt an Mikroluftporen ist, sollte bei frostbeständigen Betonen mindestens 1,5% betragen. Es sollte ein Gesamtluftporengehalt von 5% angestrebt werden. Neuere Erkenntnisse zu der Wirkungsweise von Luftporenbildnern liefert die vorliegende Arbeit (s. Kapitel 3.4.1.3.2).

Bei Luftporenbildnern handelt es sich eigentlich um Tenside, die eine bipolare Struktur aufweisen. Dies bewirkt, dass diese mit dem polaren Ende am Zementpartikel anlagern können, während sich das unpolare Ende an der Bildung von Micellen be-

teilt, welche als Mikroluftporen im Beton verbleiben. Die bekanntesten Tenside für Luftporenbildner sind Balsam- und Wurzelharze. Heutzutage sind aber auch Sulfonate, Sulfate und Fettsäuren als Tensidrohstoffe bekannt.

### 2.2.7 Der Wasser-Zement-Wert (w/z-Wert)

Das Wasser-Zementwert-Gesetz von WALZ besagt, dass mit sinkendem w/z-Wert die Betondruckfestigkeit ansteigt. Es ist auch für die bei Hochleistungsbetonen üblichen w/z-Werte von 0,20-0,35 anwendbar. Es verbleiben in diesem Bereich Teile des Zementklinkers unhydratisiert. Der Zementstein ist praktisch kapillarporrenfrei. Die Druckfestigkeit hängt hauptsächlich von der Kapillarporosität ab (siehe Abbildung 8). Folglich erhält man bei niedrigem w/z-Wert einen sehr festen Zementstein. Zum anderen haben die unhydratisierten Zementklinkerpartikel eine sehr hohe Druckfestigkeit (200-400 N/mm<sup>2</sup>) und werden durch an ihrer eigenen Oberfläche aufwachsende Hydratationsprodukte miteinander verzahnt [S6]. Da bei sehr niedrigem w/z-Wert die Verarbeitbarkeit auch mit Hilfe von Fließmitteln sehr schwierig ist, wird ein w/z-Wert von 0,2 als Untergrenze für Hochleistungsbeton angesehen [R6]. Hier wird statt des w/z-Wertes vom Wasser-Bindemittel-Wert (w/b-Wert) bzw. äquivalentem w/z-Wert gesprochen:

$$w/b = (w/z)_{eq} = \frac{w + w_S + w_{ZM}}{z + k_S \cdot SF + k_F \cdot FA} \quad (1.)$$

Mit:  $w_S$  = Wasseranteil der Silikasuspension  
 $w_{ZM}$  = Wasseranteil Zusatzmittel  
 $k$  = Wirksamkeitsfaktor für Zusatzstoffe  $k_S=1,0$  für Silika und  $k_F=0,4$  für Flug- asche

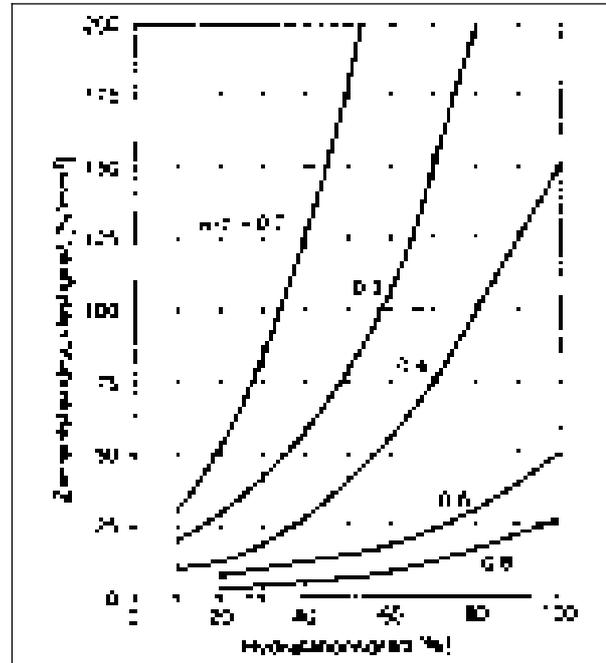


Abbildung 8: Einfluss des w/z-Wertes auf Hydratationsgrad und die Druckfestigkeit [R6].

### 2.3 Gefügeausbildung

Das Gefüge von Beton setzt sich aus den Hydratationsprodukten sowie einem vom w/z-Wert abhängigen Anteil unhydratisierten Zements zusammen. Dazwischen bilden sich Poren unterschiedlicher Größe und verschiedenartiger Merkmale aus (s. Tabelle 5), wobei die physikalischen Eigenschaften des Zementsteins hauptsächlich von dem im Gefüge vorhandenen Wasser sowie dessen Bindung an die C-S-H-Phasen, als auch der Größe der C-S-H Nadeln beeinflusst werden [L9], [S44].

Das von POWERS und BROWNYARD 1940 veröffentlichte Modell [P20] zur Beschreibung der Gefügestruktur unterscheidet dabei hauptsächlich zwischen **verdampfbarem** und **nicht-verdampfbarem** Porenwasser und differenziert zwischen den folgenden Porenwasserkategorien:

- Kapillarwasser
- Adsorbiertes Wasser/ Gelporenwasser
- Chemisch gebundenes Wasser

Zu dem nicht verdampfbaren Wasser zählt das in den Hydratationsprodukten eingebundene Wasser, während das verdampfbare Wasser in den Gel- und Kapillarporen vorliegt. Damit stellen die Gelpartikel mit einem sie umgebenden Wasserfilm den größte Bestandteil des Gefüges dar. Den Abstand zwischen den Gelpartikeln nehmen sie mit 1,5 – 3 nm an [P20].

WITTMANN und SETZER entwickelten in den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts das **Münchener Modell**, das sehr gut das mechanische Verhalten des Zementsteins wiedergibt, welches als Xerogel angenommen wird, bei dem die Gelpartikel über Oberflächenkräfte miteinander verbunden sind. Die Eigenschaften hängen dabei vorwiegend von dem Einfluss der adsorbierten Wasserschichten auf die Oberflächenenergie der Feststoffpartikel ab. Mit zunehmender Dicke der adsorbierten Wasserschicht nimmt die Oberflächenenergie der Gelpartikel ab, was zum Quellen des Zementsteins führt. Oberhalb von 40% rel. Feuchte werden Oberflächenkräfte zwischen den Wassermolekülen wirksam, die als Spalt- oder Trenndruck („*disjoining pressure*“) bezeichnet werden. Die physikalischen Bindungen werden zunehmend gelöst. Die Feststoffpartikel werden mit steigender Feuchte durch den anwachsenden Wasserfilm zwischen ihnen mehr und mehr voneinander getrennt, was mit einer überproportionalen Dehnung des Probekörpers verbunden ist [S18], [S19], [W12]. Auch POWERS und FELDMANN fanden diesen Zusammenhang in ihren Untersuchungen heraus. Bei Austrocknung kommt es zu einer Hysterese zwischen Adsorption und Desorption [F4]. Es lässt sich letztendlich festhalten, dass oberhalb von 40-50% rel. Feuchte die Schwindvorgänge auf Änderungen des Spaltdrucks zwischen den C-S-H-Phasen beruhen [G7]. Dieser hängt neben der Feuchte auch von der Porengrößenverteilung ab. Damit ergibt sich für den baupraktisch relevanten Feuchtebereich, dass sowohl Oberflächenkräfte als auch Spaltkräfte, Schwinden und Quellen des Zementsteins bewirken.

Zur Beschreibung der **Porengröße** unabhängig von der Porengeometrie führte SETZER den hydraulischen Radius  $R_H$  bzw.  $r_{hyd}$  ein, der dadurch ermittelt wird, dass das Volumen der Pore durch deren Oberfläche geteilt wird. Vereinfacht kann dies als die Hälfte des ursprünglichen Radius angenommen werden [S17]:

$$r_{hyd} = \frac{V}{A} \quad (2.)$$

Mit:  $V$  = Porenvolumen  
 $A$  = Porenoberfläche

In Anlehnung an die Einteilung der IUPAC nahm SETZER eine Unterscheidung der Poren, hinsichtlich ihres physikalischen Verhaltens bzw. der benötigten Zeit, bis eine maximale kapillare Saughöhe erreicht worden ist, vor. Dabei differenzierte er zwischen Grob-, Kapillar-, sowie Meso- und Mikrogelporen. Tabelle 5 zeigt eine Auflistung der Porenarten sowie der dort wirkenden Gesetzmäßigkeiten nach [S17].

Tabelle 5: Einteilung der Poren nach ihrer kapillaren Saughöhe [S17].

Bezeichnung	hydr. Radius $R_H$	Merkmale	Art des Porenwassers
Groporen	> 1 mm	leer	
Makrokapillaren	< 1 mm	sofortiges kapillares Saugen, hohe Beweglichkeit, geringe Steighöhe, gefrierbar	makroskopisches Wasser
Mesokapillaren	< 30 $\mu\text{m}$	durch Reibung verzögertes kapillares Saugen, beachtenswerte Steighöhe in wenigen Tagen, gefrierbar	makroskopisches Wasser
Mikrokapillaren	< 1 $\mu\text{m}$	nur über kurze Distanz mögliches kapillares Saugen, extremer Kapillardruck, gefrierbar	makroskopisches Wasser
Mesogelporen	< 30 nm	Verdunstung in 50% rel. Feuchte, nicht gefrierbar über $-23^\circ\text{C}$ , Übergang von der Oberflächen- zur makroskopischen Physik	vorstrukturiertes Wasser
Mikrogelporen	< 1 nm	stark gestört, nicht gefrierbar unter normalen Bedingungen, Oberflächenphysik	strukturiertes Wasser

### 2.3.1 Kapillarporenwasser - Bulkwasser

Die durch das Überschusswasser entstandenen Kapillarporen enthalten makroskopisches Wasser, das annähernd den physikalischen Gesetzmäßigkeiten von freiem Wasser gehorcht und durch Oberflächenkräfte in einer dünnen Schicht an den Porenwänden haftet. Gleichzeitig sind Kapillarporen aber auch in der Lage bei Feuchteangebot Wasser wieder aufzunehmen, wobei sich die Menge, die erneut aufgenommen werden kann, nach dem Porenradius richtet. Mit einer geringen Gefrierpunktsdepression gefriert es unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  und zwar zwischen  $-5$  und  $-10^\circ\text{C}$ , was durch die im Porenwasser gelösten Salze, wie verschiedene Alkalien sowie Anteile an Calciumhydroxid bedingt ist. Hierbei spielt auch der Einsatz von Taumitteln eine entscheidende Rolle, da die Gefrierpunktserniedrigung von der Konzentration an NaCl im Porenwasser abhängig ist. Unter normalen Bedingungen, also ohne den Einsatz von Tausalzen, liegt der Gefrierpunkt durch die ansonsten aus dem Zement in Lösung befindlichen Stoffe etwa 1 K unterhalb des normalen Gefrierpunkts von Wasser. Diese Gefrierpunktserniedrigung oder auch Gefrierpunktsdepression beschreibt die folgende Formel [S17]:

$$\Delta T = -\frac{RT^2}{H_0\rho} = -K_c c \quad (3.)$$

Mit:  $\Delta T$  = Gefrierpunktserniedrigung

$R$  = Gaskonstante (8,314 J/ K mol)

$T$  = absolute Temperatur

- $\rho$  = Dichte des Lösungsmittels  
 $H_0$  = Schmelzenthalpien  
 $c$  = Konzentration der gelösten Moleküle  
 $K_c$  = kryoskopische Konstante (bei Wasser 1,86 K/mol)

Bei der Eisbildung erfährt reines, freies Wasser durch die Umstrukturierung der Wassermoleküle eine Volumenzunahme von 9%. Die einzelnen Wassermoleküle sind im Kristallgitter des Eises nur noch mit vier statt vorher mit fünf weiteren Molekülen über Wasserstoffbrücken verbunden. Durch die Reduktion der Bindungen von fünf auf vier Wasserstoffbrücken sinkt die Dichte von Wasser bei abnehmender Temperatur. Andererseits erhöht sich die Bindungskraft, die nun auf vier Wasserstoffbrücken verteilt wird. Bei 0 °C liegt Wasser in flüssiger und fester Form gleichzeitig vor. Der Dampfdruck des Wassers entspricht dem des Eises. Unterhalb dieser Temperatur liegt Wasser nur noch in fester Form vor. Dabei nimmt der Dampfdruck mit sinkender Temperatur ab. Befinden sich gelöste Teilchen im Wasser, gefriert die Lösung erst bei tieferen Temperaturen als das reine Lösungsmittel. Die Ursache dafür ist der niedrigere Dampfdruck, der um so niedriger ist, je mehr Teilchen im Wasser gelöst sind. Der Schmelzpunkt liegt deutlich unter dem von reinem Wasser. Der Phasenübergang von flüssig zu fest lässt sich in zwei Teilprozesse gliedern, der Eiskeimbildung und dem Keimwachstum. Man unterscheidet dabei zwischen heterogener und homogener Nukleation.

Die Eisbildung setzt nach der Entstehung eines Eiskeims ein. Bildet sich dieser zuerst an verunreinigten, rauen Oberflächen, spricht man von **heterogener** Nukleation, muss sich der Eiskeim hingegen frei schwimmend im Wasser bilden, von **homogener** Keimbildung. Die heterogene Keimbildung ist häufiger zu beobachten, da weniger Bildungsenergie aufgebracht werden muss. Sie setzt schon bei niedrigeren Unterkühlungstemperaturen ein und benutzt Fremdionen als Keimbildner. Ist die Unterkühlung des Wassers ausreichend groß, erreichen die Eisembryonen gerade die kritische Keimgröße, bei der sie stabil sind und weiter wachsen können. Der kritische Keimradius berechnet sich in Abhängigkeit der Grenzflächenenergie und des chemischen Potentials wie folgt:

$$r_k = \frac{2\gamma_{E,W}}{N_v \Delta\mu} \quad (4.)$$

- Mit:  $\gamma_{E,W}$  = Grenzflächenenergie zwischen Eis und Wasser  
 $N_v$  = Zahl der Moleküle pro  $\text{cm}^3$   
 $\Delta\mu$  = chemisches Potential zwischen Eis und Wasser

Liegt der Keimradius unterhalb der kritischen Größe, schmilzt der Keim wieder. Mit abnehmender Temperatur sinkt die Größe des kritischen Keimradius durch die Zunahme des chemischen Potentials zwischen Eis und Wasser. Ausschlaggebend für die Keimbildung ist die Differenz der freien Enthalpien zwischen dem Ausgangszustand und der neuen Phase. Das nach Erreichen der kritischen Keimgröße einsetzende Kristallwachstum hängt in erster Linie von dem Grad der Unterkühlung des Wassers ab.

Bei einer **Unterkühlung** handelt es sich um einen metastabilen Zustand, der statistisch gesehen nahezu unmöglich ist. Hierbei wird Wasser in einem kurzen Zeitabstand auf eine Temperatur unterhalb des normalen Gefrierpunktes von Wasser gebracht. Diesen Vorgang darf man nicht mit einer Gefrierpunktserniedrigung gleichsetzen. Die spontane Eisbildung, die im Porensystem des Zementsteins während des Gefrierens zu beobachten ist, ist ein weiterer Aspekt.

### 2.3.2 Gelporenwasser/ adsorbiertes Wasser

In der Nähe von Feststoffen weist Wasser bis zu Wandabständen von unter  $0,1 \mu\text{m}$  eine orientierte Struktur auf, die durch den Einfluss der Festkörperoberfläche entsteht. Das Wasser ist dann direkt von den Eigenschaften der Feststoffmatrix abhängig. Je dünner diese Wasserschicht ist, desto ausgeprägter ist die orientierte Struktur. Man spricht von **strukturiertem Wasser**, das den normalen physikalischen Gesetzmäßigkeiten nicht mehr gehorcht.

Dieses Wasser liegt in Gelporen vor, da die Wassermoleküle auf der inneren Oberfläche strukturiert und stark gebunden sind, was verhindert, dass bei niedrigeren Temperaturen die Wassermoleküle zu Eis umgelagert werden können. Strukturiertes Wasser bildet sich bei rel. Luftfeuchten zwischen 0 und 50%. Es wird durch Adsorption und Kapillarkondensation aufgenommen. Bei rel. Luftfeuchten über 50% findet nur noch Kapillarkondensation statt, welche von den oberflächenenergetischen Parametern und dem Kapillarradius beeinflusst wird.

In den **Mesogelporen** mit einem mittleren Porenradius zwischen 30 nm und 1 nm, liegt hingegen zunächst noch vorstrukturiertes Kondensat mit Gefrierpunkten zwischen  $-23$  und  $-40^\circ\text{C}$  vor. Dieses Wasser gefriert unter normalen Witterungs- und Prüfbedingungen nicht. Je nach Porenradius verdunstet es bei rel. Luftfeuchten zwischen 50 und 100%. Je niedriger also die relative Luftfeuchte ist, desto eher verdunstet das Porenwasser auch aus kleineren Poren. Die Mesogelporen bilden einen Übergangsbereich, in welchem Oberflächenkräfte und makroskopische Gesetzmäßigkeiten gleichermaßen wirksam werden [B2].

In den **Mikrogelporen** liegt nur noch strukturiertes Wasser vor, das sich infolge von Sorption und Kapillarkondensation gebildet hat. Es handelt sich um hygroscopische Feuchteaufnahme. Der Dampfdruck in den Poren liegt unterhalb des Sättigungsdampfdrucks. Die Bindungskraft an die Hydratationsprodukte entspricht der des chemisch gebundenen Wassers. Um dieses Wasser in Eis umzuwandeln sind Temperaturen unterhalb von  $-50^\circ\text{C}$  nötig [S31].

Zwischen  $-60$  und  $-120^\circ\text{C}$  gefrieren die letzten monomolekularen Schichten auf den inneren Oberflächen im Gefüge, so dass deutlich wird, dass bei  $-30^\circ\text{C}$  nur ca.  $1/3$  des Wassers in einer gesättigten Betonprobe gefroren ist [B2].

Die in Abhängigkeit des Porenradius durch Oberflächenkräfte auftretende Gefrierpunktserniedrigung, kann vereinfacht durch folgende Formel ausgedrückt werden [S17], [S19]:

$$\theta = \frac{32nm \cdot K}{r_{hyd}} \quad (5.)$$

Mit:  $\theta$  = Gefrierpunktserniedrigungen

$K$  = Absolute Temperatur

$r_{hyd}$  = Hydraulischer Radius

### 2.3.3 Chemisch gebundenes Wasser

Bei der Hydratation werden zwischen 23 und 25 % des Wassers chemisch gebunden, welches innerhalb der Hydratationsprodukte vorliegt und nach POWERS zu dem nicht verdampfenden Wasser zählt [P20]. Es besitzt aufgrund der Einbindung in das Kristallgitter eine höhere Dichte als freies Wasser, welche im Mittel mit 1,15 g/cm<sup>3</sup> angegeben wird. Der Anteil chemisch gebundenen Wassers ( $w_{chem}$ ) beläuft sich je nach Klinkerphasenanteile auf ca. 0,23 bezogen auf den Zementgehalt. Dies bedeutet, dass bei vollständiger Hydratation ( $\alpha=1$ ) 0,23 g nicht verdampfbares Wasser je g Zement vorliegt. Über das Volumen der festen Phase und den Anteil des verdampfenden Wassers lässt sich  $w_n$  nach [P20] wie folgt berechnen:

$$w_n = \frac{V_s - Z \cdot v_z}{v_n} = \frac{V_s - \frac{Z}{\rho_z}}{\frac{1}{\rho_n}} \quad [g/cm^3] \quad (6.)$$

Mit:  $w_n$  = Menge des nicht-verdampfenden Wassers

$V_s$  = Gesamtvolumen der festen Phase

$Z$  = Zementmenge

$v_z$  = spezifisches Volumen des Zementes, im Mittel 0,315 cm<sup>3</sup>/g

$v_n$  = spezifisches Volumen des nicht-verdampfenden Wassers, im Mittel 0,87 cm<sup>3</sup>/g

Vereinfachend kann  $w_n$  auch in Abhängigkeit des Hydratationsgrades  $\alpha$  wie folgt ausgedrückt werden:

$$w_n = 0,25 \cdot \alpha \cdot Z \quad [g/cm^3] \quad (7.)$$

Die je nach Zusammensetzung des Zementes bzw. der Klinkerphasen zur chemischen Bindung notwendige Wassermenge beschreibt die folgende Formel [S42]:

$$\frac{w_n}{Z} = 0,187(C_3S) + 0,158(C_2S) + 0,665(C_3A) + 0,213(C_4AF) \quad (8.)$$

### 2.3.4 Entstehung von Schrumpfporen infolge Selbstaustrocknung

Das **chemische Schwinden** ist eine Folge der Hydratation, bei dem sich durch die Reaktion von Wasser und Zement eine Reduzierung der Molvolumina der Hydratationsprodukte im Vergleich zu den Ausgangsstoffen einstellt. Die Wassermoleküle werden dabei in das Kristallgitter der Hydratationsprodukte eingebaut und nehmen einen geringeren Raum ein als deren Ausgangsstoffe (s. Tabelle 6). Dieser Prozess wird als chemisches Schwinden oder **Schrumpfen** bezeichnet und hat keine äußere

Volumenkontraktion zur Folge. Im Mittel entsteht 0,06 cm<sup>3</sup> je g Zement (oder 0,19cm<sup>3</sup> je cm<sup>3</sup> Zement) Schrumpfporenraum [C7].

Tabelle 6. Errechnete Kontraktionswerte der Zementverbindungen nach Hydratation im Verhältnis zum Ausgangsvolumen, ausgedrückt als  $\Delta V$  in cm<sup>3</sup>/g Feststoff [L9].

Reaktionspartner	Reaktionsprodukte	$\Delta V$ in cm <sup>3</sup> /g Feststoff im Ausgangsgemisch
$CaO + H_2O$	$Ca(OH)_2$	-0,033
$3CaO \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + 18H_2O$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$	-0,223
$CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 26H_2O$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	-0,069
$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-0,037
$CaO \cdot Al_2O_3 + 10H_2O$	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$	-0,235
$2(CaO \cdot Al_2O_3) + 11H_2O$	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O + \gamma - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	-0,180
$3(CaO \cdot Al_2O_3) + 12H_2O$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 2(\gamma - Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$	-0,205

Das restliche Wasser wird **physikalisch** gebunden ( $\omega_{phy}=0,21$ ) oder liegt oberhalb von w/z-Werten von 0,38 - 0,40 als **Überschusswasser** vor. Es kommt im Verlauf der Hydratation des Betons zu einer Abnahme der relativen inneren Feuchte, da das physikalisch vorliegende Wasser in den Porenräumen nach und nach verbraucht wird. Ist kein Nachsaugen von externem Wasser möglich d.h. kann nicht durch den infolge Schrumpfung entstehenden Unterdruck Wasser eingesogen werden, so entstehen luft- oder wasserdampfgefüllte Hohlräume – die so genannten Schrumpfporen - die sich nicht mehr mit Hydratationsprodukten füllen. Diese liegen in der Größenordnung um 100 nm, werden aber teilweise auch dem Gelporenbereich zugeordnet [S42]. Nach LOCHER entsprechen sie hinsichtlich ihrer Eigenschaften eher den Kapillarporen [L9], wovon im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls ausgegangen wird. Da sich in ihnen wie bereits erwähnt Wasserdampf oder Luft befindet, wird von verschiedenen Autoren angenommen, dass sie den Frostwiderstand günstig beeinflussen [F3], [S42], u.a.

Nach [L9] kommt es somit zur Bildung von zusätzlichem Kapillarporenraum, der den Zementstein „verdünnt“ und seinen Raumbedarf wiederum erhöht. Zum Erreichen vollständiger Hydratation müsste der w/z-Wert ( $w/z_{min}$ ) entsprechend dem sich bildenden Schrumpfporenraum bei Betonen ohne Wasserlagerung um 0,06 höher liegen als bei Betonen, die Wasser nachsaugen können.  $w/z_{min}$  beträgt demnach 0,42 - 0,44, je nach Zementzusammensetzung und Berechnung der chemisch gebundenen Wassermenge. LOCHER leitete aus diesem Zusammenhang die in Abbildung 9 dargestellte schematische Verteilung der Porenanteile im Zementstein ab.

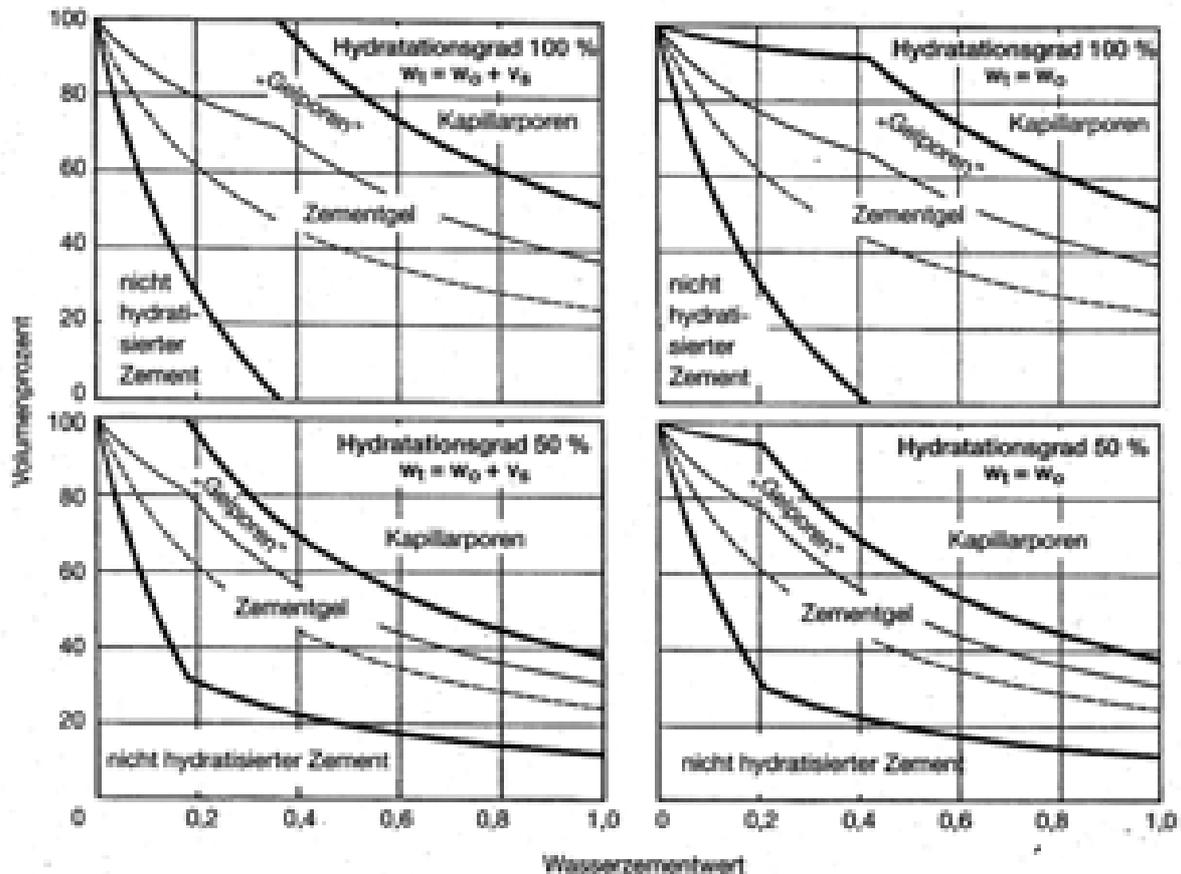


Abbildung 9: Zusammensetzung des Zementsteins in Abhängigkeit des w/z-Wertes und der Lagerung sowie des Hydratationsgrades (links wassergelagerte (+Schrumpfporen), rechts luftgelagerte Proben). Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Ausgangszustand (nicht hydratisierter Zement + Anmachwasser). Der Abstand zwischen den beiden dick gezeichneten Kurven stellt den Volumenanteil der Hydratationsprodukte + Gelporen dar.  $w/z_{\min}$  beträgt bei Wasserlagerung 0,36 unter der Annahme  $\alpha=1,0$  [L9].

Über das Verhältnis des chemisch und physikalisch gebundenen Wassers zur festen Phasen lässt sich das **Schrumpfporenvolumen**  $v_s$  nach [P20] wie folgt abschätzen:

$$v_s = \frac{\omega_0 \cdot \alpha (\rho_{W,chem} - \rho_W)}{\rho_W \cdot \rho_{W,chem} \cdot V_s} \quad [m^3/m^3] \quad (9.)$$

Mit:  $\rho_{W,chem}$  = Dichte des chem. gebundenen Wassers ( $\approx 1,15 \text{ g/cm}^3$ )

$\rho_W$  = Dichte des makroskopischen Wassers ( $1,0 \text{ g/cm}^3$ )

$\omega_{phy}$  = Anteil des phys. gebundenen Wasser (0,21)

$\omega_{chem}$  = Anteil des chem. gebundenen Wasser (0,23)

$\alpha$  = Hydratationsgrad

und:  $\omega_0 = \omega_{phy} + \omega_{chem}$

$$V_s = \frac{1}{\rho_z} + \frac{\omega}{\rho_W} \quad [cm^3/g] \quad \text{mit } \omega = \text{Anteil des gesamten Wassers.}$$

Mit der Berechnung des **Kapillarporenvolumens**  $v_{W,kap}$  aus dem nicht verbrauchten Wasseranteil

$$v_{W,kap} = \frac{\omega - \omega_0 \alpha}{\rho_W V_s} \quad [m^3/m^3] \quad (10.)$$

ergibt sich die nachfolgend nach w/z-Wert aufgetragene Abhängigkeit unter der Annahme, dass alle Kapillarporen wassergefüllt sind (Abbildung 10). Aus Abbildung 11 geht ebenfalls der Reserveraum der aufgrund der Differenz zwischen Schrumpfporenraum und Eisexpansion zur Verfügung steht, hervor. Es wird von einem Hydratationsgrad von 0,9 bei w/z ≥ 0,38 ausgegangen.

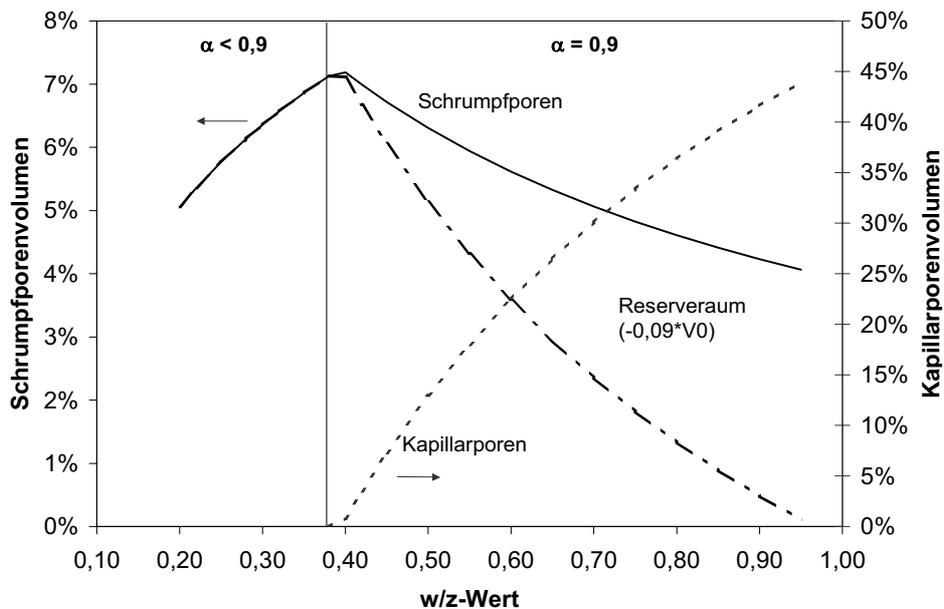


Abbildung 10: Schrupf- und Kapillarporenvolumen in Abhängigkeit des w/z-Wertes. Bei vollständiger Hydratation liegt der Schrumpfporenraum bzw. Reserveraum weit über dem benötigten für die Eisexpansion [S22].

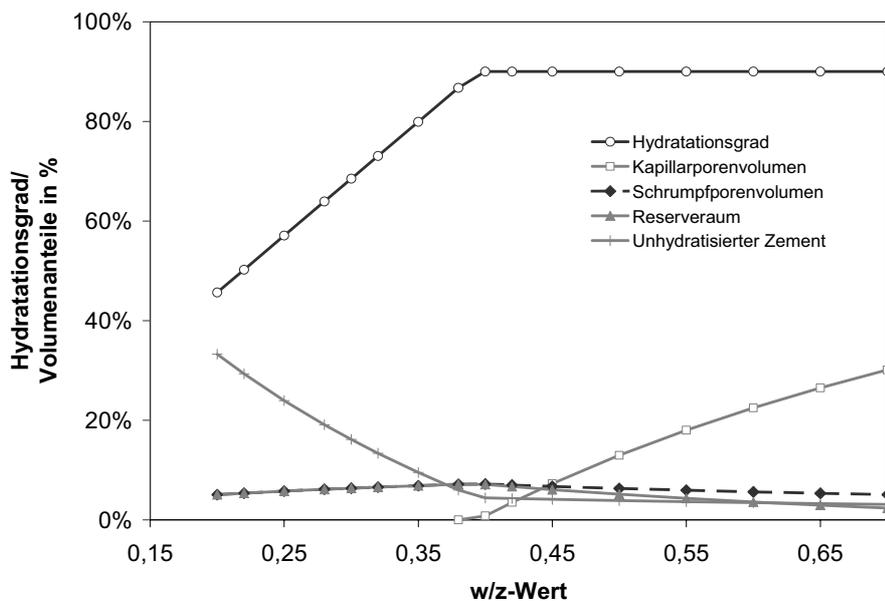


Abbildung 11: Theoretische Annahme des Hydratationsgrades sowie der verschiedenen Volumenanteile in Abhängigkeit des w/z-Wertes bei Verwendung von Portlandzement nach Überlegungen von POWERS.

Die Menge an Schrumpfporen, die sich also als Folge der inneren Selbstaustrocknung bilden, hängt wie aus den obigen Abbildungen zu entnehmen ist, in erster Linie vom  $w/z$ -Wert aber auch der chemischen Zusammensetzung und Feinheit des Zementes bzw. Bindemittels ab.

Dieser gesamte Vorgang hat auch zur Folge, dass im Gelporenwasser enorme Kapillarkräfte entstehen. Gemäß der KELVIN-LAPLACE Gleichung

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma_{W,G}V_m}{r_p RT} = \frac{\gamma_{W,G}V_m}{r_{hyd} RT} \quad (11.)$$

Mit:  $p$  = aktueller Partialdruck  
 $p_0$  = Sättigungsdampfdruck  
 $\gamma_{W,G}$  = Oberflächenenergie zwischen Wasser und Gas  
 $V_m$  = Molvolumen des Wassers

kommt es bei Reduzierung der inneren Feuchte von 95 auf 70% zu Kapillarkräften, die um das siebenfache höher sind als im Ausgangszustand. Aus diesem enormen Unterdruck resultiert das **autogene Schwinden** (s. Abbildung 12), dass sich durch eine äußerlich messbare Volumenkontraktion bemerkbar macht.

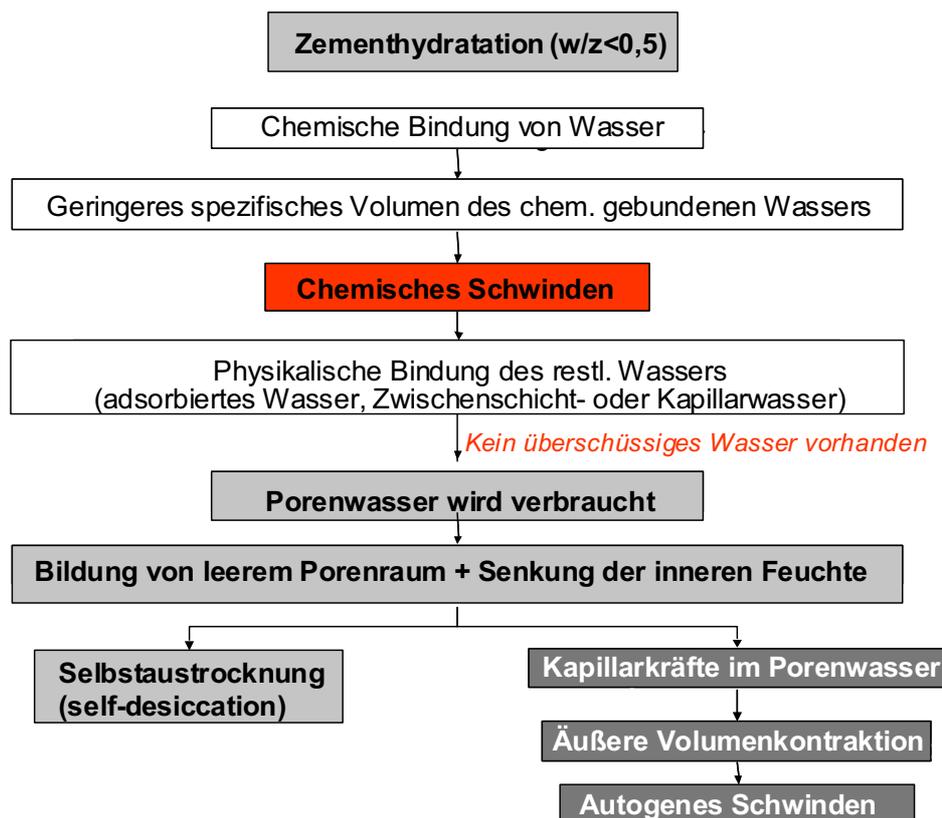


Abbildung 12: Zusammenhang zwischen Selbstaustrocknung, chemischem und autogenem Schwinden.

Bei hochfesten Betonen mit niedrigen  $w/z$ -Werten spielt das chemische und autogene Schwinden eine besonders große Rolle. Hierbei kommt es, vor allem in Verbindung mit Zusatzstoffen, auch in kleineren Poren zur Selbstaustrocknung, was größere äußere Kontraktionen (autogenes Schwinden) nach sich zieht. Es ergeben sich

dabei die folgenden grundsätzlichen Unterschiede zwischen Normal- und Hochleistungsbeton:

### Normalbeton

- Höhere Kapillarporosität
- Überschusswasser in den Kapillaren vorhanden
- Porenwasser kann aus den größeren Kapillarporen leicht entweichen
- Geringe Zugspannungen infolge Meniskusbildung in den Kapillar- und Mesogelporen
- Stärkeres Trocknungsschwinden an der Oberfläche
- Autogenes Schwinden vernachlässigbar gering
- Späteres Einsetzen des Schwindens

### Hochleistungsbeton

- Geringe Kapillarporosität
- Kein Überschusswasser in den Kapillaren vorhanden
- Leeren der Porenräume und Austrocknung der feinen Poren
- Hohe Zugspannungen infolge Meniskusbildung in den feinen Mikrokapillar- und Mesogelporen
- Trocknungsschwinden aufgrund der dichten Porenstruktur gering
- Hohes autogenes Schwinden
- Frühes Einsetzen des Schwindens

Dennoch kann angenommen werden, dass bei Beton auch bei niedrigen w/z-Werten (<0,35) trotz Wasserlagerung Schrumpfporen entstehen, da der Beton aufgrund seiner Dichtigkeit nicht genügend Wasser nachsaugen kann, welches die Bildung von Schrumpfporen im Innern kompensiert.

### **2.3.5 Weitere Untersuchungen zum chemischen und autogenen Schwinden**

FAGERLUND geht in [F3] davon aus, dass die luftgefüllten Schrumpfporen in der Regel einen sehr geringen Abstandsfaktor aufweisen und entsprechend effektive Poren für den Frostwiderstand darstellen. Die Abnahme der inneren Feuchte infolge Selbst austrocknung beeinflusst die Frostbeständigkeit ebenfalls positiv. Dennoch kann bei längerer Lagerung und bei einem äußeren Angebot an Wasser nicht ausgeschlossen werden, dass dieser positive Effekt verloren geht, da sich die Poren mit Wasser füllen können. Ein nach wenigen Tagen geprüfter Hochleistungsbeton kann demnach zunächst frostbeständig sein und nach mehreren Monaten oder Jahren Schädigungen zeigen, da die Schrumpfporen nicht mehr die Eisexpansion ausgleichen. FAGERLUND beschreibt dieses Verhalten mit einer so genannten „Inkubationszeit“ der Schrumpfporen, die umso länger andauert je niedriger der w/z-Wert ist und je langsamer der Transport von Feuchte voranschreitet. Bei extrem niedrigen w/z-Werten muss dieses Phänomen bezüglich der Schrumpfporen auch gar nicht auftreten. In diesem Falle bleiben die Schrumpfporen über Jahrzehnte luftgefüllt. Grundsätzlich aber konnte mit der Zeit eine Zunahme der Wasserabsorption bei niedrigen w/z-Werten festgestellt werden [F3].

PERSSON sowie NILSSON beobachteten einen Feuchtegradienten von der äußeren Randzone zum Kern hin, der mit sehr niedrigen Eindringtiefen verbunden war [P11]. Während im Inneren Feuchten von 75-80% nachgewiesen werden konnten, wurden in den Randzonen sehr hohe Sättigungsgrade gemessen. JACOBSEN nimmt an,

dass diese sich je nach Lagerung mit Hydratationsprodukten oder Wasser füllen [J2], was im Widerspruch zu den Erkenntnissen von LOCHER steht.

Messungen an Zementstein von SETZER und LIEBRECHT zeigten [S22], dass bei völliger Abdichtung der Proben (100% RH) die Schrumpfporen leer bleiben, so dass es beim Gefrieren gemäß des Mikroislinnenmodells zu Kontraktionen des Probekörpers kommt. Bei sehr dünnen Proben, die unter Wasser gelagert waren, füllten sich auch die Schrumpfporen mit Wasser und führten beim Gefrieren durch die Eisbildung zu Expansionen. Da es sich hierbei um Messungen an sehr kleine Proben handelte, spiegeln die Erkenntnisse zum Wassersaugen lediglich die Phänomene in den äußeren Randzonen bei Betonen wieder.

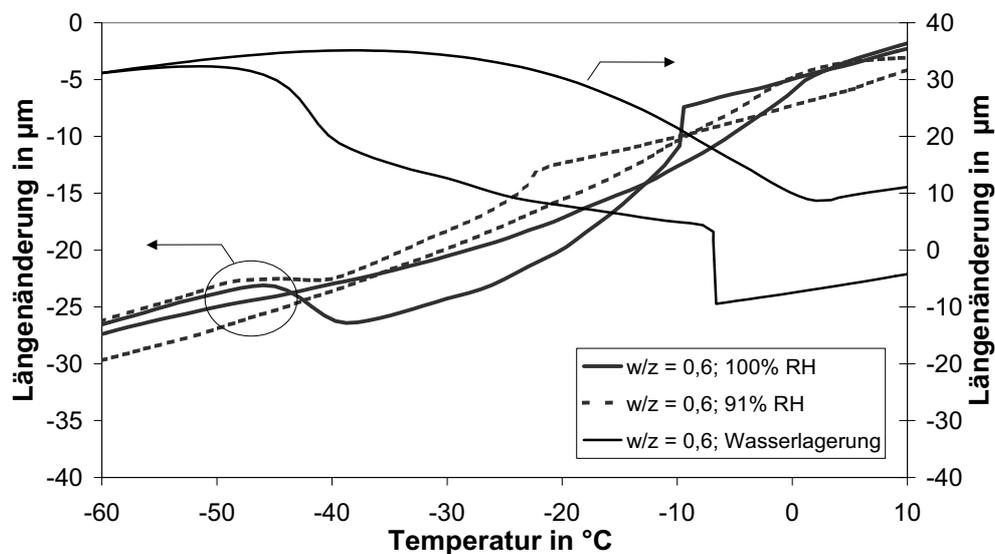


Abbildung 13: Thermische Längenänderung an Zementsteinproben mit  $w/z=0,60$  bei unterschiedlicher Lagerung nach [S22]. Unterschiedliche Skalierung der y-Achsen.

Wie aus den bisherigen Erläuterungen deutlich wird, lassen sich in der Literatur verschiedene Ansätze zur Berechnung des Schrumpfporenvolumens finden. Diesen ist jedoch gemeinsam, dass sie bei Anwesenheit von **Silikastaub** oder anderen Bindemitteln nicht mehr gelten. Bei Zugabe von Zusatzstoffen wurden von anderen Autoren für den Grad der inneren Selbstaustrocknung um den Faktor 2 erhöhte Werte gefunden.

Nach ROY und LARRARD ist das autogene Schwinden bei sehr niedrigen  $w/z$ -Werten im Vergleich zu Normalbeton deutlich stärker ausgeprägt, während bei letzterem das Gesamtschwindmaß höher ist [R10]. Wie bereits erwähnt, findet bei niedrigen  $w/z$ -Werten auch eine Selbstaustrocknung innerhalb kleinerer Poren statt, sowie ein erhöhtes chemisches Schwinden, was stärkere äußere Volumenänderungen zur Folge hat. Mit steigendem Silikagehalt konnte ebenfalls eine erhöhte Selbstaustrocknung bzw. autogenes Schwinden beobachtet werden. Dies geschieht aufgrund der Tatsache, dass bei Betonen, bei denen Zement durch Silika ersetzt wurde, die Hydratation beschleunigt ist. Durch die stärkere Wärmefreisetzung infolge der puzzolanischen Reaktion nehmen die bereits gebildeten Hydratphasen mehr Wasser auf, das nun für die weitere Zementhydratation nicht mehr zur Verfügung steht. Die

Hydratation wird frühzeitig gestoppt. Die erhöhte Dichtigkeit der Matrix führt zudem zu einer verstärkten Ausbildung von Menisken, die größere Zugspannungen im Porensystem sowie erhöhtes autogene Schwinden hervorrufen.

PERSSON beobachtete bei Langzeitschwindversuchen ebenfalls eine starke Abhängigkeit von dem Gehalt an Silika [P9]. Dabei spielte der Feuchtegehalt der Probe, der natürlich mit der Zeit abnahm, eine entscheidende Rolle für die innere Selbstaus-trocknung. Nach 28 Tagen lag die innere Feuchte noch 5% über der Umgebungs-feuchte. Erst nach einem Jahr konnte ein Gleichgewicht zwischen dem Feuchtegehalt im Inneren der Probe und der Umgebung festgestellt werden.

### 2.3.6 Transportmechanismen von Wasser innerhalb des Porensystems

Wasser wird in porösen Baustoffen aufgrund verschiedener Mechanismen transportiert. In erster Linie hängt der Transport von Größe, Art und Form der Pore ab. Des weiteren von den Transportkräften und den physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die in der jeweiligen Pore wirksam sind. Über die Transportart entscheidet der Wassergehalt in der Pore. In porösen Stoffen findet im allgemeinen der Transport von Wasserdampf durch Diffusion statt, wobei der zugehörige Diffusionskoeffizient je nach Feuchtegehalt des Stoffs stark variiert [V1], [W7]. In der folgenden Tabelle werden die Transportmechanismen in Abhängigkeit des Wassergehalts einer Pore kurz zusammengefasst:

Tabelle 7: Phasen der Transportmechanismen innerhalb einer Pore [K9].

Phasen	Mechanismen
Phase A	Wassermoleküle dringen in die zunächst noch trockene Pore ein und adsorbieren an der Oberfläche
Phase B	Die Porenoberfläche wird nun durch den höheren relativen Druck mit mehreren Wassermolekülschichten belegt. Ist dies abgeschlossen, erfolgt die Wasserdampfdiffusion (1. + 2. Fick'sches Gesetz).
Phase C	Bei wechselndem Porendurchmesser liegt das Wasser in den Verengungen in flüssiger Phase vor. In der Porenaufweitung hingegen kommt es zur Wasserdampfdiffusion.
Phase D	Eine dicke Adsorbatschicht bildet sich an der Porenwandung. Ab 30% relativer Feuchte wird das Wasser durch Oberflächendiffusion transportiert.
Phase E	Der Wassertransport folgt hier dem Gesetz nach DARCY. Durch die adsorbierten Wasserschichten an der Porenwandung entsteht eine vom Wasser tragende Luftblase. Sie kann als frei schwimmend angenommen werden.
Phase F	Ist die Pore nun vollkommen mit Wasser gefüllt wird das Wasser als Flüssigkeit transportiert

Hieraus lässt sich ableiten, dass je nach Wassergehalt einer Pore andere Transportmechanismen wirken. Die oben beschriebenen physikalischen Effekte bilden die Grundlage für den Feuchtetransport im Beton während des Gefrierens bzw. Auftauens. Ausschlaggebend für eine Wasserumverteilung im Zementstein sind aber eine ganze Reihe von Vorgängen, die in Kapitel 2.5.1.1 noch detaillierter behandelt werden sollen. Für diese Arbeit sind in erster Linie Transportmechanismen infolge der **Mikroeislinsepumpe** sowie die **kapillare Wasseraufnahme** von Bedeutung.

Die kapillare Wasseraufnahme erfolgt bei einseitigem Wasserkontakt mit abnehmender Geschwindigkeit in eine Kapillare hinein. Treibende Kraft ist dabei die Oberflächenspannung von Wasser gegenüber Luft, der Benetzungswinkel sowie der sich ausbildende Meniskus. Es lässt sich der Kapillardruck oder Kapillarsog unter Berücksichtigung der LAPLACE Gleichung mit

$$\rho_k = h \cdot g \cdot \rho_W = 2\gamma_{W,G} \cos \varphi_{W,F} / r_p \quad [Pa] \quad (12.)$$

und daraus eine maximale Steighöhe innerhalb der Kapillare wie folgt berechnen

$$h_{\max} = \frac{2\gamma_{W,G} \cdot \cos \varphi_{W,F}}{r_p \cdot g \cdot \rho_W} \quad [mm] \quad (13.)$$

wobei:  $\rho_k$  = Kapillardruck oder Kapillarsog  
 $h$  = Steig- oder Saughöhe  
 $g$  = Erdanziehung  
 $\rho_W$  = Dichte des Wassers  
 $\gamma_{W,G}$  = Oberflächenenergie zwischen Wasser und Luft  
 $\varphi_{W,F}$  = Kontakt- oder Randwinkel zwischen Wasser und Festkörper

ist.

Unter Einbeziehung der Zeit ergibt sich dann bei einer mittleren Steighöhe näherungsweise eine  $\sqrt{t}$  Abhängigkeit, die aber im allgemeinen nur unter der Annahme wirksam ist, dass die Poren bis zur Eindringfront vollständig mit Wasser gefüllt sind, was insbesondere bei sehr dichten Materialien nicht der Fall ist [V1].

Nach Literaturangaben ist darüber hinaus für die kapillare Wasseraufnahme von Bedeutung, inwieweit die in den Poren enthaltene Luft entweichen kann. Wird ein Austreten der Luft vollständig verhindert, ist das kapillare Saugen deutlich reduziert [M4], [V1]. MANEGOLD fand allerdings heraus, dass schon kleinste Inhomogenitäten an der Oberfläche ausreichen, die Luft entgegen dem aufsteigenden Wasser entweichen zu lassen [M4]. Es wird auch von der Möglichkeit berichtet, dass sich die Luft in Wasser lösen kann.

## 2.4 Festbetoneigenschaften von Hochleistungsbeton im Vergleich zu Normalbeton

### 2.4.1 Schwinden und Kriechen

Bei Beton unterscheidet man grundsätzlich verschiedene Formen des Schwindens, die in der Regel alle eine äußerlich messbare Volumenänderung zur Folge haben.

- **Plastisches Schwinden/ Frühschwinden**  
*Während der Hydratation messbare Volumenkontraktion*
- **Trocknungsschwinden**  
*Durch Austausch mit der Umgebungsfeuchte resultierende Abnahme des Volumens*
- **Chemisches Schwinden/ Schrumpfen**

*Als Folge der Einbindung der Wassermoleküle in das Kristallgitter ohne äußere Volumenkontraktion*

- **Autogenes Schwinden**

*Als Folge der inneren Selbstaustrocknung messbare äußere Volumenkontraktion*

- **Karbonatisierungsschwinden**

*Durch Bildung von Carbonatphasen hervorgerufene Volumenänderung*

Das **Trocknungsschwinden** ist bei Hochleistungsbeton vernachlässigbar gering und führt zu keinen nennenswerten Veränderungen der Eigenschaften. Dies liegt an dem grundsätzlich sehr niedrigen Wassergehalt sowie der erhöhten Neigung zur Selbst-austrocknung hochfester Betone, so dass der Anteil des verdampfenden Wassers äußerst gering ist. Zudem wird die Verdunstung an der Oberfläche durch die hohe Dichtigkeit der Zementsteinmatrix verlangsamt.

Hochleistungsbeton ist dagegen anfällig für **plastisches Schwinden**. Durch den niedrigen Wassergehalt und die geringe Kapillarporenentwicklung gelangt schon im plastischen Zustand kaum Feuchtigkeit an die Betonoberfläche. Wenn mehr Wasser an der Oberfläche verdunstet als durch Bluten an die Oberfläche gelangt, können Schwindrisse aufgrund des plastischen Schwindens entstehen. Durch feuchte Nachbehandlung kann dies verhindert werden.

Wie bereits in Kapitel 2.3.4 erwähnt, werden ca. 23% des Anmachwassers chemisch und 21% physikalisch gebunden. Bei w/z-Werten unter 0,4 wird das physikalisch gebundene Porenwasser stufenweise verbraucht. Dadurch entsteht leerer, luftgefüllter Porenraum. Dieser Effekt der inneren Trocknung durch die Zementhydratation - die **Selbstaustrocknung** - führt zu einer äußerlichen Volumenreduzierung, dem **autogenen Schwinden**. Somit ist die Entstehung von Mikrorissen aufgrund der durch die Kapillarkräfte erzeugten Spannungen sowie von Schrumpfrissen möglich. Schrumpfporen treten erst während der weiteren Hydratation auf, wogegen die Selbst-austrocknung schon nach wenigen Stunden einsetzt.

Für die Porenausbildung und den sich daraus ergebenden Einfluss auf den Frostwiderstand spielen nur das chemische bzw. autogene Schwinden eine Rolle, weshalb hier auf die anderen Schwindarten nicht näher eingegangen werden soll.

Das Gesamtmaß der **Kriechdehnung** ist bei Hochleistungsbeton gering und wird schneller erreicht als bei Normalbeton [S6].

#### 2.4.2 Druckfestigkeitsentwicklung

In DIN 1045 wird die Anwendung von Betonen mit Festigkeiten bis C105/115 geregelt. Hinweise zur Bemessung von Hochleistungsbeton sind zusätzlichen in der DAfStb Richtlinie enthalten [1].

Die Druckfestigkeit ist die am häufigsten untersuchte Eigenschaft des Hochleistungsbetons. Wie bereits in Kapitel 2.2.3 erwähnt reichen schon geringe Mengen an Silika aus, um die Druckfestigkeit deutlich zu erhöhen. Bereits nach einem Tag erreicht Hochleistungsbeton mit Silikazugabe Druckfestigkeiten bis zu 60 N/mm<sup>2</sup> [R5], die

nach 28 Tagen z.T. deutlich über der von nicht silikahaltigen Betonen liegen. Nach Literaturangaben ist der Festigkeitszuwachs bei Austausch von Zement durch 10 % Silika am höchsten. Allerdings kann es auch im Laufe der Zeit (z.B. 180 Tagen) zu einem Festigkeitsrückgang kommen [D6]. Untersuchungen zeigten, dass nach 90 Monaten und auch nach 10 Jahren silikahaltigen Betone im Vergleich zu Beton ohne Silika-Austausch geringere Druckfestigkeit aufweisen können [M2], [P9]. Das Problem hierbei ist, dass durch den stärkeren Selbstaustrocknungseffekt bei silikahaltigen Betonen die Hydratation schneller gestoppt wird, was sich negativ auf den Festigkeitsanstieg auswirkt. Betone ohne Silika zeigten hingegen eine deutliche Nacherhärtung mit zunehmendem Prüfalter. Besonders bei Betonen mit Flugasche konnte ein späterer deutlicher Festigkeitszuwachs verzeichnet werden [P9].

Bei Normalbeton weist die Matrix üblicherweise eine höhere Festigkeit und Steifigkeit als die Gesteinskörnung auf. Die Übergangszone besitzt dabei eine deutlich geringere Festigkeit als der Rest der Matrix, was an der Anlagerung von Ettringit und Portlandit in diesem Bereich liegt, so dass diese die größte Schwachstelle im System darstellt. In Kontaktzonennähe sammelt sich außerdem vermehrt Überschusswasser an, so dass es zu größeren Poren kommt. Durch dieses Phänomen entstehen bei Normalbeton bereits Mikrorisse weit unterhalb der maximalen Druckfestigkeit. Kommt es dann zum Versagen des Probekörpers, ist die Bruchfläche rau und verläuft charakteristischerweise entlang der größeren Gesteinskörner.

Bei Hochleistungsbeton zeigt sich grundsätzlich ein anderes Bruchverhalten, da mit zunehmender Festigkeit auch die Zementsteinsteifigkeit signifikant anwächst. Wie bereits erwähnt ist bei Hochleistungsbeton die Kontaktzone je nach Zusammensetzung des Betons sehr gut ausgebildet und zeigt keine Ansammlung von Ettringit oder Portlandit. Bei Zugabe von Silikastaub oder Flugasche z.B. wird der vorhandene Porenraum auf ein Minimum reduziert [K14]. Aufgrund dieser Merkmale verläuft beim Bruch die Bruchfläche nicht entlang der Gesteinskörner, sondern vielmehr durch das Korn hindurch, da die Druckfestigkeit der Matrix nicht mehr niedriger als die der Gesteinskörnung ist.

HELD berichtete in seiner Arbeit von einer deutlich abnehmenden Verformungsfähigkeit im Nachbruchbereich bei steigender Festigkeit, was die Versprödung des Materials widerspiegelt [H9]. Bei weiterer Laststeigerung zeichnet sich dies auch in einem sehr steil abfallenden Ast ab, wobei der Eintritt der Rissbildung und das daraus resultierende Versagen nicht angekündigt werden. Maßnahmen, die diesem Phänomen entgegenwirken, sind u.a. die Zugabe von bestimmten Fasern so genannten „Fasercocktails“ – einem Gemisch aus Kunststoff- und Stahlfasern – die die Duktilität verbessern sollen und eine Rissankündigung möglich machen [K14].

### 2.4.3 Zugfestigkeit

Grundsätzlich vergrößert sich die Zugfestigkeit des Betons nicht proportional zur höheren Druckfestigkeit. Bei herkömmlichen Betonen liegt sie bei ca. 10% der Druckfestigkeit, bei Betonen mit Druckfestigkeiten bis 85 N/mm<sup>2</sup> bei ungefähr 5% [S8].

Gleiches lässt sich bei der Biegezugfestigkeit feststellen, die im direkten Zusammenhang mit der Zugfestigkeit steht.

Die geringere Zugfestigkeitserhöhung im Vergleich zur Druckfestigkeit könnte durch die im silikahaltigen Beton infolge Selbstaustrocknung entstandenen Mikrorisse erklärt werden. Diese verursachen eine Querschnittsschwächung, wodurch die Zugfestigkeit verringert wird. Ebenso können gebrochene Gesteinskörnungen zu einer Vergrößerung der Zugfestigkeit führen [P9]. KÖNIG sieht dies anders und weist in [K11] darauf hin, dass im Gegensatz zu normalfestem Beton dieses Phänomen bei Hochleistungsbeton nicht beobachtet werden kann. Er begründet dies damit, dass die Kontaktzone bereits bei hochfestem Beton optimal ausgebildet ist und durch gebrochenen Zuschlag kein verbesserter Verbund mehr zu erwarten ist.

Bei der Zugfestigkeit zeigt sich im allgemeinen ein lineares Verhalten. Bei Erreichen der Zugfestigkeit bilden sich die Mikrorisse zu einem Einzelriss aus, wobei der Beton weiterhin in der Lage ist Kraft aufzunehmen, da die Zugfestigkeit innerhalb des Querschnitts bei hochfesten Betonen sehr stark streut. Durch die weniger rauere Bruchfläche ist die Verzahnung und damit Kraftübertragung bei Hochleistungsbeton geringer.

Mit zunehmender Festigkeit steigt also die **Sprödigkeit** des Materials an. Dies liegt daran, dass die gespeicherte Energie vor der Rissbildung mit zunehmender Druckfestigkeit ebenfalls ansteigt, welche durch das anfängliche Öffnen der Risse nur geringfügig vernichtet werden kann. Der plötzliche Abfall der Spannung kann damit erklärt werden, dass mit dem Versagen nun sehr schnell elastisch gespeicherte Energie abgegeben wird [K11].

#### 2.4.4 Elastizitätsmodul

Der E-Modul hängt von den Eigenschaften des Zementsteins und der Härte und Form der Gesteinskörnung ab. Bei Hochleistungsbeton ist der höhere E-Modul verglichen mit Normalbeton auf die hohe Zementsteinfestigkeit und die Verwendung von Hartgesteinssplitt zurückzuführen, wobei die Zunahme allerdings unterproportional ist. Damit lässt sich auch sein sprödes Bruchverhalten bei den Festigkeitsprüfungen erklären [S8]. Insbesondere die Gesteinskörnung spielt hierbei eine große Rolle. Betone mit gebrochenen Gesteinen wie Basalt weisen i.d.R. eine sehr hohe Steifigkeit auf [K11]. Auffällig ist bei Hochleistungsbeton, dass ähnlich wie bei der Zugfestigkeit die Werte sehr stark streuen. Begründet werden kann dieser Sachverhalt mit der unterschiedlichen Steifigkeit der verwendeten Gesteinskörnungen.

Bei Bestimmung der **Spannungs-Dehnungslinie** zeigt sich abermals das sprödere Bruchverhalten von Hochleistungsbeton. Normalerweise bildet sich zunächst ein linearer Verlauf zwischen Spannung und Stauchung aus. Bei weiterer Laststeigerung zeichnet sich ab einer bestimmten Grenze ein nicht-linearer Zusammenhang ab. Je höher die Betonfestigkeit, desto ausgeprägter zeigt sich der lineare Ast, der die Steifigkeit des Materials widerspiegelt. Der nicht-lineare Ast beginnt bei hochfesten Betonen erst bei Spannungen oberhalb von 80% der Druckfestigkeit (bei Normalbeton i.d.R. bei 40%). Der Grund für das nicht-lineare Verhalten sind Mikrorisse, die zu

irreversiblen Verformungen geführt haben. Dies drückt sich bei der Spannungs-Dehnungslinie in Form einer Krümmung aus (Nichtlinearität). Kurz vor Erreichen der Höchstlast schreitet die Verformung rapide voran. Längsrisse bilden sich zunehmend parallel zur Beanspruchungsrichtung bis der Probekörper versagt. Dieser nicht-lineare Ast ist bei hochfesten Betonen wesentlich kürzer als bei normalen Betonen. Bei Druckfestigkeiten über  $100 \text{ N/mm}^2$  bildet sich im allgemeinen gar kein nicht-linearer Ast mehr aus, es kommt dann vielmehr direkt zum Versagen des Betons. Grund hierfür ist das homogenere Gefüge von hochfestem Beton. Bei herkömmlichen Betonen verlaufen die wachsenden Mikrorisse von der Kontaktzone weg. Bei Hochleistungsbeton hingegen kann der Entstehungsort der Mikrorissbildung nicht eindeutig bestimmt werden [K11]. Das Entstehen und Öffnen der Längsrisse bestimmt das Verhalten des Betons während des abfallenden Astes im Spannungs-Dehnungs-Diagramm. In Abhängigkeit der Fähigkeit des Betons über diese Risse noch Kraft zu übertragen (Rissbreite), fällt die aufnehmbare Druckspannung ab. Je größer der Gradient desto spröder ist das Material. Die dabei entstandenen Längsrisse spalten den Probekörper in schlanke knickgefährdete Lamellen auf, wobei lokale Spannungsspitzen dann den Bruch herbei führen. Es kommt schließlich zur Bildung von so genannten Schubbändern. Während bei Normalbeton eine kontrollierte Entlastung zu beobachten ist, tritt bei Hochleistungsbeton ein **explosionsartiges Versagen** des Probekörpers auf. Es konnte des weiteren in Versuchen festgestellt werden, dass das Versagen der Druckzone durch das Ausbrechen der randnahen Fasern hervorgerufen wird [K11]. Im Falle einer nicht mittigen Druckbelastung erfolgt eine Krümmung der Lamellen vom freien Rand weg, wobei benachbarte Bereiche mit zur Lastabtragung herangezogen werden, die stabilisierend auf den Randbereich wirken (Lastumlagerung). Dem spröderen Bruchverhalten wirkt grundsätzlich der Einsatz von Fasern entgegen (Abbildung 14).

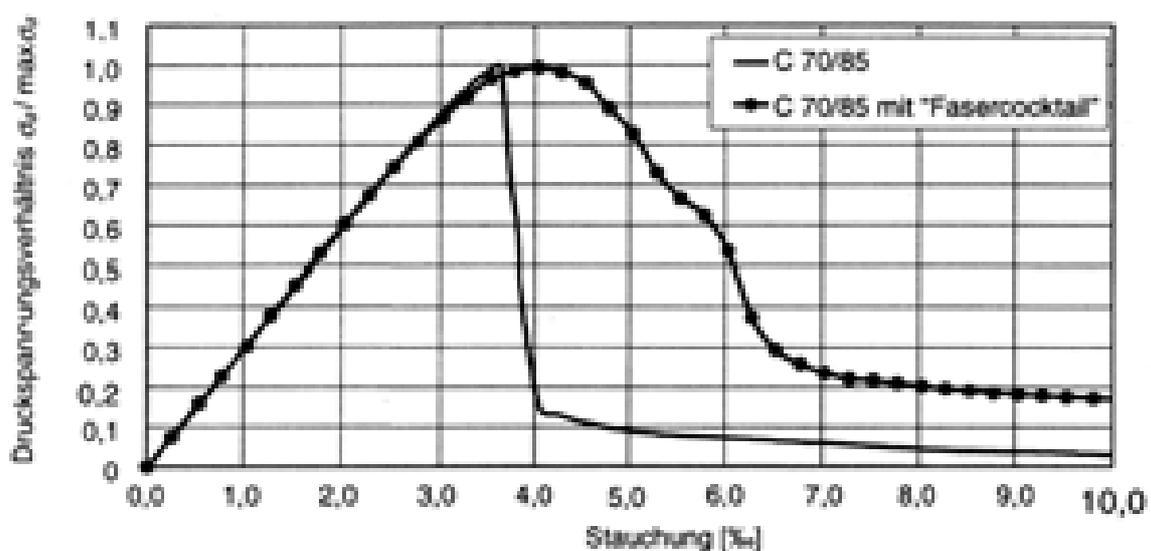


Abbildung 14: Vergleich zweier Spannungs-Dehnungslinien von Hochleistungsbetonen mit und ohne Fasercocktail [K11]

## 2.5 Dauerhaftigkeit von Hochleistungsbeton

Grundsätzlich treten bei Beton infolge äußerer Einwirkungen wie der Belastung durch Frost oder der Anwesenheit von Tausalzen innere und äußere Schäden auf, die je nach Betonqualität unterschiedlich stark ausgeprägt sein können. In Abhängigkeit des jeweiligen „*design concepts*“ kann ein Beton dann als frostbeständig oder nicht frostbeständig eingestuft werden. Im Labor geschieht dies mit einer geeigneten Prüfmethode, wie sie der CIF- („*Capillary suction, Internal damage and Freeze-Thaw-test*“) und der CDF-Test („*Capillary suction, Deicing chemicals and Freeze-Thaw-test*“) darstellt. Generell lässt sich eine äußere Schädigung durch Abwitterung von Partikeln an der Oberfläche charakterisieren, während eine innere Gefügeschädigung sich durch Mikrorisse bemerkbar macht. Letzteres führt zur Verminderung der Festigkeit und kann bei andauernder Belastung schließlich zum Versagen eines Bauteils führen. Hier überlagern sich verschiedenste Schadensphänomene, die durch unterschiedliche Faktoren ausgelöst werden können, welche in den nachfolgenden Kapiteln kurz erläutert werden sollen.

In der Literatur sind häufig widersprüchliche Aussagen zur Dauerhaftigkeit von Hochleistungsbeton, insbesondere in Bezug auf die **reine Frostbeständigkeit** zu finden. Ergebnissen verschiedener Autoren zufolge lässt sich für Hochleistungsbeton mit niedrigen w/z-Werten nicht einheitlich folgern, dass diese Betone einen hohen Frostwiderstand aufweisen, obwohl die meisten Autoren der Ansicht sind, dass unterhalb eines w/z-Wertes von 0,40 kein gefrierbares Wasser mehr im System vorhanden sein dürfte. Hier beeinflussen zu viele Randbedingungen das Verhalten unter Frost-Tau-Wechsel Belastung, als dass allgemein gültige Behauptungen aufgestellt werden könnten. Grundsätzlich liegen bisher relativ wenige Untersuchungsergebnisse zur reinen Frostbeständigkeit von Hochleistungsbeton vor, da in den meisten Fällen der Frost-Tausalzwiderstand analysiert wurde. Auf die Bestimmung der inneren Schädigung wurde in vielen Fällen verzichtet, obwohl diese gerade bei Hochleistungsbeton besondere Beachtung verdient, insbesondere bei Anwesenheit von Tausalzen [C4], [C5].

Die Veränderungen der Materialeigenschaften von Hochleistungsbeton haben zur Folge, dass sich das Schadensverhalten nicht nur unter mechanischer Belastung (s. Kapitel 2.4), sondern auch infolge thermischer Einwirkung grundlegend unterscheidet.

In den nachfolgenden Unterkapiteln sind die grundlegenden Mechanismen der Frostschädigung erläutert sowie der Stand der Untersuchungen zur Frostbeständigkeit von Hochleistungsbeton zusammengefasst.

### 2.5.1 Schädigungsmechanismen infolge Frost-Tau-Belastung

Frost ruft bei Materialien wie Beton durch verschiedenste physikalische Mechanismen innere und äußere Schäden hervor, die zu einer Überschreitung der Druck- und Zugfestigkeit führen und durch eine stetige Reduktion des Elastizitätsmoduls eine völlige Zerstörung des Materials zur Folge haben. Eine Frostschädigung kann prinzi-

piell nur ab einer bestimmten Durchfeuchtung des Materials auftreten, d.h. ohne Anwesenheit von Wasser hat eine Frosteinwirkung keine Schädigung zur Folge. Um Beton gegenüber Frostangriff widerstandsfähiger zu machen, wird sein Gefrierverhalten schon seit Jahren untersucht. Zunächst wurde ein Frostscha den nur auf die 9%ige Volumenausdehnung beim Phasenübergang von Wasser zu Eis zurückgeführt. Später erkannte man, dass dies als alleinige Begründung nicht ausreicht, sondern eine ganze Reihe von physikalischen Vorgängen für die Schädigung verantwortlich sind.

Ausgehend von der Tatsache, dass in Abhängigkeit der Porengröße und den Einflüssen der Oberflächenkräfte die Eisbildung bei unterschiedlichen Temperaturen einsetzt, kann bei porösen Medien wie Beton Wasser in verschiedenen Modifikationen gleichzeitig existieren und zwar in flüssiger, fester und dampfförmiger Form. Diese Tatsache diente für die Entwicklung zahlreicher Modelle als Basis. Aufgrund der komplexen Struktur sind für die Beschreibung der Frostscha digungsvorgänge eine Vielzahl an möglichen Schadenstheorien entwickelt worden, die in Tabelle 8 zusammengefasst sind.

### 2.5.1.1 Schadensmechanismen bei Normalbeton

Die Mechanismen, die für die Schädigung von Betonen infolge Frostbeanspruchung verantwortlich sind, wurden in der Vergangenheit vielfältig diskutiert, aber bis heute nicht vollständig beschrieben.

Von der physikalischen Seite betrachtet hängt der reine Frostwiderstand von der Porosität bzw. der Porengrößenverteilung, insbesondere dem Verhältnis **kapillar aktiver** zu **inaktiver** Poren ab. Diese sind in erster Linie von verschiedenen Faktoren wie w/z-Wert, Zementart, Hydratationsgrad, Selbstaustrocknung, Karbonatisierung sowie Einführung künstlicher Luftporen abhängig. Dabei ist der Gehalt an leeren Porenräumen, Kapillarporen, die größtenteils makroskopisches Bulkwasser enthalten, Gelporen, in denen sich aufgrund der dort wirkenden Oberflächenkräfte nicht gefrierbares Wasser bis  $-20^{\circ}\text{C}$  befindet und luftgefüllten Poren wichtig. Bis  $-20^{\circ}\text{C}$  verbleiben im allgemeinen 60% des Porenwassers ungefroren, was zu entscheidenden Wasserumverteilungen innerhalb der submikroskopischen Struktur des Zementsteins während der Frost-Tau-Wechsel Belastung und Mikroeislin senbildung führt. Bedingt durch die unterschiedliche Porengrößenverteilung mit Größenordnungsdifferenzen von bis zu 6 Zehnerpotenzen, lassen sich die verschiedenen Schadensmechanismen in makro-, semimakro- und mikroskopische Modelle unterteilen, wie in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Schadensmechanismen infolge Frostbeanspruchung

Schädigungsmechanismen	Schadensursache/ Model
Makroskopische Modelle	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Unterschiedliche Temperaturdehnungskoeffizienten von Zement, Gesteinskörnung und Eis (PODVALNYI [P18])</li> <li>• Temperatursturz [H6]</li> <li>• Konzentrationsunterschiede bei Tausalzeinsatz - „<i>layerwise freezing</i>“ (SNYDNER, BLÜMEL und SPRINGSCHMIDT [B7], [S36])</li> <li>• Temperaturgradient infolge Tausalze (RÖSLI und HARNIK [R8])</li> </ul>
Semi-makroskopische Modelle	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumenausdehnung infolge Eisbildung</li> <li>• Unterkühlung und damit verbundene spontane Ausdehnung (ERBAYDAR [E1])</li> </ul>
Mikroskopische Modelle und Transportphänomene	<ul style="list-style-type: none"> <li>• „<i>Closed container</i>“ –Modell (FAGERLUND [F1])</li> <li>• Hydraulischer Druck (POWERS [P22])</li> <li>• Osmotischer Druck (POWERS und HELMUTH [P23])</li> <li>• Kapillarer Effekt (POWERS und HELMUTH [P23])</li> <li>• Oberflächeneffekte an gekrümmten Phasengrenzflächen (EVERETT und HAYNES [E3])</li> <li>• Wassertransport durch Potentialunterschiede und daraus resultierende Schwindspannungen (LITVAN [L6])</li> <li>• Thermodynamisches Modell (SETZER [S17])</li> </ul>
Makro- und mikroskopische Transportmechanismen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Mikroeislinienmodell und künstliche Sättigung</b> (SETZER [S25] - [S30])</li> </ul>
Chemische Modelle	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ettringitbildung (STARK und LUDWIG [S43])</li> </ul>

Für den **reinen Frostwiderstand** spielen in erster Linie die mikroskopischen Schadenstheorien und Transportmechanismen eine Rolle. Diesen gemeinsam ist die Zugrundelegung der Radius-Gefrierpunktsbeziehung, die besagt, dass mit sinkendem Porenradius durch den Einfluss der Oberflächenkräfte eine Gefrierpunktserniedrigung einhergeht. Dieser Zusammenhang wird später noch einmal näher erläutert. Grundsätzlich ist mit dem Gefrieren von freiem Wasser eine Volumenexpansion verbunden. Diese bewirkt, dass sich innerhalb eines porösen Mediums ein hydraulischer Druck aufbaut, da Wasser bis  $-20^{\circ}\text{C}$  innerhalb der Gelporen noch ungefroren verbleibt, während das Kapillarporenwasser gefriert [P22]. Zusätzlich kommen Nukleationseffekte hinzu, die eine Hysterese zwischen dem Gefrier- und Tauprozess bewirken. Der unterschiedliche Ausdehnungskoeffizient von Wasser, Feststoffmatrix und Eis führt außerdem zu zusätzlichen Drücken und Wasserumverteilungen im Beton.

Beim gleichzeitigen Einsatz von **Tausalzen** kommen, wie bereits erwähnt, Oberflächenschäden vermehrt zum Tragen. Neben dieser äußeren Schädigung tritt aber auch hier eine nicht zu vernachlässigende innere Schädigung infolge Frost-Tausalz-Angriffs auf. Hier wirken in erster Linie die **makroskopischen** und **semi-makroskopischen** Schadensmechanismen. Aus langjähriger Forschung ist bekannt, dass Tausalze gegenüber dem reinen Frostangriff die Schädigung von Beton deutlich erhöhen. Der Grad der Schädigung hängt dabei von Einflussfaktoren wie dem Konzentrationsgradienten, Wasseraufnahmefähigkeit, Eindringtiefe, Sättigungsgrad und der chemischen Aggressivität des Taumittels ab. Hier spielen die gefrierpunktssenkende Wirkung durch die eingedrungenen Salze sowie Wechselwirkungen an Pha-

sengrenzflächen eine entscheidende Rolle. Zusätzlich wird dieser Effekt von dem Konzentrationsgradienten innerhalb des Bauteils beeinflusst. Tausalze bewirken allgemein betrachtet eine Gefrierpunktserniedrigung des makroskopischen Wassers. Bei Poren, die vorstrukturiertes Wasser enthalten, üben Tausalze ebenfalls eine erhebliche zusätzliche Gefrierpunktsabsenkung aus. Hinzu kommt, dass bei Anwesenheit von Taumitteln zu so genannten Aussalzeffekten kommt. Dadurch steigt die Salzkonzentration in der Wasserhülle, die die Eiskeime umgibt, stark an. Einen entscheidenden Einfluss auf den Schädigungsgrad hat die Konzentration der verwendeten Taumittellösung. Aus der Literatur ist bekannt, dass niedrig dosierte Taumittel das Schadensausmaß erhöhen. Bei NaCl beispielsweise stellt eine 3%-ige Lösung den stärksten Angriff dar. Mit steigender Konzentration des Taumittels nimmt der Anteil an gefrierbarem Wasser ab. Zudem weisen Taumittel geringer Konzentration höhere Diffusionskoeffizienten auf, so dass in Untersuchungen eine schnellere Feuchtigkeitsaufnahme verbunden mit größeren Eindringtiefen bei niedrigprozentigen Lösungen festgestellt werden konnte. Zu den oben beschriebenen Effekten kommt die hygroscopische Wirkung von Tausalzen noch verschärfend hinzu [S31].

#### 2.5.1.1.1 Makroskopische Modelle

Das Aufbringen von Tausalzen auf Betonoberflächen, die Frost ausgesetzt sind, bewirkt infolge der plötzlichen Temperaturabsenkung einen **Temperatursturz** innerhalb der oberen Schichten. Dies geschieht, da für die Umwandlung von Eis zu Wasser Wärme benötigt wird, die der Betonrandzone entzogen wird. Dies führt unweigerlich zu inneren Druck- und Zugspannungen. Einflussfaktoren sind hierbei die Art des Taumittels und der damit verbundenen Schmelzwärme, die Taumittelkonzentration sowie die Dicke der Eisschicht auf der Betonoberfläche. Da aber in der Praxis häufig geringere Taumittelkonzentrationen und Eisschichtdicken vorzufinden sind, kann die Schädigung infolge Frost-Tausalz Belastung nicht primär auf dieses Phänomen zurück geführt werden, sondern kann eher als ein zusätzlich eintretender Effekt betrachtet werden, der zur Mikrorissbildung führt [H6].

Ein weiterer wichtiger Schadensaspekt bei Verwendung von Tausalzen ist nach SPRINGENSCHMIDT und BLÜMEL die Absprengung von oberflächennahen Schichten, die infolge des **schichtenweisen Gefrierens** eintreten [B7]. Hier kommt es in Abhängigkeit vom Konzentrationsgradienten, der durch die eindringende Taumittellösung entsteht, zu einem Temperaturgefälle. Dies geschieht aufgrund der Tatsache, dass an der Oberfläche die Eisbildung durch die anwesenden Taumittel verzögert wird, während das Porenwasser in der dazwischen liegenden Betonschicht zunächst ungefroren bleibt. Mit sinkender Temperatur kommt es zuerst an der Oberfläche und dann auch in der Zwischenschicht zur Eisbildung. Da kein Druckausgleich stattfinden kann, wird die obere Schicht abgesprengt. Diese Theorie stimmt mit Beobachtungen in der Praxis überein, da häufig ein Abwittern oberflächennaher Schichten mit selbst noch intaktem Gefüge festgestellt werden kann [B7].

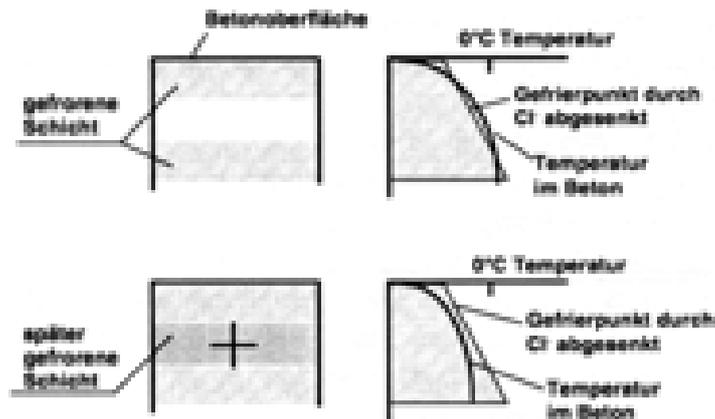


Abbildung 15: Schichtenweises Gefrieren nach SPRINGENSCHMIDT/ BLÜMEL [B7].

### 2.5.1.1.2 Mikroskopische Modelle und Transportmechanismen

Schon Mitte der 40-iger Jahre des letzten Jahrhunderts entwickelten POWERS und HELMUTH das Modell des **hydraulischen Drucks** als Begründung für die Frostschädigung [P23]. Demnach baut das gefrierende Wasser infolge der 9%-igen Volumenausdehnung einen hydraulischen Druck auf, der dadurch abgebaut wird, indem das aufgrund der Gelstruktur des Zementsteins noch ungefrorene Wasser aus der gefrierenden Poren herausgedrückt wird. Steht nun aber nicht genug Expansionsraum zur Verfügung, nimmt der Innendruck weiter zu, der dann zu einer Überschreitung der Zugfestigkeit des Betons und damit inneren Schädigung des Betongefüges führt. Der Druck nimmt dabei umso mehr zu, je größer die Entfernung zur nächsten freien Pore ist, die genügend Expansionsraum für das verdrängte Wasser bietet. POWERS führte schon damals den Begriff des Abstandsfaktors ein und berechnete die maximale Entfernung zwischen Eisbildung und Ausweichraum, die im Beton in Abhängigkeit seiner Zugfestigkeit auftreten dürfte. Die positive Wirkung von Luftporenmittel begründete er mit dem für verdrängtes Wasser oder Eisbildung zusätzlich zur Verfügung stehenden Ausweichraum. Er stellte ebenfalls fest, dass mit der Zunahme des Kapillarporenraums und der daraus resultierenden höheren Eisbildungsgeschwindigkeit höhere hydraulische Drücke verbunden sind [P22]. Grund für dieses Phänomen ist die Radius-Gefrierpunktsbeziehung (RGB). Das Wasser in den größeren Kapillarporen gefriert zuerst und behindert später das Auspressen des noch nicht gefrorenen Gelporenwassers. Enorm hohe Drücke können somit entstehen. Der Zusammenhang zwischen Porenradius und Gefrierpunkt ist vereinfacht nach STOCK-

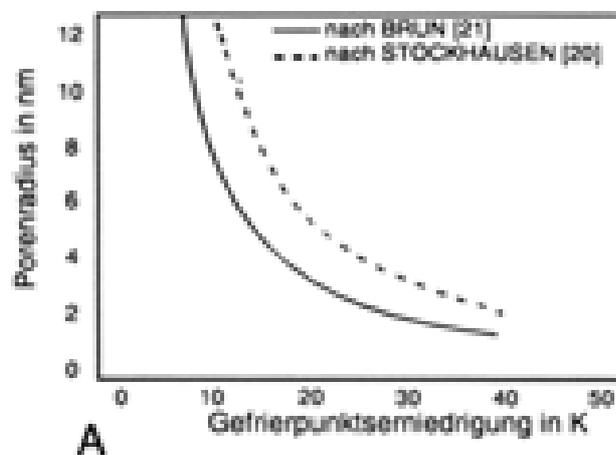


Abbildung 16: Radius-Gefrierpunkt Beziehung nach STOCKHAUSEN und BRUN [S46], [B16].

HAUSEN sowie BRUN in Abbildung 16 dargestellt [S46], [B16].

Die Untersuchungen von POWERS und HELMUTH bildeten die Grundlage vieler später entwickelten Schadenstheorien und sind daher allgemein anerkannt [P23]. Die von ihnen eingeführten kritischen Werte für den Abstandsfaktor gelten gemäß anderer Veröffentlichungen auch heute noch für die Herstellung von Luftporenbeton [P21]. Allerdings bleibt zu berücksichtigen, dass die Theorie des hydraulischen Drucks nur ein mögliches Schadensphänomen von vielen ist, die infolge reiner Frostbeanspruchung auftreten können.

Ein weiterer Aspekt ist der ebenfalls von POWERS beobachtete **kapillare Effekt**, der anhand von Längenänderungsmessungen an Zementstein festgestellt werden konnte [P22]. POWERS fand dabei heraus, dass beim Gefrieren nicht nur Volumenexpansionen, sondern auch Kontraktionen auftreten. Die Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der Porengröße bewirkt das bereits erläuterte zeitlich versetzte Einsetzen der Eisbildung in unterschiedlich großen Poren. Da der Dampfdruck über Wasser größer ist als über Eis, stellt sich zwischen Poren mit variierender Größe ein Potentialgefälle ein. Infolge dessen kommt es zu Transportvorgängen von Wasser aus kleineren Poren zu größeren Poren, in denen bereits Eis vorliegt. Zum einen kann dies bewirken, dass die in den größeren Poren anwachsenden Eislinsen durch den aufbauenden Druck auf die Porenwandungen Schäden erzeugen. Zum anderen kommt es in den Gelporen zu Schwindspannungen. Nach Ansicht von FAGERLUND sind für Wassertransporte innerhalb des Porensystems aufgrund von Potentialgefällen zwischen Wasser und Eis große Mengen an ungefrierbarem Wasser nötig, welches in Gelporen vorliegt. Demnach könnte bei Betonen mit niedrigen w/z-Wert und damit hohem Gelporenanteil der kapillare Effekt hauptsächlich für die Frostschädigung verantwortlich sein.

LITVAN nimmt bei seiner Beschreibung der Frostschädigung an, dass der Wassertransport innerhalb des Porensystems vorwiegend über **Diffusion** erfolgt [L6]. Durch das Potentialgefälle kommt es zu Wasserumverteilungen, wobei aber die wachsenden Eislinsen in den größeren Poren den Wassertransport behindern. Ein Ungleichgewicht innerhalb des Systems entsteht, das zu einem plötzlichen Gefrieren des Gelporenwassers führt, das dann „glasig amorph“ erstarrt [L10]. Weitere Wassertransporte werden somit behindert. Hohe Drücke sind demnach die Folge, die insbesondere bei sehr dichten Betonen und hohen Abkühlraten auftreten können. Ebenso treten hohe Schwindspannung im Gelporenbereich durch die dort vorhandenen Austrocknungserscheinungen auf.

Nach EVERETT und HAYNES sind **Grenzflächenspannungen** zwischen Wasser und Eis verantwortlich für die Umverteilung von Wasser aus kleineren Poren zu größeren Kapillarporen infolge der Frost-Tau-Wechsel Belastung. Hierbei werden durch die gekrümmte Grenzfläche Saugspannungen erzeugt, die das Wasser aus den kleineren Poren herausaugen.

Die Theorie des „**Closed container**“- Modells von FAGERLUND bedient sich der Annahme, dass sich das gesamte verdampfbare Wasser im Inneren eines geschlos-

senen Systems aus Hohlkugeln mit undurchlässigen Wänden befindet [F1]. Beim Gefrieren baut sich der Druck  $p$  innerhalb der Eis-Wasser Phase auf, der mit  $p \approx -10^6 \Delta T$  in Abhängigkeit der Gefriertemperatur angenommen werden kann. Der Druck, der auf die Wände übertragen wird, ruft Zugspannungen hervor, die abhängig vom Sättigungsgrad des geschlossenen Systems sind. Er unterscheidet dabei zwischen vollständig und nicht vollständig gesättigtem System („Container“). Bei vollständiger Sättigung beträgt bei einer Temperatur von  $-10^\circ\text{C}$  und einer Zugspannung von  $8 \text{ N/mm}^2$  die maximal zulässige Porosität 2%, ohne dass der Container versagt. Dies zeigt, dass bei vollständiger Sättigung ein Beton nicht in der Lage ist, auch nur einen Frost-Tau-Wechsel zu überstehen.

Im Fall des nicht vollständig gesättigten Systems kann der kritische Sättigungsgrad  $S_{cr}$  wie folgt berechnet werden:

$$S_{cr} = \frac{S_{f,cr}}{[1 - k_\theta \cdot (1 - S_{f,cr})]} = \frac{0,917}{[1 - k_\theta \cdot 0,083]} \quad [-] \quad (14.)$$

Mit :  $k_\theta$  = Anteil des nicht gefrierbaren Wassers zum gesamten verdampfbareren Wasser  
 $S_{cr}$  = absoluter kritischer Sättigungsgrad  
 $S_{f,cr}$  = effektiver kritischer Sättigungsgrad

Damit lässt sich nach FAGERLUND der minimale Luftporengehalt für frostbeständige Betone bestimmen. Der kritische Sättigungsgrad kann auch über experimentelle Ermittlung bestimmt werden, wobei Betone mit eingestellten Wassergehalten Frost-Tau-Wechseln ausgesetzt werden. Bei Überschreitung eines kritischen Wassergehaltes macht sich dies durch einen Abfall in der Festigkeit oder dem E-Modul bemerkbar. Er geht des weiteren davon aus, dass die Frostbeständigkeit in erster Linie von der Ausgangsfeuchte des Betons abhängt. Mit jedem Frost-Tau-Wechsel wird dabei die gleiche Menge Wasser aufgenommen, unabhängig vom Grad der Schädigung. Bei Luftporenbetonen ist er demnach der Ansicht, dass die höhere Frostbeständigkeit durch den geringen Ausgangsfeuchtegehalt begründet ist.

Das von SETZER entwickelte **thermodynamische Modell** berücksichtigt hingegen den Einfluss von Oberflächenspannungen bei der Beschreibung des Schadensmechanismus. Während des Gefrierens bildet sich in den Gelporen je nach Porengröße Eis, während ein dünner ungefrorener Wasserfilm zwischen Porenwand und Eiskeim zurückbleibt. Infolge dessen treten Oberflächengrenzspannungen auf, die in Abhängigkeit des Porenradius unterschiedlich hoch sein können. Je kleiner der Radius, desto höher sind die Spannungen. Aufgrund der RGB und den unterschiedlichen Porengrößen innerhalb der Betonmatrix kommt es zu Druckdifferenzen, die bis zu  $37 \text{ N/mm}^2$  betragen können.

Die Unterschiede im Gefrierverhalten bei Zementstein mit variierendem w/z-Wert untersuchten SETZER und STOCKHAUSEN mittels thermischer Längenänderungsmessungen und fanden verschiedene Abschnitte der Eisbildung während des Gefrierens und Tauens im Bereich zwischen  $+20$  und  $-40^\circ\text{C}$  heraus, die auf Wasserumverteilungen und Anomalien im Gefrierverhalten schließen ließen [S46], [S47].

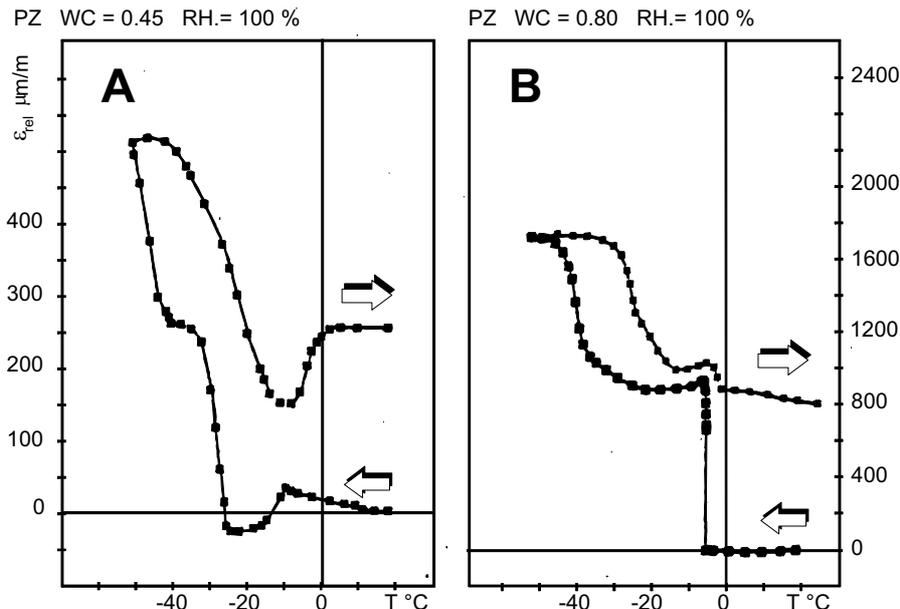


Abbildung 17: DTA Messungen an bei 100% RH gelagerten Zementsteinproben mit  $w/z = 0,45$  (A) und  $w/z = 0,80$  (B) nach STOCKHAUSEN [S46].

Dies führte letztendlich zu der Entwicklung des **Mikroeseilinsenmodells** nach SETZER [S25]-[S30]. Dieses Modell basiert auf der Feststellung, dass Wasser, Eis und Dampf in einem porösen Medium als stabile Phasen nebeneinander vorliegen können. Das Erreichen des chemischen und mechanischen Stabilitätskriteriums ist dabei Grundvoraussetzung. Bei Vorhandensein verschiedener Komponenten unterschiedlicher Phasenmodifikationen wird, gemäß dem chemischen Stabilitätskriterium, immer ein Gleichgewicht des chemischen Potentials  $\mu$  angestrebt. Zum Erreichen dieses Gleichgewichts, finden Transportvorgänge im System statt. Unterhalb des „Bulk“-Gefrierpunktes können Wasser, Dampf und Eis nur nebeneinander existieren, wenn hohe Druckdifferenzen zwischen flüssiger und fester Phase erzeugt werden, die den wachsenden Anteil der Entropie kompensieren. Diese können in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz wie folgt berechnet werden:

$$p_W - p_E = 1,22 \text{MPa} \cdot (T - T_0) < 0 \quad (15.)$$

Mit:  $p_W$  = Potentialdruck von Wasser  
 $p_E$  = Potentialdruck von Eis

Diese Drücke werden durch gekrümmte Oberflächen oder Oberflächenspannungen zwischen den verschiedenen Phasenmodifikationen sowie Eisbildungen innerhalb Poren unterschiedlicher Größe erzeugt und bewirken Transportvorgänge sowie hohe Beanspruchungen innerhalb der Porenstruktur. Dabei steigt mit der Krümmung der Druck an. Dies legt den Schluss nahe, dass die für das chemische Gleichgewicht nötige Druckdifferenz durch entsprechende Reduzierung des Porenradius zu erzielen ist. Bei Erreichen eines kritischen Porenradius dringt Eis in die Pore ein (Perkolation). Während des Gefrierens wird der Porenradius, oberhalb dem ungefrorenes Wasser instabil wird und Eis über den Wasserfilm in die Pore eindringt, durch das chemische Stabilitätskriterium begrenzt. Während des Auftauens hingegen bestimmt das mechanische Stabilitätskriterium den Zeitpunkt ab dem das Poreneis instabil wird und zu

schmelzen beginnt. Aufgrund dieser Tatsache stellt sich zwischen Gefrieren und Tauen eine Hysterese ein. Die Radius-Gefrierpunktbeziehung (RGB) für zylindrische Poren lässt sich damit wie folgt beschreiben:

$$\text{Gefrieren: } \theta = -\frac{64nm \cdot K}{r_p - t} \quad [K] \quad (16.)$$

$$\text{Tauen: } \theta = -\frac{32nm \cdot K}{r_p - t} \quad [K] \quad (17.)$$

Mit:  $\theta$  = Gefrierpunktserniedrigung  
 $r_p$  = zylindrischer Porenradius  
 $t$  = Dicke der ungefrorenen Wasserschicht zwischen innerer Oberfläche und Eis  
 $K$  = aktuelle Temperatur

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 18 noch einmal graphisch dargestellt.

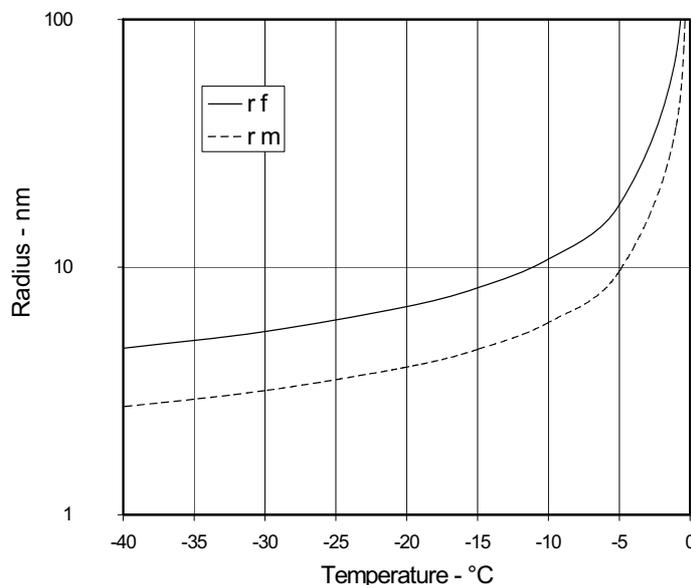


Abbildung 18: Radius-Gefrier- bzw. Radius -Taupunkt - Beziehung (radius-freezing (rf) and -melting (rm) relationship) nach SETZER [S25]. Der Radius ist als logarithmische Skalierung aufgetragen.

Bei dem von SETZER entwickelten Modell, das schematisch in Abbildung 19 wiedergegeben ist, wird zugrunde gelegt, dass aufgrund des Potentialgefälles zwischen noch ungefrorenem Gelporenwasser und Eis in größeren Poren Wasserumverteilungen innerhalb der Matrix stattfinden. Aus Abbildung 19 wird deutlich, dass es bei Absenkung der Temperatur einerseits zum Gefrieren des makroskopischen Wassers kommt, während andererseits das Gelporenwasser gemäß der RGB ungefroren bleibt und dem mechanischen und chemischen Stabilitätskriterium gehorcht. Da die Matrix infolge dieser hohen Drücke als nicht mehr unendlich starr angenommen werden kann, tritt **Frostschwinden** in den kleineren Poren ein, das vergleichbar mit dem Trocknungsschwinden bei Beton ist. Das Frostschwinden läuft allerdings schneller ab, da die Transportwege nur wenige  $\mu\text{m}$  betragen. Es handelt sich bei diesem Vorgang um ein makroskopisches System mit instationären Bedingungen, in dem

Wärme über die äußeren Oberflächen übertragen wird. Damit stellt sich ein Temperaturgradient mit hereinwandernder **Frostfront** ein. Unterhalb dieser Front liegen die drei Phasen Wasser, Eis und Dampf nebeneinander vor. Es kommt zu enormen Drücken im System. Das Wasser wird aus den kleineren Poren herausgedrückt und lagert sich an den Eislinen in den größeren Poren an. Beim Tauen handelt es sich hingegen um ein inverses System. Die **Schmelzfront** dringt in den Beton ein, gefolgt von einer Expansionszone. Während die Temperatur steigt, expandiert das Gel, das teilweise noch ungefrorenes Wasser enthält. Ein Saugvorgang setzt damit ein, da die Probe versucht Wasser von dem Eis innerhalb größerer Poren zurückzusaugen. Da dieser Vorgang recht langsam abläuft, wird externes Wasser angesaugt, das dann entlang der Schmelzfront aufgenommen wird. Der Sättigungsgrad innerhalb des Betons steigt. Die Poren werden dabei wie ein Schwamm mit jedem weiteren Frost-Tau-Wechsel künstlich gesättigt. Nach Erreichen einer kritischen Sättigung („schädigende Sättigung“) tritt eine Mikrorissbildung infolge der 9%-igen Volumenausdehnung des Eises ein. Nun reichen wenige Frost-Tau-Wechsel aus, um den Beton zu zerstören.

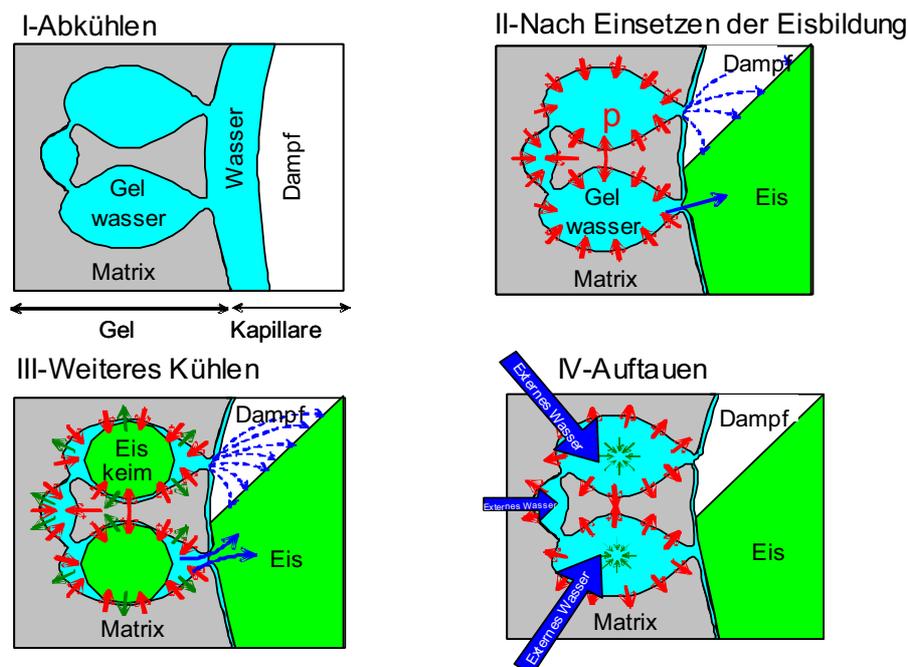


Abbildung 19: Thermodynamisches Modell nach SETZER [S20], [S25] - [S30].

Mit diesem Modell lassen sich die folgenden Phänomene, die bei einem Frost-Tau-Angriff beobachtet werden können, sehr gut verstehen:

- Mit jedem Frost-Tau-Wechsel nimmt der Sättigungsgrad zu, unabhängig von der zuvor durch kapillares Saugen aufgenommenen Feuchtemenge. Dieses Verhalten wird durch die so genannte „Mikroeislinsepumpe“ hervorgerufen und als Frostsaugen bezeichnet.
- Während der ersten Frost-Tau-Wechsel kommt es infolge der Eisbildung zu einem überproportionalen Zusammenziehen der Betonmatrix und nicht wie erwartet zu einer Expansion. Dieses Phänomen resultiert aus dem Gefrierschwinden aufgrund des Feuchtetransports und konnte eindeutig in Untersu-

chungen von STOCKHAUSEN [S46] oder LIEBRECHT beobachtet werden [L4].

- Die erwartete Expansion stellt sich erst unterhalb von  $-25^{\circ}\text{C}$  ein, wenn auch das Gelporenwasser gefriert oder aber wenn nach mehreren Frost-Tau-Wechseln durch die Frostpumpe eine kritische schädigende Sättigung erreicht ist, nach der es zu einem raschen Versagen des Betons kommt. Dies geschieht aufgrund der 9%igen Volumenausdehnung des Eises.

Makroskopisch gesehen handelt es sich bei einem Frost-Tau-Angriff um einen instationären Prozess mit so genannten „*moving boundary*“ Bedingungen oder Stephan-Problem, das die Transportmechanismen mit einer fortschreitenden Gefrierungsgrenzschicht beschreibt [S26], [S27].

AUBERG hat in seinen Untersuchungen mit **Normalbeton** die Abhängigkeit zwischen Wasseraufnahme und innere Schädigung sowie Längenänderung wie folgt dargestellt [A12]:

- Es können 4 Stufen der Wasseraufnahme unterschieden werden: Nach dem Beginn des kapillaren Saugens stellt sich nach einem Tag ein spezifischer Sättigungsgrad  $S_{\text{kap}1}$  (Stufe 1) ein. Dieser ändert sich leicht nach Abschluss der Vorlagerung zu  $S_{\text{kap}7}$  (Stufe 2). Zu diesem Zeitpunkt beträgt der isothermische Sättigungsgrad des Betons 90%. Mit den ersten FTW nimmt die Feuchte linear zu und übersteigt in den meisten Fällen die kapillar aufgesaugte Wassermenge, um ein Vielfaches (Stufe 3). Es wird jedoch mindestens die gleiche Wassermenge noch einmal durch das Frostsaugen aufgenommen, obwohl bereits durch das kapillaren Saugen eine Gleichgewichtsfeuchte unter isothermen Bedingungen erreicht wird. Im weiteren Verlauf der Prüfung ist ein Abflachen der Feuchteaufnahmekurve zu verzeichnen (Stufe 4). Abbildung 20 zeigt die Feuchteaufnahme verschiedener Betone mit unterschiedlichem  $w/z$ -Wert.
- Bei gleichzeitiger Messung der Längenänderung zeigt sich während der anfänglich hohen Wasseraufnahme (Stufe 3) dennoch vergleichsweise geringe Längenänderungen, was darauf schließen lässt, dass es noch zu keiner Mikrorissbildung im Inneren des Probekörpers gekommen ist. Ab Erreichen eines kritischen Punktes nehmen die Längenänderungen bei geringer zusätzlicher Wasseraufnahme drastisch zu. Während dieser Phase korrelieren Wasseraufnahme und Mikrorissbildung. Abbildung 21 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

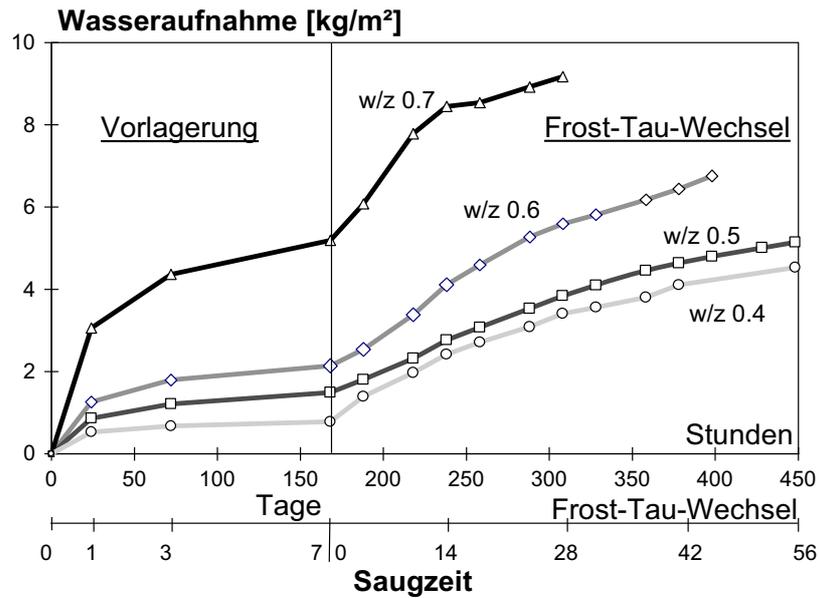


Abbildung 20: Wasseraufnahme verschiedener Betone mit unterschiedlichem w/z-Wert in Abhängigkeit der Saugzeit mit Zement CEM III/A 32,5. Messungen nach AUBERG [A12].

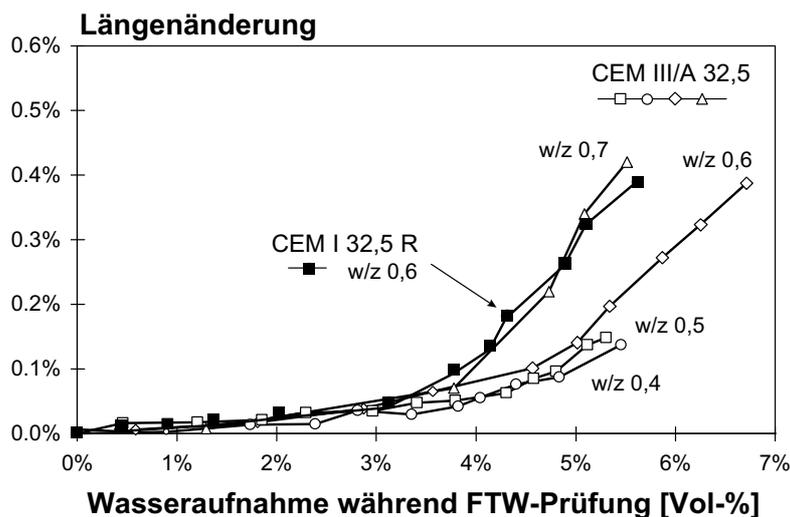


Abbildung 21: Längenänderung im Vergleich zur Wasseraufnahme verschiedener Betone mit unterschiedlichem w/z-Wert. Messungen nach AUBERG [A12].

Es ist davon auszugehen, dass der Beton nur während der Tauphase über 5 Stunden in der Lage ist, Wasser von Außen aufzunehmen. Während der Vorlagerung sowie der ersten Frost-Tau-Wechsel ist der wesentliche Parameter die Kapillarporosität (w/z-Wert), die die Menge an Wasser, die aufgenommen wird, beeinflusst. Es zeichnet sich ein fast exponentieller Verlauf bei Weiterführung der Prüfung ab. Die Differenz zwischen der durch kapillares Saugen aufgenommenen Wassermenge und der kritischen Sättigung entspricht dem Frostsaugen. Dieser Wert wird dabei, wie die Untersuchungen von AUBERG zeigen, durch verschiedene Faktoren, wie der Kapillarporosität, der Permeabilität, sowie dem Verhältnis aktiver und nichtaktiver Porenräume und dem Luftporengehalt beeinflusst und ist damit w/z-Wert abhängig.

### 2.5.1.1.3 Chemische Schadensmodelle

Die chemische Schädigung durch Tausalze wird häufig vernachlässigt, da die Meinung vertreten wird, dass es sich beim Frost-Tausalz-Angriff eher um ein physikalisches Problem handelt.

Nach STARK und LUDWIG können Frost-Tauzyklen zu Phasenumwandlungen innerhalb der Zementsteinmatrix führen (s. Abbildung 22) [L10], [S42]. Der Effekt wird durch NaCl noch verstärkt. Welchen Anteil diese Umwandlungen am Schadensmechanismus haben ist bis jetzt ungeklärt.

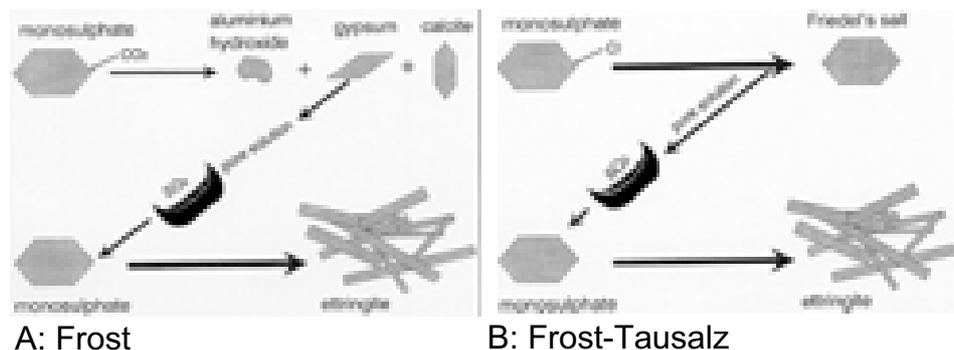


Abbildung 22: Mechanismus der Ettringitbildung durch Frost (A) und Frost-Tausalz-Angriff (B) nach STARK und LUDWIG [S42], [S43].

Die Schadensphänomene, die infolge Tausalzangriff auftreten sind grundsätzlich vielschichtig und überlagern sich in ihrer Wirkung. Der Einfluss von neuartigen Tausalzmitteln auf die Betonstruktur ist bisher in [P1] untersucht worden.

### 2.5.1.2 Frostschädigung bei Hochleistungsbeton

Die bei Hochleistungsbeton festgestellten veränderten Materialeigenschaften im Vergleich zu Normalbeton müssen, wie bereits eingangs erläutert, auch bei der Beschreibung des Schadenverhaltens berücksichtigt werden. Die Vielfalt an einzusetzenden Zusatzstoffen und Zusatzmitteln, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung und Wirkungsweise teilweise sehr stark unterscheiden und gerade bei Hochleistungsbeton zu erheblichen strukturellen Veränderungen führen können, haben ebenso zu unterschiedlichen Aussagen bezüglich der Dauerhaftigkeit von Hochleistungsbeton geführt.

SELLEVOLD und RADJY fanden mittels DMR („*Dynamic Mechanical Response*“) Untersuchungen heraus, dass unterhalb eines Porenradius von 7,8 nm kein Wasser mehr bis  $-20^{\circ}C$  gefriert [S11]. Dieser Wert kann allerdings nicht allgemein zugrunde gelegt werden, da beim Gefrieren das Eis wie eine Front von der Nukleationsseite hinein wächst [S12]. Generell ist anzunehmen, dass in porösen Medien eine große Menge potentiell gefrierbares Wasser auch nach dem Gefrieren aufgrund des Flaschenhalseffektes unterkühlt verbleibt [F3].

Nichtsdestotrotz lässt sich anhand des Gefrierpunktes ableiten, dass auch bei niedrigen w/z-Werten und Zugabe von Zusatzstoffen eine geringe Menge gefrierbaren Wassers oberhalb von  $-20^{\circ}C$  im System verbleibt. Auch wenn die Messungen mittels

Quecksilberdruckporosimetrie nicht den tatsächlichen Porenraum wiedergeben und sehr stark abhängig von der Art der Probenpräparation sind, so lassen sich doch in der Literatur einheitliche Tendenzen finden.

Gemäß den Untersuchungen nach POWERS und BROWNYARD wurden unter der Annahme, dass  $\alpha = 0,75$  bzw.  $\alpha_{\max} = 1$  für  $w/z > 0,39$  und  $\alpha_{\max} = (w/z)/0,39$  für  $w/z < 0,39$  ist, die folgenden Werte zur Berechnung der **gefrierbaren Wassermenge** nach [P20] ermittelt

Tabelle 9: Maximal gefrierbare Wassermenge in gesättigtem Zementstein [P20], [F3].

$W_0/C$	$W_e/C$	$-12^\circ\text{C}$		$-20^\circ\text{C}$		$-30^\circ\text{C}$	
		$W_f/C$	$W_f/W_e$	$W_f/C$	$W_f/W_e$	$W_f/C$	$W_f/W_e$
0,20	0,13	0,031	0,24	0,039	0,30	0,050	0,39
0,30	0,19	0,047	0,24	0,058	0,30	0,075	0,39
0,40	0,26	0,063	0,24	0,078	0,30	0,100	0,39
0,50	0,36	0,163	0,46	0,178	0,50	0,200	0,56
0,60	0,46	0,263	0,57	0,278	0,61	0,300	0,60

Note:  $\alpha_{\max} = 1$  for  $W_0 > 0.39$  and  $\alpha_{\max} = (W_0 / C) / 0.39$  for  $W_0 / C < 0.39$

Zu diesen Werten muss theoretisch noch die Wassermenge, die in teilweise gefüllten Luftporen, Rissen oder porösen Übergangszonen vorhanden sind hinzu addiert werden, um die tatsächlichen Werte für die gefrierbare Wassermenge zu erhalten. Nach MARCHAND handelt es sich bei den berechneten Werten grundsätzlich um eine grobe Abschätzung der gefrierbaren Wassermenge. Abgesehen davon wurden Unterkühlungseffekte ebenfalls vernachlässigt, so dass sich mittels dieser Berechnung eine etwas überhöhte gefrierbare Wassermenge in Abhängigkeit des  $w/z$ -Wertes ergibt [M5].

Verschiedene Autoren fanden mittels DSC-Messungen ebenso heraus, dass unterhalb eines  $w/z$ -Wertes von 0,40 nur noch eine nahezu vernachlässigbare Menge an Wasser bis  $-20^\circ\text{C}$  gefriert. Dies konnten ebenfalls Untersuchungen am IBPM, die an Zementsteinproben durchgeführt wurden, bestätigen [L4], [S22].

Nach Untersuchungen von HAMMER und SELEVOLD, die die Bildung von Eis bei sehr niedrigen  $w/z$ -Werten in Verbindung mit Silikastaub studierten, stellte sich ebenfalls heraus, dass bis  $-8^\circ\text{C}$  nur noch äußerst geringe Mengen an Eis gebildet werden [H3]. Die bis  $-55^\circ\text{C}$  gefrierbare Wassermenge lag dabei weit unter den nach POWERS und BROWNYARD berechneten Werten. Die Ergebnisse der DSC Messungen führten zu der Schlussfolgerung, dass es sich bei der Eisbildung in Verbindung mit sehr niedrigen  $w/z$ -Werten nicht mehr um eine hineinwandernde Front handelte, sondern auf lokale Eisformationen schließen ließen.

MARCHAND führte ähnliche Messungen durch und kam zu vergleichenden Aussagen [M5]. Mit abnehmendem  $w/z$ -Wert reduzierte sich ebenfalls die Menge an Eis, die sich unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  bildete. Weniger als 10% der verdunstbaren Wassermenge wurde zu Eis umgeformt.

FAGERLUND berechnete die maximal gefrierbare Wassermenge anhand des „*closed-container*“-Modells (s. Kapitel 2.5.1.1) [F1], [F3]. Er nimmt bei seinen Berechnungen des weiteren an, dass  $P_i$  genau dem Druck entspricht, der verantwortlich dafür ist, dass die Eisbildung innerhalb des „*closed containers*“ be- oder verhindert wird. Aufgrund dessen lässt sich aus dem Phasendiagramm für  $p_i$  entnehmen, dass bei  $10 \text{ N/mm}^2$  eine Gefrierpunktserniedrigung von  $1^\circ\text{C}$  eintritt. Damit lässt sich für  $p_i$  die folgende Abhängigkeit definieren:

$$p_i = 10 \cdot \theta \quad [\text{N/mm}^2] \quad (18.)$$

wobei  $\theta$  der Gefrierpunktserniedrigung entspricht. Annehmend, dass bei Hochleistungsbeton die Zugspannung im Zementstein ungefähr  $8 \text{ N/mm}^2$  beträgt, leitet FAGERLUND ab, dass die maximal gefrierbare Wassermenge bis  $-5^\circ\text{C}$  5% des Zementsteinvolumens bzw. bis  $-10^\circ\text{C}$  2% entspricht. Bei einem Wert von 0,7% wird auch bei  $-20^\circ\text{C}$  die maximale Zugspannung des Zementsteins noch überschritten. Berücksichtigt werden muss bei dieser Kalkulation, dass von einer vollständig gesättigten Matrix ausgegangen wird, was in der Praxis selten der Fall ist. MARCHAND [M5] bemerkte außerdem, dass gerade bei Hochleistungsbeton durch die Tendenz zur Selbstaustrocknung ein geringerer Sättigungsgrad vorliegen muss.

Die Berechnungen zeigen, dass bereits geringe Mengen gefrierbaren Wassers ausreichen, um eine innere Schädigung bei Hochleistungsbeton auszulösen. Verstärkt wird dies durch den Einfluss der Alterung. Kalorimetrische Untersuchungen an Zementsteinproben von FAGERLUND zeigten mit zunehmendem Alter eine Erhöhung der gefrierbaren Wassermenge [F3]. Dieses Phänomen konnte auch bei Betonproben beobachtet werden. Er geht des weiteren davon aus, dass im Beton unabhängig vom w/z-Wert immer Mengen gefrierbaren Wassers zurückbleiben.

ATLASSI sowie SHEKARCHI et al. fanden in ihren Analysen an silikahaltigen Betonen eine Abhängigkeit zwischen der Menge gefrierbaren Wassers und dem Reaktionsgrad des Silikastaubes. Ausgehend von der eingangs erwähnten Beziehung nach POWERS für normale Betone wurde für Silikagehalte zwischen 4,5 – 15% folgender Zusammenhang aufgestellt:

$$\frac{w_n}{Z} = 0,25\alpha - 0,34\alpha_s \frac{S_{\text{CSF}}}{Z} \quad [-] \quad (19.)$$

Mit:  $\alpha$  = Hydratationsgrad Zement  
 $\alpha_s$  = Reaktionsgrad Silika  
 $S_{\text{CSF}}$  = Gehalt an reinem amorphem  $\text{SiO}_2$  im Silikastaub

Da Silika mit dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  im Beton reagiert, wird ein Teil des ursprünglich chemisch gebundenen Wassers in Form eines Polymerisationsprozesses freigesetzt und zu Wasser umgewandelt, das bei  $105^\circ\text{C}$  verdampft. Diese Überlegung führte zu der oben aufgestellten Beziehung. Damit weicht die Menge gefrierbaren Wassers zwischen silikahaltigen und nicht silikahaltigen Betonen eindeutig voneinander ab und wird durch weitere Faktoren wie z.B. dem Zementtyp oder w/z-Wert beeinflusst. Fraglich an dieser Theorie ist, ob das freigesetzte Wasser nicht eher in Hydratphasen eingebaut wird.

Untersuchungen von HAMMER und SELLEVOLD [H3], PIGEON et. al sowie JACOBSEN et. al. [J3], [J4] zeigen alle, dass Hochleistungsbetone trotz der geringen Mengen an gefrierbarem Wasser zur Rissbildung infolge Frostangriff neigen. Als Grund wird u. a. der unterschiedliche **thermische Ausdehnungskoeffizient** von Zementsteinmatrix und Gesteinskörnung angeführt. Dies lies sich aber in weiteren Experimenten von SELLEVOLD [S13] nicht bestätigen, bei denen verschiedene Hochleistungsbetone mit unterschiedlichen Gesteinskörnungsarten mittels ASTM Methode analysiert wurden.

Wie in Kapitel 2.3.4 erläutert spielt darüber hinaus der **Gehalt an Schrumpfporen**, die infolge der Selbstaustrocknung entstehen, bei hochfesten Betonen eine besondere Rolle. SELLEVOLD und JUSTNESS [S15] aber auch FAGERLUND [F3] stellten bei Hochleistungsbeton eine höhere Tendenz zum chemischen Schrumpfen fest, das schon in einem recht frühen Stadium beginnt (s. Kapitel 2.3.5). Der Einfluss dieser Poren auf den Frostwiderstand wurde zwar ansatzweise in der Literatur behandelt [W10], [J10], ist aber immer noch nicht ausreichend geklärt. Den Schrumpfporen wird dabei von einigen Autoren ein positiver Effekt im Hinblick auf die Frostbeständigkeit nachgesagt, da diese zusätzlichen Expansionsraum für die Eisbildung zur Verfügung stellen sowie die innere Feuchte reduzieren. Andererseits wird angenommen, dass diese zusätzlich gebildeten Poren im Größenbereich um 10 nm sich mit Wasser füllen und Wasserumverteilungen begünstigen, d.h. die Pumpwirkung während der Befrostung verstärken. Rein theoretisch reichen 9% an luftgefülltem Raum aus, um den Beton gegen Frostschädigung zu schützen, was nach [F3] einem Luftgehalt von 3 l/m<sup>3</sup> entspricht. Der durch Selbstaustrocknung entstandene Gehalt an Schrumpfporen liegt aber, wie in Kapitel 2.3.4 gezeigt, deutlich über diesem Wert. Dennoch schließt FAGERLUND nicht aus, dass sich mit der Zeit bei einem äußeren Angebot an Wasser die luftgefüllten Poren mit Wasser füllen. Diese so genannte Inkubationszeit, in der Hochleistungsbeton aufgrund der Schrumpfporen resistent gegen eine innere Schädigung sein soll, ist abhängig von dem w/z-Wert bzw. der Permeabilität der Betonmatrix. Dies hat wiederum zur Folge, dass der festzulegende kritische Abstandsfaktor geringer sein müsste, damit also theoretisch ein höherer Luftporengehalt erforderlich ist.

**Alkali-Silika Reaktion (AKR)** wurde als mögliche Schadensursache in der Literatur ebenfalls von einigen Autoren herangezogen [G9], [D5], [S41]. Untersuchungen von SIEBEL widerlegten allerdings, dass Silika die Entstehung von AKR beeinflussen würde [S34]. Erfahrungen nach STARK liefern allerdings Hinweise, dass es ab einer Agglomerationsbildung von Silikastaub in der Größenordnung von 10 µm in jedem Falle zu einer AKR kommt.

Die enorme **Hydratationswärmeentwicklung**, die bei Hochleistungsbeton im Inneren entsteht, wurde von einigen Autoren als Grund für eine frühe Rissbildung angenommen, die entsprechend den Zutritt von Feuchte oder schädigender Stoffe wie Tausalze, Säure oder CO<sub>2</sub> begünstigen würde und damit einen weiteren Faktor hinsichtlich der Reduzierung der Frostbeständigkeit darstellen könnte.

Andererseits konnte in der Vergangenheit festgestellt werden, dass Hochleistungsbeton auch ohne Luftporenbildner in hohem Maße frostbeständig sein kann. Erstaunlicherweise kann dies aber nicht an einem kritischen w/z-Wert festgemacht werden. Als zwei wichtige Einflussparameter werden in der Literatur die Ausbildung und Verteilung der Luftporen sowie Selbstaustrocknungseffekte genannt.

HOOTON führte den hohen Frostwiderstand bei silikahaltigen Betonen ohne LP-Mittel auf die Bildung eines eigenen Luftporensystems zurück, das sich vorwiegend um feinere Gesteinskörner bildet [H12]. Bei einem hohen Feinanteil ist dann der Abstand der Luftporen ausreichend gering, um gegen Frostangriff schützend zu wirken.

Nach FAGERLUNDS Berechnungen nimmt mit abnehmendem w/z-Wert der **Abstandsfaktor** zu [F1], so dass die Variation der Frostbeständigkeit bei Nicht-LP-Hochleistungsbetonen damit begründen werden könnte, dass einige der nicht frostbeständigen Betone den kritischen Abstandsfaktor überschritten hatten. Andererseits könnten unterschiedliche Selbstaustrocknungsgrade für das Frostverhalten verantwortlich sein. Dieses Phänomen wird in erster Linie von der Bindemittelart beeinflusst und könnte in Abhängigkeit der Zusammensetzung zu einem unterschiedlichen Gehalt an Schrumpfporen geführt haben.

PIGEON et. al machen die **Zementcharakteristik** sowie die **Dauer der Nachbehandlung** verantwortlich für das unterschiedliche Schadensverhalten von Hochleistungsbetonen unter Frost-Tau-Beanspruchung [P15]. Ebenso halten sie es für wahrscheinlich, dass die Beschaffenheit der Gesteinskörnung aufgrund der unterschiedlichen Porosität innerhalb der Übergangszone ausschlaggebend für die Frostbeständigkeit sein kann. Untersuchungen haben ergeben, dass der Abstandsfaktor auch bei Nicht-LP Betonen für die Beurteilung der Frostbeständigkeit herangezogen werden kann. Dieser könnte im Bereich zwischen 1,0-1,5 mm liegen, was bei Betonen mit extrem hohen Druckfestigkeiten und minimalen Luftporengehalt häufig der Fall sein kann. Der Autor hält des weiteren einen w/z-Wert von 0,3 als Grenze für Nicht-LP Betone für notwendig.

NASSER und GHOS konnten bei niedrigen w/z-Werten und mit fortschreitendem **Probenalter** eine Erhöhung der Mikrorissbildung ausmachen [N1], ebenso beim Einsatz von Silikastaub [G11], [G12]. Dies könnte auch nach KÖNIG et. al zu einer verstärkten Bildung von Monosulfat/ Ettringit mit der damit verbundenen 2,3 fachen Volumenausdehnung führen, da die entstandene Risse das Eindringen von Feuchte begünstigen [K14], [K17].

Ein Zusammenhang zwischen der 28 Tage **Druckfestigkeit** und der Frostbeständigkeit ließ sich in der Vergangenheit nicht eindeutig feststellen. Dies konnte auch bei der Gegenüberstellung verschiedener mittels ASTM C 666 geprüfter Normal- und Hochleistungsbetonserien und deren Druckfestigkeit nicht belegt werden [M5]. Während Betone mit einer Druckfestigkeit unter 50 N/mm<sup>2</sup> eine deutliche Schädigung nach der Befrostung aufzeigten, wiesen Betone im Bereich zwischen 50-95 N/mm<sup>2</sup>

eine große Bandbreite bezüglich der Dauerhaftigkeit auf. Oberhalb von 95 N/mm<sup>2</sup> konnte eine generell höhere Frostbeständigkeit festgestellt werden.

Es lässt sich also festhalten, dass grundsätzlich schon geringe Mengen an gefrierbarem Wasser ausreichen, um eine Schädigung auszulösen. Es konnte darüber hinaus in der Vergangenheit festgestellt werden, dass bei Hochleistungsbeton trotz der dichten Porenstruktur bis  $-20^{\circ}\text{C}$  noch Wasser gefriert. Die dichte Porenstruktur kann sich ebenfalls nachteilig auf die Eisbildung auswirken, da keine Expansionsräume zur Verfügung stehen, die die 9%-ige Volumenausdehnung des Eises oder Phasenneubildungen ausgleichen.

Gemäß den bisherigen Untersuchungen gibt es scheinbar keinen kritischen w/z-Wert, ab dem eine Schädigung infolge Frostangriffs ausgeschlossen werden kann. Ausgenommen werden können nur Betone mit so extrem niedrigen w/z-Werten, bei denen dann die gefrierbare Wassermenge unter einem kritischen Wert liegt. Wie der Literatur zu entnehmen ist, sind die möglichen Ursachen für die Frostbeständigkeit (oder Nichtfrostbeständigkeit) von Hochleistungsbeton vielfältig und können bisher noch nicht zufriedenstellend erläutert werden, da es eine Reihe von Faktoren gibt, die den Frostwiderstand von Hochleistungsbeton sowohl positiv als auch negativ beeinflussen können. Allgemein betrachtet stellt sich somit die Frage, welche Parameter bei Hochleistungsbetonserien im Bereich zwischen  $0,3 < w/z < 0,4$  für die große Variation hinsichtlich der Frostbeständigkeit verantwortlich sind und welche Einflussfaktoren eine Rolle spielen.

### 2.5.2 Selbstheilung

Bei Hochleistungsbeton wurde im Zusammenhang mit der Mikrorissbildung ein Selbstheilungseffekt beobachtet, wobei neu gebildeten Hydratationsprodukte wieder in die Mikrorisse hineinwachsen und diese schließen können. Der Wasserzutritt, der für den Effekt verantwortlich ist, erfolgt über die infolge der Selbstaustrocknung entstandenen Risse. Es kommt zu einer nachträglichen Hydratation unhydratisierter Zement- oder Silikapartikel. Die Festigkeit der neu gebildeten Phasen liegt jedoch deutlich niedriger als die der umgebenden Zementsteinmatrix. Dieses Phänomen konnte auch bei befrosten Proben oder andere Schäden auslösende Angriffsarten beobachtet werden.

Untersuchungen von JACOBSEN et. al. bestätigen dieses Verhalten [J5], [J6]. Ebenso zeigen diese, dass aufgrund der Selbstheilung der Chloridtransport ebenfalls deutlich abnimmt, was sich vor allem durch größere Durchflusszeiten bemerkbar macht. Ein Anstieg des E-Moduls und der Druckfestigkeit konnte nach Lagerung in kalkhaltigem Wasser und erfolgter Befrostung mittels ASTM C 666-Methode aufgrund des beschriebenen Selbstheilungseffektes beobachtet werden. Jedoch war der Druckfestigkeitsanstieg mit 10% nach Eintritt der Schädigung vergleichsweise gering. Der E-Modul nach erneuter Wasserlagerung erreichte hingegen Werte, die denen der Ausgangsmessdaten entsprachen. Einflussfaktoren waren vor allem der Schädigungsgrad sowie die Zusammensetzung des Betons. Ähnliche Beobachtungen machten auch JACOBSEN et. al. [J4]. Alle Autoren kamen zu dem Schluss, dass es

sich bei den neu entstandenen Hydratationsprodukten um C-S-H-Phasen, aber auch Ettringit und  $\text{Ca(OH)}_2$  handeln muss. Nach JACOBSEN scheint es eine kritische Rissbreite zu geben, ab der die Hydratationsprodukte den Riss nicht mehr überbrücken können. Dieser Wert liegt in der Größenordnung um  $10\ \mu\text{m}$ . Dieses Phänomen führt der Autor als Begründung für den geringeren Anstieg der Druckfestigkeit im Vergleich zur Ultraschalllaufzeit-Abnahme an.

Anderen Untersuchungen zufolge kann es auch durch lose Betonpartikel zu einem Blockieren der Risse kommen [E1], [M11]. Dies hat zur Folge, dass unter Umständen der Riss vollständig mit Partikeln abgedichtet wird. Dieses Verhalten kommt aber i.d.R. nur unter realen Bedingungen und bei strömendem Wasser vor und kann als Begründung für das beobachtete Ansteigen des E-Moduls nach der Befrostung und anschließender Wasserlagerung unter Laborbedingungen nicht herangezogen werden.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Einflussfaktoren und Prüfprogramm

In Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte, wie bereits erwähnt, der Einfluss verschiedener Zusatzstoffe und Zusatzmittel auf den Frostwiderstand von Hochleistungsbeton im Vergleich zu Normalbeton eingehend untersucht und Änderungen hinsichtlich der Porenstruktur dokumentiert werden. Es wurden dabei betontechnologische Parameter variiert sowie Änderungen der Prüfrandbedingungen integriert. Deren Einflüsse auf die Schädigungs- und Transportmechanismen von Hochleistungsbeton unter Frost-Tau-Belastung im Vergleich zu Normalbeton stellten dabei den Schwerpunkt der Arbeit dar. Nachfolgend sind die einzelnen Untersuchungsvariationen aufgeführt. Eine Übersicht aller untersuchten Kombinationen sowie Randbedingungen enthält Tabelle 10.

##### a) Variation der betontechnologischen Parameter („mix design“)

Untersuchung des Frostwiderstandes von Hochleistungsbeton ( $w/b < 0,40$ ) im Vergleich zu Normalbeton ( $w/b \geq 0,40$ ) bei Verwendung von:

- verschiedenen Zusatzstoffen wie Silikastaub, Flugasche und Hüttensand<sup>1</sup>
- Variationen der Zusatzstoffkonzentration
- Kombinationen aus Zusatzstoffen (und Zusatzmitteln)
- verschiedenen Fließmitteln unterschiedlicher Struktur oder Entschäumertyp bzw. Dosierung
- Luftporenbildner
- verschiedenen Zementtypen (CEM I 42,5/ 52,5; CEM III/A 42,5)
- Gesteinskörnungen wie Basalt oder Kies<sup>1</sup>)

##### b) Variation der Randbedingungen

Untersuchung des Frostwiderstandes von Hochleistungsbeton ( $w/b < 0,40$ ) im Vergleich zu Normalbeton ( $w/b \geq 0,40$ ) bei Änderung:

- des Prüfalters (28d, > 180d)
- der Nachbehandlungsart bzw. –dauer

##### c) Einfluss von Randeffekten

Untersuchung des Einflusses einer nachträglichen Wasserlagerung und Analyse des Selbstheilungseffekts von Hochleistungsbeton ( $w/b < 0,40$ ) im Vergleich zu Normalbeton ( $w/b \geq 0,40$ ).

---

<sup>1</sup> HÜS orientierend

Tabelle 10: Untersuchungskombinationen innerhalb des Prüfprogramms.

Variationen	a)								b)		c)
	w/z- Wert	Silika	Flug- asche	(HÜS)	LP- Gehalt	Fließ- mittel Typ	Zem.em nt-typ	(GK)	Prüf- alter	Nachbe- handl.	Selbst- heilung
	0,3- 0,5	3%- 10%	10% - 40%	7%; 30%	± LP Bild- ner	PCE, NS, ES	CEM I, CEM III	Basalt, Kies	28d, >180 d, 3J.		
w/z	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
SF	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X
FA	X	X	-		X		X		X	X	
HÜS	X	X		-					X		
LP	X	X	X		-				X		
FM-Typ	X	X				-					
Zem-typ	X	X					-				
(GK)	X	X						-			

SF=Silika, FA=Flugasche, HÜS=Hüttensand, LP=LP-Mittel, FM=Fließmittel, GK=Gesteinskörnung; ES=Entschäumer

### 3.2 Verwendete Materialien und Herstellung

Bei den Prüfungen wurden hauptsächlich die unten stehenden Referenzmaterialien verwendet, um Einflüsse, die aus der chemischen Zusammensetzung bzw. Wechselwirkung der Materialien resultieren zunächst zu vermeiden und nur einen gewünschten Parameter wie z.B. die Zusatzstoffkonzentration zu untersuchen. In einem nächsten Schritt wurden dann einige der Ausgangskomponenten (Zement, Gesteinskörnung, Fließmittel) bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung variiert. Die Daten der Materialanalysen sind im Anhang aufgeführt.

#### Referenzmaterialien:

- Zement CEM I 42,5R (Werk 1)
- Basaltsplitt mit Sieblinie A/B 16
- Rheinsand 0-2
- Fließmittel auf Polycarboxylatether-Basis mit 30% Feststoffgehalt
- Silikasuspension mit 50% Feststoffgehalt
- Flugasche üblicher Zusammensetzung
- Luftporenbildner, bestehend aus Naturharz

#### Variationskomponenten:

- Zement CEM I 42,5/ 52,5, CEM III/A 42,5 verschiedener Hersteller
- Fließmittel auf Polycarboxylat- oder Naphtalin-Basis verschiedener Hersteller
- Rheinkies A/B 16 als Vergleichskörnung

#### 3.2.1 Gesteinskörnung

Die Sieblinie der verwendeten Gesteinskörnungen wurde aus fünf Korngruppen mit einem Größtkorn von 16 mm Durchmesser zusammengesetzt:

- Basalt-Edelsplitte der Korngruppen 11/16, 8/11, 5/8 und 2/5 als Referenzkörnung
- Rheinkies der Korngruppen 11/16, 8/11, 5/8 und 2/5 als Vergleichskörnung
- Rheinsand der Korngruppe 0/2

Bei allen Betonserien besaß die Gesteinskörnung einheitlich eine stetige Sieblinie im Bereich zwischen den Grenzsieblinien A und B nach DIN 1045 und wies die Frostwiderstandsklasse f1 auf (DIN EN 1367-1 Dosenfrostversuch). Die Daten enthält Tabelle A-1.

### 3.2.2 Zement

Die chemische Zusammensetzung sowie die Dichten der verwendeten Zemente sind in Tabelle A-2 dargestellt. Für die Referenzzemente ist die Phasenzusammensetzung zusätzlich mittels XRD und RIETVELD Auswertung<sup>2</sup> angegeben. Es wurde darüber hinaus für einige wenige Mischungen ein Zement CEM I 42,5R eines anderen Herstellers zu Vergleichszwecken einbezogen (Zement E). Für einige spätere Versuchsreihen musste leider aus organisatorischen Gründen eine andere Zementcharge des Referenzzementes verwendet werden (A.2), bei der die chemische Zusammensetzung leicht variierte. Der Zementwechsel ist innerhalb der Ergebnisdarstellung gekennzeichnet (s. Kapitel 3.4.1.3.2) und nur für 2 Mischungen relevant (s. Tabelle A-4).

### 3.2.3 Zusatzstoffe – Silikasuspension und Flugasche

Es wurde eine flüssige Suspension mit einem Feststoffgehalt von 50 M.-% und einer Dichte von 1,40 kg/dm<sup>3</sup> verwendet. Daraus ergibt sich für den Silikastaub eine Dichte von 2,33 kg/dm<sup>3</sup>. In Tabelle A-2 im Anhang sind sowohl die Analysedaten des in der Suspension enthaltenen Silikastaubes als auch der verwendeten Flugasche aufgeführt. Die chemische Zusammensetzung entspricht den Anforderungen der EN 13263-1 bzw. EN 450 [11], [13].

### 3.2.4 Zusatzmittel – Fließmittel und Luftporenbildner

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden verschiedene Fließmittel auf Polycarboxylatether Basis (PCE) sowie Naphthalinsulfonate (NS) eingesetzt, die sich zum einen hinsichtlich ihrer Struktur sowie der Zusammensetzung unterschieden. Obwohl eine Vielzahl an verschiedenen Produkten im Rahmen von Voruntersuchungen auf ihre Kompatibilität mit dem verwendeten Zement getestet wurden, sollen hier nur auszugsweise die wichtigsten Fließmittel vorgestellt werden, die zu repräsentativen Ergebnissen führten. Die technischen Daten dieser Produkte enthält Tabelle A-3 im Anhang (PCE1-4, NS1), die verschiedenen Spektren aus der chemischen Analyse Abbildung A-1. Letztere lieferten Informationen über die Molekularität sowie deren funktionelle Gruppen und ließen Aussagen über die Vergleichbarkeit der verschiedenen Strukturen der Fließmittel zu. Aus ihnen wird deutlich, dass die Fließmittel 2 und

---

<sup>2</sup> Daten wurden vom Hersteller bestimmt

4 sowie 1 und 3 aufgrund ihrer Molekularität bzw. Anzahl an Molekülen vergleichbar sind.

Nach Angaben der verschiedenen Hersteller sind bei allen Produkten auf PCE-Basis Verzögerer und Entschäumer enthalten. Nähere Angaben zu den eingesetzten Entschäumerprodukten waren nur eingeschränkt vom Hersteller zu erhalten, da sich diese bei der chemischen Analyse nur schwierig identifizieren lassen (s. Tabelle A-3).

Für die Luftporenbetone wurde ein Luftporenbildner auf Naturharzbasis verwendet.

### 3.2.5 Herstellung

Untersuchungen zur Herstellung von Hochleistungsbeton und Bestimmung der Frischbetoneigenschaften haben in der Literatur bisher ebenfalls zu widersprüchlichen Aussagen geführt. Grundsätzlich ist die Streuung bei der Herstellung von Hochleistungsbeton größer als bei Normalbeton, was durch die Vielzahl an Ausgangsstoffen bedingt ist. Die Qualität von Hochleistungsbeton hängt in erster Linie von der Verarbeitbarkeit und Fließfähigkeit, aber auch vom Luftporengehalt ab. Zur Wahl des Mischungsentwurfs dienen Beispielrezepturen. Bei der Rezeptur ist die Begrenzung des Mehlkorngehaltes wichtig, da Zusatzstoffe diesen entsprechend erhöhen. Ein maximaler Gehalt von 500-600 kg/m<sup>3</sup> je nach Zementanteil ist zulässig. Die Werte dürfen allerdings bei Verwendung von Zusatzstoffen (Typ II) um deren Gehalt erhöht werden. Hochleistungsbeton muss ansonsten den Regelungen der DIN 1045 hinsichtlich den Zugabemengen von Zusatzstoffen und Zusatzmitteln entsprechen (s. Kapitel 2). Die Ergänzungen des DAfStb sind zu berücksichtigen. Die Herstellung erfolgte nach EN 12 390.

Die Herstellung wurde mittels umfangreicher Voruntersuchungen dahingehend optimiert, dass eine gute Verarbeitbarkeit im Konsistenzbereich KR bei entsprechendem Konsistenzhaltevermögen gewährleistet werden konnte. Dies wurde bei der folgenden Mischreihenfolge erreicht.

- Zuschlag vormischen (30 Sekunden)
- Silikasuspension während des Mischens langsam hinzugeben (30 Sekunden)
- Mischer anhalten und 1 min warten
- Zement und ggf. Flugasche hinzugeben, 30 sec. mischen
- Zugabe des Anmachwassers innerhalb von 30 sec.
- Zugabe des Fließmittels innerhalb von 30 sec.
- Beenden des Mischvorgangs nach weiteren 90 sec.

Erforderliche Fließmittelnachdosierungen sollten nach Möglichkeit innerhalb der Mischzeit vorgenommen werden; ansonsten sollte die zusätzliche Fließmittelmenge schnellstmöglich nach Mischende zu Beginn eines 30 Sekunden dauernden Mischvorganges langsam hinzugefügt werden.

Die Zugabe von Flugasche führte wie erwartet zu geringeren Fließmitteldosierungen, ebenso wie die Zugabe von Silikasuspension, wenn gleich auch in geringerem Maße. Dies ist umso erstaunlicher, als häufig in der Literatur von einer schlechteren Verarbeitbarkeit silikahaltiger Mischungen durch die Klebewirkung berichtet wurde. Im

Rahmen dieser Arbeit konnte aber durchweg ein besserer Zusammenhalt und direkte Verarbeitbarkeit durch Silikastaub beobachtet werden. Allerdings kam es häufig zu einem sehr raschen Ansteifen der Mischung. Ebenso führten unterschiedliche Mischungsvolumina bzw. Füllgrade des Mischertrogs sowie Variationen der Zementchargen zu abweichenden Fließmitteldosierungen. Es lässt sich also festhalten, dass eine genaue Fließmitteldosierung in bezug auf das angestrebte Ausbreitmaß durch Vorversuche nur schwierig einstellbar ist, was zu großen Unterschieden zwischen Labor- und Praxisherstellung führen wird. Demnach ist ein Herantasten an das gewünschte Ausbreitmaß unumgänglich. Zu beachten ist andererseits, dass ab einer zusätzlichen Mischdauer von ca. 60 sec. ein Übermischen des Betons eintritt, was ein Herabsetzen der verflüssigenden Wirkung zur Folge hat. Demnach sind dem Nachdosieren in jedem Falle Grenzen gesetzt. Vorversuche sind zwar, was die Kompatibilität zwischen Fließmittel und Zement angeht, sinnvoll und natürlich notwendig, exakte Dosierungen lassen sich damit allerdings nicht finden.

Im Anschluss an die Herstellung der Hochleistungsbetonproben wurde Luftporengehalt, Rohdichte und Ausbreitmaß entsprechend den Maßgaben der DIN1048-1 ermittelt [5]. Die Verdichtungszeit betrug in der Regel 30 sec. Das angestrebte Ausbreitmaß lag im Allgemeinen bei  $48 \text{ cm} \pm 2 \text{ cm}$ . Der Luftporengehalt der Mischungen ohne LP-Bildner betrug im Mittel 1 Vol.-%, variierte aber z.B. bei den Untersuchungen der verschiedenen Fließmittel in Abhängigkeit des Entschäumers. Bei der Prüfung der Druckfestigkeit konnten Festigkeiten bis  $110 \text{ N/mm}^2$  erzielt werden. Nähere Angaben zu den Mischungen und deren charakteristischen Daten sind im Anhang in Tabelle A-4 aufgeführt. Die Probekörper wurden in der Regel nach dem Ausschalen bis zum 7. Tag unter Wasser gelagert und anschließend bis zu ihrer Prüfung am 28. Tag  $20^\circ\text{C}$  und 65% relativer Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Dies entspricht einer normgerechten Lagerung nach DIN 1048-5 [6]. Die Lagerung für die Druckfestigkeit erfolgte nach EN 206 bis zum 28. Tag unter Wasser [11].

### **3.3 Versuchsdurchführung**

In Anlehnung an das in Tabelle 10 dargestellte Prüfprogramm wurden die verschiedenen Betonserien den nachfolgend erläuterten Prüfverfahren unterzogen, um den Einfluss der Variationsparameter auf den Frostwiderstand und die Porenstruktur eingehend zu analysieren. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen bedienten sich durchgehend standardisierter Prüfverfahren, so dass diese hier nur ansatzweise erläutert werden sollen. Informationen zu den Prüfbedingungen und Messparametern sind außerdem in den jeweiligen Kapiteln zur Ergebnisdiskussion aufgeführt.

#### **3.3.1 Übersicht der Untersuchungen**

Die Prüfung des Frostwiderstandes und die daraus resultierende Beschreibung des Schadens- und Feuchteaufnahmeverhaltens stellte die Hauptuntersuchung dar, während begleitende Verfahren, wie die Quecksilberdruckporosimetrie oder mikroskopische Untersuchungen der Interpretation und weiteren Schadensanalyse dienen

sollten (s. Abbildung 23). Eine genauere Aufschlüsselung dieser Untersuchungen und der Randbedingungen ist nachfolgend aufgeführt.

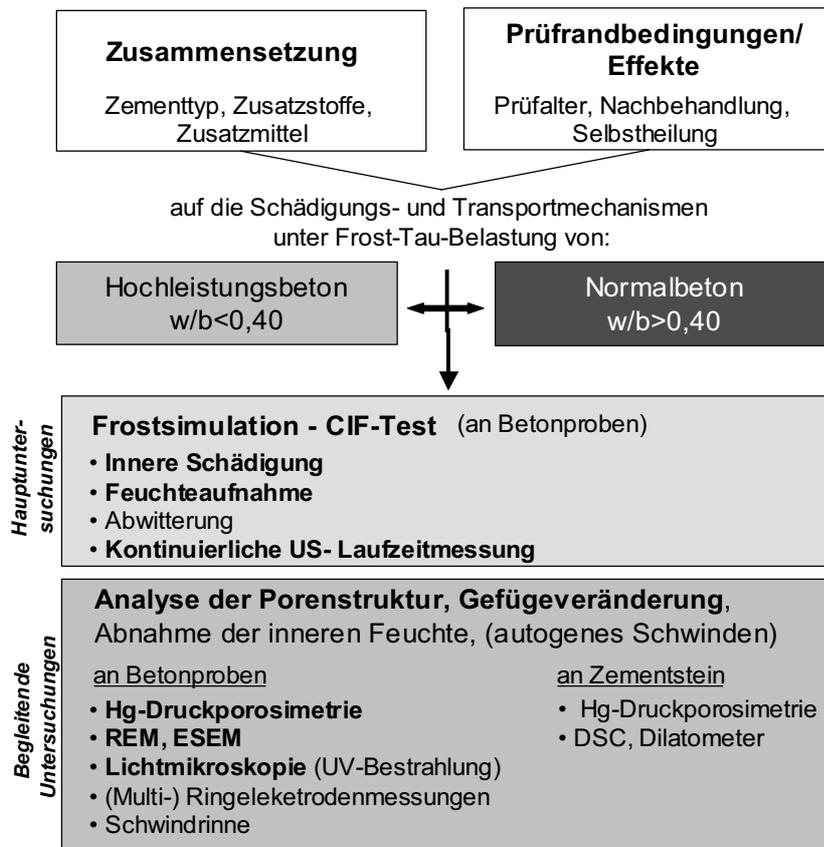


Abbildung 23: Verwendete Messmethoden mit Unterteilung in Haupt- und begleitende Untersuchungen. Die Untersuchungsmethoden, die im Vordergrund standen, sind optisch markiert.

### Hauptuntersuchungen:

- Prüfung des Frostwiderstandes verschiedenster Betonserien mittels des CIF-Testes und Bestimmung der inneren Schädigung mittels Ultraschalllaufzeit, Feuchtaufnahme über die Gewichtsänderung sowie Abwitterung
- Kontinuierliche Ultraschalllaufzeitmessungen während der Befrostung zur Bestimmung des Zeitpunktes und Umfang der Eisbildung sowie des Schadenseintritts und weiteren Verlaufs

### Begleitende Untersuchungsmethoden:

- Quecksilberdruckporosimetrie - Messungen zur Bestimmung der Porengrößenverteilung vor und nach Befrostung, sowie nach längerer Klimakammer- und Freilagerung (an Zementstein- und Betonproben)
- Mikroskopieuntersuchungen zur Beschreibung der Änderungen innerhalb der Matrix sowie der Übergangszone und Analyse der Rissbildung vor und nach der Frost-Tau-Wechselbelastung<sup>3</sup>

<sup>3</sup> durchgeführt an repräsentativen Proben

- Abnahme der inneren Feuchte während der Hydratation zur Bestimmung des Selbstaustrocknungsgrades<sup>3</sup>
- DSC, Dilatometermessungen an Zementstein zur Bestimmung von Anomalien im Gefrierverhalten bei niedrigen w/z-Werten<sup>3</sup>

### 3.3.2 Frostprüfverfahren

Um die in der Praxis vorherrschenden Bedingungen im Labor abbilden zu können, muss ein Prüfverfahren so gewählt sein, dass einerseits alle relevanten Angriffsarten abdeckt und zum anderen keine unrealistischen Anforderungen an das Bauteil gestellt werden. Darüber hinaus muss eine ausreichende Genauigkeit d.h. Wiederhol- und Vergleichpräzision [14] gewährleistet, sowie eine entsprechende Trennschärfe gegeben sein, um Betone eindeutig hinsichtlich ihrer Frostbeständigkeit unterscheiden zu können. Dabei ist eine hundertprozentige Abbildung der Praxisbedingungen im Labor nicht möglich, da die Vielzahl an Einflussparametern, die unter realen Bedingungen vorherrschen, nicht mit einer Prüfmethode im Labor simuliert werden kann. Dennoch ist es natürlich erstrebenswert, diese so nah wie möglich den Praxisbedingungen anzupassen. Bei einem Frostprüfverfahren ist dabei ein einachsiger Wärme- und Feuchtetransport über eine definierte Prüffläche einzustellen, um den Praxisbedingungen gerecht zu werden. Damit würde auch das Frostsaugen auftreten, wie es unter realen Verhältnissen ebenfalls der Fall ist.

In der Vergangenheit wurde eine ganze Reihe an Prüfverfahren zur Bestimmung des Frost- und Frost-Tausalzwidestandes entwickelt, die sich insbesondere hinsichtlich der Prüfrandbedingungen bzw. Wärme- und Feuchtetransportbedingungen sowie der Grenzwerte unterschieden. Ein Vergleich der Simulationsbedingungen zwischen früher angewendeten Testmethoden und den heute gebräuchlichen Prüfverfahren CDF/ CIF- und Slab-Test ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

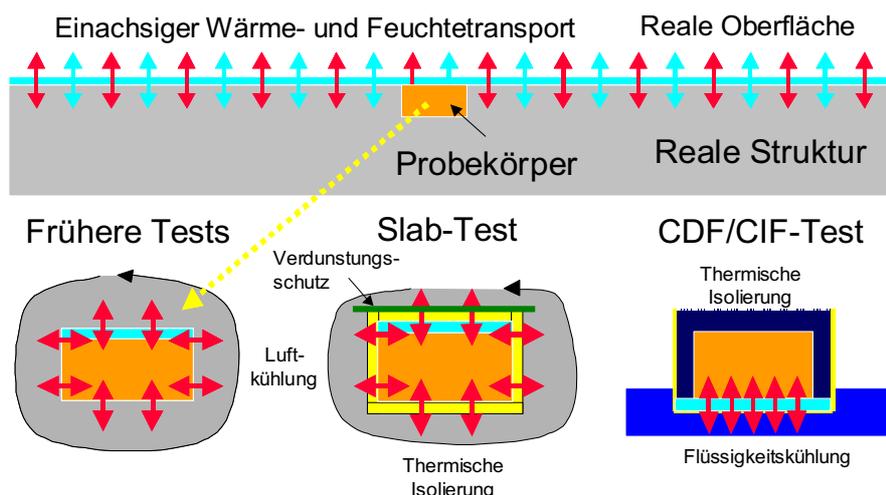


Abbildung 24: Vergleich eines Frostangriffs in der Praxis mit dem in Prüfverfahren. Unterschied zwischen allseitigem (links), mehrachsigem (Mitte) und eindimensionalem (rechts) Wärme- und Feuchtetransport [18].

### 3.3.3 Der CDF/ CIF-Test

Der CDF/ CIF-Test wurde am IBPM entwickelt und stellt eine der international meist verbreitetsten und gebräuchlichsten Testmethoden dar. Beide Prüfverfahren sind bereits als RILEM Recommendation veröffentlicht worden [S23], [S24]. Der CDF-Test zur Bestimmung des Frost-Tausalz-Widerstandes ist darüber hinaus in der EN 12390 als Alternativverfahren aufgeführt [12]. Der CIF-Test ist Gegenstand der Norm des CEN Ausschusses TC 51 [17] und der Richtlinie der Bundesanstalt für Wasserbau [15].

Beim CDF/ CIF-Test werden die Probekörper einem 12 stündigen Temperaturzyklus, der von  $+20^{\circ}\text{C}$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$  reicht, unterworfen. Nach der Vorlagerung, die ein 7 tägiges kapillares Saugen vorsieht, werden die Proben in Edelstahlbehältern auf 5 mm hohen Abstandshaltern in der Prüfruhe angeordnet, wobei die Prüflfläche nach unten gerichtet ist und in die Prüflösung, bestehend aus demineralisiertem Wasser (CIF) oder NaCl-Lösung (CDF), eintaucht. Ein Standardprobekörper hat die Abmessungen 110 x 150 x 70 mm. Der Temperaturzyklus wird mit einer hohen Genauigkeit über ein Temperierbad gefahren. In Abständen von 4 bis 6 Frost-Tau-Wechseln werden die Proben hinsichtlich ihrer Oberflächenabwitterung, inneren Schädigung sowie Feuchtaufnahme untersucht, wie in Abbildung 25 dargestellt ist. Die innere Schädigung wird über die Ultraschalllaufzeit in 35 mm Höhe ermittelt. Der relative dynamische E-Modul, der als Hauptabnahmekriterium herangezogen wird, wird aus der Änderung der Ultraschalllaufzeit berechnet.

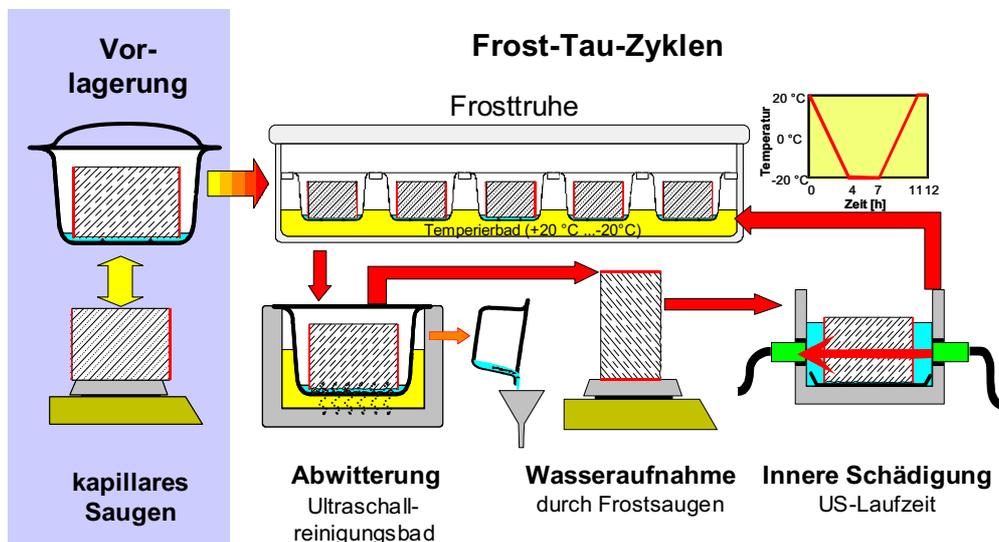


Abbildung 25: Ablauf der Untersuchungen im Rahmen des CIF-Testes, hier dargestellt mit der Referenzmethode der Bestimmung der Ultraschalllaufzeit [S23], [15].

Das für den CDF-Test maßgebliche Prüfkriterium stellt die Abwitterung dar, ausgedrückt durch die Summe an abgewitterten Partikeln, bestimmt mittels Ultraschallbad, nach 28 FTW. Zur Bestimmung der inneren Schädigung wird unabhängig von der Wahl der Prüflösung (demineralisiertes Wasser oder NaCl-Lösung) der relative dynamische E-Modul, ermittelt aus der Ultraschalllaufzeit, zur Beurteilung herangezogen. Derzeit sieht der neueste Entwurf der RILEM Recommendation [S23] einen Abfall des rel. dyn. E-Moduls auf 80% als Schädigungskriterium vor, wobei der

Grenzwert – die Anzahl an FTW bis zum Erreichen dieses Wertes – je nach Anwendungsfall bzw. Expositionsklasse festzulegen ist. Bei einem E-Modul von 80% hat sich im Rahmen von Ringversuchen im Gegensatz zu dem früher vorgeschlagenen Grenzwert von 60% eine deutlich geringere Prüfstreuung ergeben, was neben diesem Vorteil auch noch kürzere Prüfzeiträume bedeutet. Bei 80% kann mit ausreichender Sicherheit zwischen einem geschädigten und ungeschädigten Beton unterschieden werden. Als ein weiterer wichtiger Parameter bei der Beurteilung der inneren Schädigung bzw. des reinen Frostwiderstandes hat sich die Wasseraufnahme herausgestellt. Da diese mit der inneren Schädigung direkt korrelierbar ist, gibt diese ebenfalls Aufschluss über den Schadensverlauf des zu prüfenden Betons.

Es gelten die folgenden Prüfrandbedingungen:

Parameter	Gemäß Prüfvorschrift
Prüfkörperanzahl und Standardabmessungen:	5 Steine 150 x 150 x 70 mm nach [15] 110 x 150 x 70 mm nach [S23]
Prüffläche:	geschalt mittels Teflonscheiben, Prüffläche nicht behandelt
Nachbehandlung:	1 d Form, 6 d unter Wasser bei 20°C, 1 d Klimaraum bei 20°C 65% RH
Vorlagerung:	7 d in Prüfflüssigkeit, 5 mm tief eingetaucht
Normales Prüfalter:	28 d
$T_{\min}/T_{\max}$ <sup>4</sup>	-20°C/+20°C unter Prüfbehälter in Truhenmitte
zul $\Delta T$ bei $T_{\min}$	+/- 0,5 K
Abkühl-/ Auftaugeschwindigkeit:	10 K/h// 10 K/h
Dauer/Anzahl [FTW]:	CDF: 12 h/28 FTW CIF: 12 h/28 FTW nach [15] bzw. n FTW bis rel. $E_{\text{dyn}}=80\%$ nach [S23]
Prüfkriterium Grenzwert Abwitterung (Tausalze):	CDF: $m < 1,5 \text{ kg/m}^2$ nach 28 FTW CIF: $m < 2,0 \text{ kg/m}^2$ nach 56 FTW bzw. $1,0 \text{ kg/m}^2$ nach 28 FTW [15]
Prüfkriterium/ Grenzwert innere Schädigung:	rel. $E_{\text{dyn (US)}} = 75\%$ / 28 FTW nach [15] rel. $E_{\text{dyn (US)}} = 80\%$ / n FTW <sup>5</sup> nach [S23]

Bei diesen Verfahren ist durch die gewählte Prüfanordnung ein eindimensionaler Wärme- und Feuchtetransport sichergestellt. Die gemessenen Temperaturprofile weisen eindeutig auf eine hineinwandernde Gefrier- und Schmelzfront hin, so dass das Mikroeislinnenmodell hier vollständig wirksam wird. Damit werden die realen Bedingungen, die ein Bauteil in der Praxis infolge Frost- und Frost-Tausalzangriff erfährt, im Labor praxisnah abgebildet [K3].

Da sich bei Voruntersuchungen an Hochleistungsbeton eine Schädigung häufig relativ plötzlich einstellte, wurden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Serien bis

<sup>4</sup>  $T_{\min}$  und  $T_{\max}$  stellen mittlere Werte dar

<sup>5</sup> Anzahl FTW je nach Anwendungsfall festzulegen

112 Frost-Tau-Wechsel getestet, um konkretere Aussagen zum Schadensverhalten von Hochleistungsbetonen zu erhalten.

### 3.3.4 Quecksilberdruckporosimetrie

Für die Bestimmung der Porengrößenverteilung kam die Quecksilberdruckpenetrationsmessapparatur Porosimeter 2000 der Firma Carlo Erba zum Einsatz, die einen maximalen Druck von 2000 bar aufbringen und damit Porenradien bis ca. 3,8 nm messen kann. Dies bedeutet, dass der Mikrogelporengehalt einer Probe mit dieser Apparatur nicht erfasst werden kann. Die Darstellung der Porengrößenverteilung innerhalb dieser Arbeit zeigt die differentielle Verteilung sowie das intrudierte Quecksilbervolumen in Abhängigkeit des Porenradius. Da bei Hochleistungsbeton die Bestimmung der Porengrößenverteilung mit Hilfe dieser Messmethode aufgrund der extremen Dichtigkeit zusätzlich erschwert ist und somit die Streuung der Ergebnisse u. U. erhöht ist, wurden je Serie bis zu 5 Messungen durchgeführt. Die Betonproben wurden entsprechend der CIF-Prüfvorschrift zunächst unter Wasser und später bei Laborklima bis zum entsprechenden Alter gelagert, gebrochen und anschließend bei 12% RH im Exsikkator getrocknet. Die Zementsteinproben erfuhren bis zur Trocknung eine Lagerung unter Wasser.

### 3.3.5 Thermographie (DSC, Dilatometer)

Mittels Thermographie lassen sich Aussagen zu dem Gefrier- und Auftauverhalten von Zementsteinproben gewinnen. Dabei werden die Proben zusammen mit einer Referenzprobe eingebaut und getrennt voneinander temperiert. Die Unterschiede in der Heizrate zwischen der Messprobe und der Referenzprobe, die nötig ist um beide Proben auf eine Temperatur zu halten, wird grafisch dargestellt. Dadurch lassen sich Phasenübergänge, die für die einzelnen Porenfraktionen charakteristisch sind, detektieren und Anomalien im Gefrierverhalten aufzeigen. Die Temperierung erfolgt mittels Stickstoff. Es wurde ein Temperaturbereich zwischen +20 und -60 °C untersucht. Die Kühl- bzw. Heizrate betrug 2K/min.

Bei Dilatometermessungen wird die Längenänderung an Zementsteinproben während des Gefrierens und Auftauens aufgezeichnet. Der untersuchte Temperaturbereich entspricht dem der DSC Messungen.

### 3.3.6 Messungen mit der Multiringelektrode

Die Messungen mittels Multiringelektrode ermöglichen eine kontinuierliche Bestimmung der Temperatur- und Feuchteverteilung im Beton. Die Feuchteverteilung wird über Widerstandssensoren in Form von Edelstahlringen ermittelt. Thermoelemente ermöglichen die Aufzeichnung der Temperaturverteilung. Die elektrolytische Leitfähigkeit des Betons wird in erster Linie durch die im Porenwasser gelösten Ionen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) bestimmt. Die Leitfähigkeit der Gesteinskörnung ist vernachlässigbar gering.

Die Metallringe und Thermoelemente wurden bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben in verschiedenen Höhen (1,5, 3,5 und 7,5 cm) eines Betonwürfels

mit 15 cm Kantenlänge direkt während des Betonierens eingebracht. Die Werte wurden in der Regel über die Dauer von 28 Tagen nach der Herstellung gemessen. Die Auswertung der gemessenen Spannungsänderung erfolgte unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses. Aufgrund dessen wurden die Werte der ersten 30 Stunden bei der prozentualen Abnahme der inneren Feuchte verworfen, da die Temperatur die Spannungsänderung im Probekörper beeinflusst. Es wurden daher nur die Spannungswerte berücksichtigt, ab denen die Temperatur konstant blieb.

### **3.3.7 Mikroskopieuntersuchungen (Lichtmikroskopie, REM/ ESEM)**

Zur Untersuchung des Gefüges werden im allgemeinen Rasterelektronenmikroskope (REM) oder „*Environmental Scanning Electron Microscops*“ (ESEM) verwendet. Dabei können Vergrößerungen bis 400.000 (ESEM) erzielt werden. Bei Aufnahmen von z.B. Oberflächenänderungen reicht auch ein Lichtmikroskop aus, das 1.000 fache Vergrößerungen zulässt.

Bei einem Rasterelektronenmikroskop wird ein erzeugter Elektronenstrahl mit Hilfe einer elektromagnetischen Spule fein gebündelt und auf eine Oberfläche projiziert. Dadurch wird die Oberfläche zur Emission von Röntgenstrahlen, Rückstreu- sowie Sekundärelektronen angeregt. Mit verschiedenen Detektoren können diese erfasst und bildlich dargestellt werden. Die Intensität der Rückstrahlelektronen gibt dabei Hinweise auf die Dichte der Probe. Die Analyse der Struktur erfolgt hier im Hochvakuumbereich, um den Elektronenstrahl nicht abzulenken. Bei moderneren ESEM Geräten wird mit verschiedenen Blenden und Vakuumsstufen gearbeitet, die höhere Drücke zulassen. Der Einbau von Feldemissionskathoden verhindert eine Aufladung der Oberfläche, so dass höhere Auflösungen möglich sind.

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Rissverteilung im Gefüge ist die Exsikkator-Vakuum-Methode, bei der man Betonscheiben zunächst im Exsikkator trocknet und anschließend unter Vakuum mit Epoxidharz und Fluoreszenzmittel tränkt. Nach Schleifen der Scheiben können dann unter UV-Licht Gefügeänderungen mittels Auflichtmikroskop beobachtet werden.

## **3.4 Ergebnisse und Diskussion**

Die Ergebnisdiskussion gliedert sich auf in die Variation der Zusammensetzung und der Prüfrandbedingungen. Bei den einzelnen Unterkapiteln mit den verschiedenen Variationsparametern werden dabei grundsätzlich w/b-Werte  $< 0,42$  bzw.  $\geq 0,42$  unterschieden, um den Vergleich zwischen Normal- und Hochleistungsbeton herauszustellen. Die Zusammensetzung der in dem Kapitel vorgestellten Mischungen enthält Tabelle A-4 im Anhang. Die gewählte Serienbezeichnung unterscheidet zwischen Referenzbetonen ohne Zusatzstoffe (R) oder ergibt sich aus dem Hauptzusatzstoff sowie dessen Konzentration (S, FS). Ergänzungen stehen für Variationen der Randbedingungen.

### 3.4.1 Variation der betontechnologischen Parameter - Einfluss auf den Frostwiderstand und die Porenstruktur von Hochleistungsbeton im Vergleich zu Normalbeton

Wie bereits erläutert, bleiben bei Hochleistungsbeton durch die Reduzierung des  $w/z$ - bzw.  $w/b$ -Wertes unterhalb von 0,40 aufgrund des Wassermangels größere Mengen unhydratisierten Zements zurück. Gleichzeitig weist der Beton kaum noch Kapillarporen auf. Unter diesen Gesichtspunkten ist zu erwarten, dass sich sowohl die Feuchtaufnahme als auch der Schädigungsprozess von dem Normalbetons grundlegend unterscheidet. Zur Verdeutlichung dieser Unterschiede sind zunächst in Abbildung 27 vergleichend Betone mit gleicher Ausgangszusammensetzung aber verschiedenen  $w/z$ -Werten zwischen 0,30 und 0,50 ohne Zugabe von Zusatzstoffen, bei alleiniger Veränderung des Zementgehaltes dargestellt (s. Tabelle A-4). Es sind der E-Modulverlauf und die Feuchtaufnahme als Funktion der Zeit sowie die E-Modulabnahme gegenüber der Wasserzunahme aufgetragen.

Mit sinkendem  $w/z$ -Wert ist der Feuchtetransport sichtbar reduziert und zwar sowohl während des kapillaren Saugens als auch hinsichtlich des Frostsaugens infolge der zyklischen Frost-Tau-Wechselbelastung. Ersichtlich ist, dass das Schädigungskriterium je nach  $w/z$ -Wert zu verschiedenen Zeitpunkten erreicht wird. Die Werte liegen zwischen 24-68 FTW. Die Wasseraufnahme erfolgt dabei außer bei der Serie mit  $w/z = 0,30$  (R030) ab dem ersten FTW bis zu einem bestimmten Punkt linear, wobei die Steigung und damit Geschwindigkeit der Wasseraufnahme je nach Zusammensetzung variiert. Eine Schädigung bzw. kritische Sättigung wird unterhalb von einem  $w/z$ -Wert von 0,38 in Verbindung mit dem gewählten Referenzzement nicht mehr erreicht.

Bei dem Feuchteverlauf der nachfolgend dargestellten Kurven lässt sich die Grenze zwischen Normal- und Hochleistungsbeton im Bereich um  $w/z = 0,40$  gut erkennen. Bei einem  $w/z$ -Wert von 0,5 (R050) liegt zunächst schon zu Beginn der Befrostung ein deutlich höherer kapillarer Sättigungsgrad nach 7 Tagen vor. Danach setzt eine konstante Feuchtezunahme ein, die bis zum Abbruch der Prüfung aufgrund der starken inneren Schädigung bestehen bleibt. Bis zu einem  $w/z$ -Wert von 0,38 verläuft die Wasseraufnahme sowie die innere Schädigung ähnlich, nur aufgrund der geringeren Porosität verlangsamt (ca.  $0,067 \text{ kg/m}^2\text{d}$ ). Dabei variieren sowohl die Sättigungsgeschwindigkeit bis zum Erreichen der kritischen Sättigung bzw. des Schädigungskriteriums als auch deren Grad in Abhängigkeit des  $w/z$ -Wertes. Mit sinkendem  $w/z$ -Wert verändert sich allerdings die Wasseraufnahme durch die drastisch reduzierte Sättigungsrate gravierend. Bei einem  $w/z$ -Wert von 0,35 werden noch  $0,038 \text{ kg/m}^2\text{d}$  Feuchte infolge Befrostung aufgenommen; bei  $w/z = 0,30$  hingegen nur noch  $0,011 \text{ kg/m}^2\text{d}$ . Eine kritische Sättigung wird in beiden Fällen nicht erreicht, da die eingangs beschriebene Mikroeislinsepumpe den Beton nicht kontinuierlich künstlich sättigt.

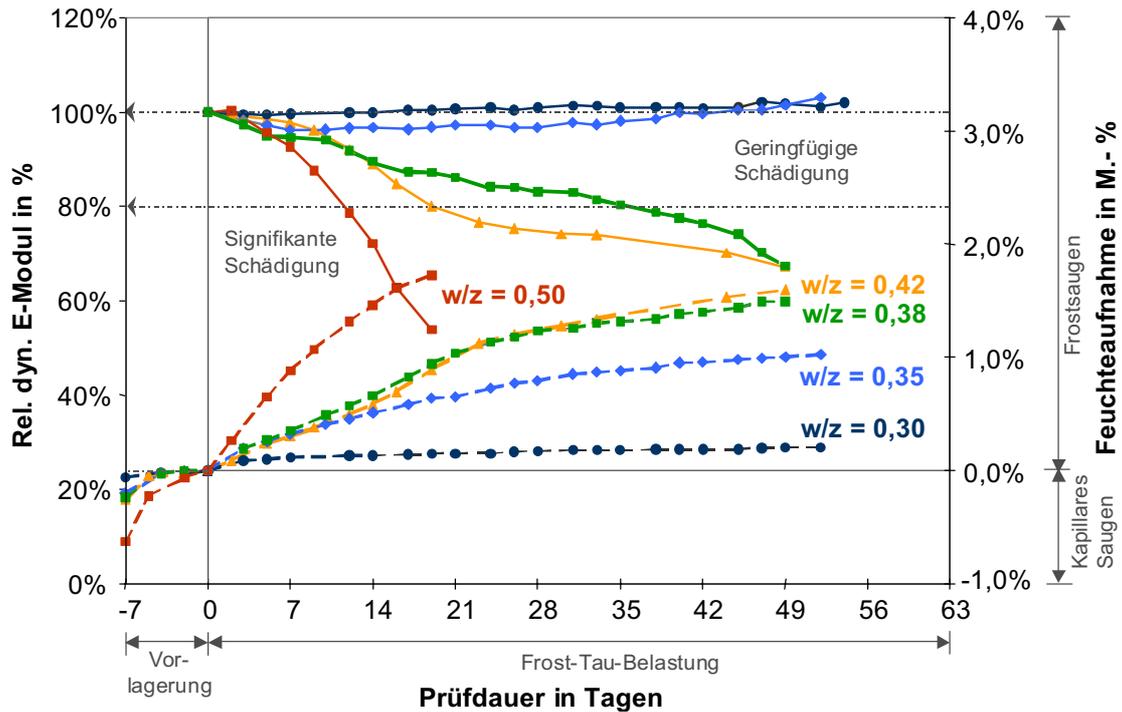


Abbildung 26: CIF-Ergebnisse der Referenzbetone mit **unterschiedlichen w/z-Werten** (Referenzserien R050 – R030) - E-Modul und Feuchteaufnahme als Funktion der Zeit.

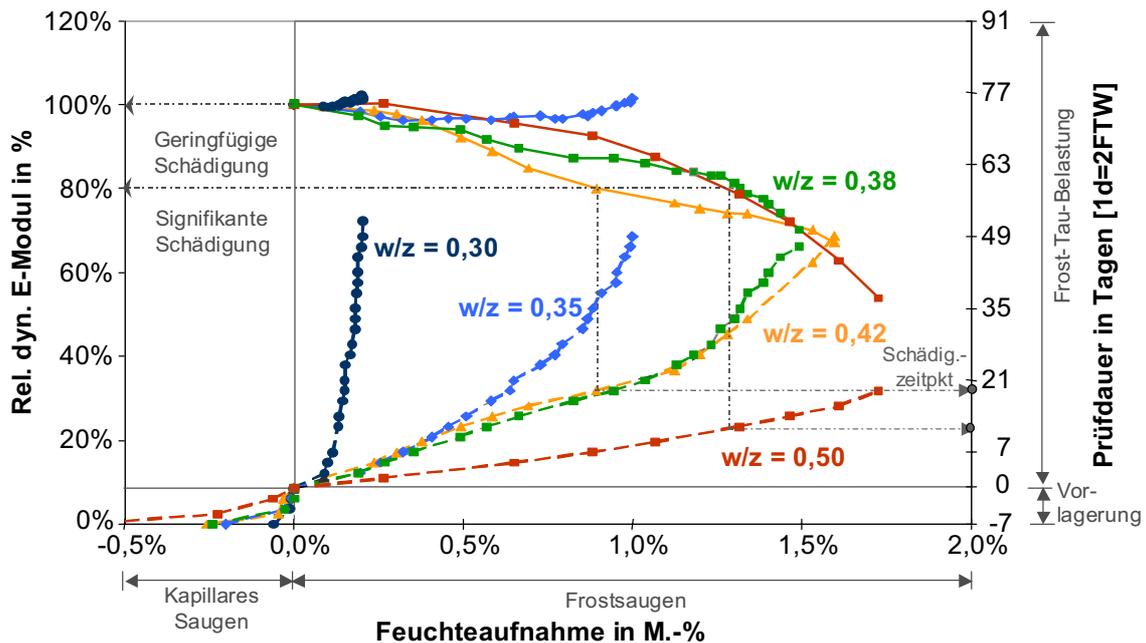


Abbildung 27: CIF-Ergebnisse der Referenzbetone mit **unterschiedlichen w/z-Werten** (Referenzserien R050 – R030) - Kombinationsdiagramm mit E-Modul gegenüber Feuchteaufnahme und Prüfdauer. Der Schadenszeitpunkt bzw. der Zeitpunkt des Unterschreitens des Schädigungskriteriums wird über ein Lot von dem E-Modulverlauf auf die Kurven der Feuchteaufnahme gefällt. Der Zeitpunkt kann dann auf der 2. y-Achse abgelesen werden.

Ein Grund für das Ausbleiben einer Eisbildung bei w/z-Werten unterhalb von 0,35 dürfte die bereits extrem geringe gefrierbare Wassermenge sein, die bei derart dichten Betonen während der Befrostung zu keiner signifikanten Eisbildung innerhalb des Porensystems führt und somit ein Nachsaugen von Wasser verhindert, weshalb die

Feuchteaufnahme in diesem Fall stagniert. Hier fehlt die treibende Kraft – das Potentialgefälle zwischen Wasser und Eis, durch die es im Normalfall zu einem Nachsaugen von externem Wasser während der Tauphase kommt. Bei Betonen mit  $w/z$ -Wert  $\geq 0,35$  ist dies hingegen zumindest während der ersten FTW noch möglich. Der höhere kapillar erreichte Sättigungsgrad führt dazu, dass in den Randbereichen Eis gebildet wird, welches während der Tauphase Wasser von außen nachsaugt. Obwohl auch bei der Serie mit  $w/z = 0,35$  selbst nach 112 FTW noch keine innere Schädigung eintritt, kann eine um 5-fach höhere Feuchteaufnahme festgestellt werden als bei der Mischung mit  $w/z=0,3$ . Auch stagniert die Wasseraufnahme bei dieser Mischung noch nicht völlig, sondern weist einen langsam ansteigenden Verlauf auf. Demnach ist es durchaus möglich, dass bei weiterer Befrostung – auch wenn dies keinen praxisrelevanten Zeitrahmen widerspiegelt - eine kritische Sättigung erreicht wird. Die Unterschiede bei einem  $w/b=0,30$  und  $0,35$  resultieren somit aus dem geringfügig höheren Gelporen- sowie Kapillarporengehalt der Mischung mit  $0,35$ .

Nach dem Modell von POWERS und den Überlegungen aus Kapitel 2 lässt sich ableiten, dass bei  $w/z$ -Werten unterhalb von  $0,38$  die Unterschiede innerhalb des Gefüges aufgrund der wachsenden Menge unhydratisierten Zementes durch den geringen Hydratationsgrad wesentlich signifikanter sind als bei höheren  $w/z$ -Werten (mit  $\alpha=0,9$ ).

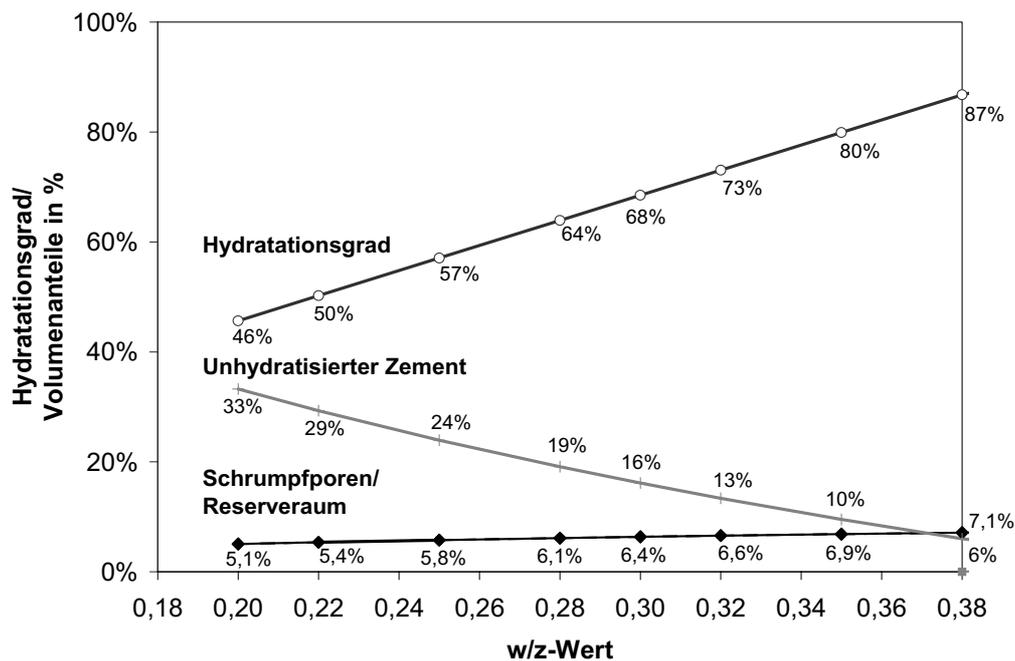


Abbildung 28: Theoretische Annahme des Hydratationsgrades sowie der verschiedenen Volumenanteile für Portlandzement bei  $w/z$ -Werten  $\leq 0,38$  nach Überlegungen von POWERS.

Bei einem  $w/z$ -Wert von  $0,30$  liegt theoretisch nur noch ein Hydratationsgrad von ca.  $68\%$  vor. Damit kann bei einem  $w/z$ -Wert von  $0,35$  im Vergleich zu einem  $w/z$ -Wert von  $0,30$  ca.  $6\%$  mehr Zement hydratisieren (s. Abbildung 28), so dass bei der Serie R035 die Menge gefrierbaren Wassers sowie Transportvorgänge zunehmen. Dies

belegt rein theoretisch die elementaren Unterschiede im Feuchteaufnahmeverhalten von Betonen in diesem w/z-Wert Bereich.

Die Beobachtungen lassen sich auch anhand der Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie erklären, wie sie Abbildung 29 zeigt. Mit sinkendem w/z-Wert flacht der Peak im Gelporenbereich deutlich ab. Selbst Mikrokapillarporen liegen bei w/z < 0,4 kaum noch vor. Dies spiegelt sich ebenfalls bei Betrachtung der aufsummierten relativen Porosität wieder. Unter Berücksichtigung der messtechnischen Risiken dieses Verfahrens kann anhand dieser Ergebnisse abgeleitet werden, dass die Porosität im Bereich zwischen 3,8 und 30 nm also im Mesogelporenbereich zwischen den Serien stark variiert und die unterschiedliche Sättigungsgeschwindigkeit im CIF-Test erklärt. Im Mikrokapillarporenbereich sind die Unterschiede geringer, darüber werden die Porenanteile mit der Messmethode nicht mehr erfasst. Der Grenzzradius, der einen Wert für die Kontinuität des Gefüges darstellt, erwies sich als nicht ausreichend aussagekräftig, da die Unterschiede zu gering waren. Bei einem w/z-Wert von 0,30 dringt aufgrund der extremen Dichtigkeit des Zementsteins kaum noch Quecksilber in die Probe ein.

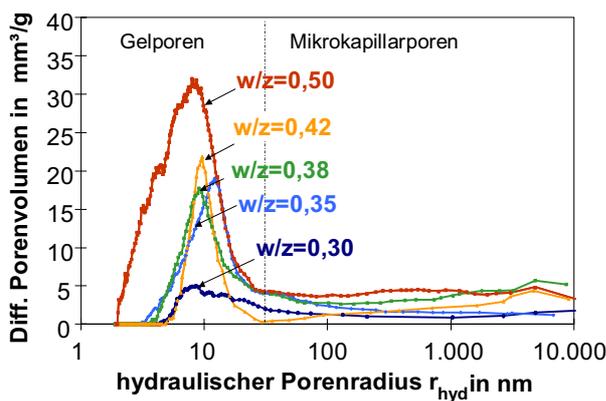


Abbildung 29: Porenradienverteilung der Betone mit unterschiedlichen w/z-Werten (R030 – R050) - differentielle Verteilung.

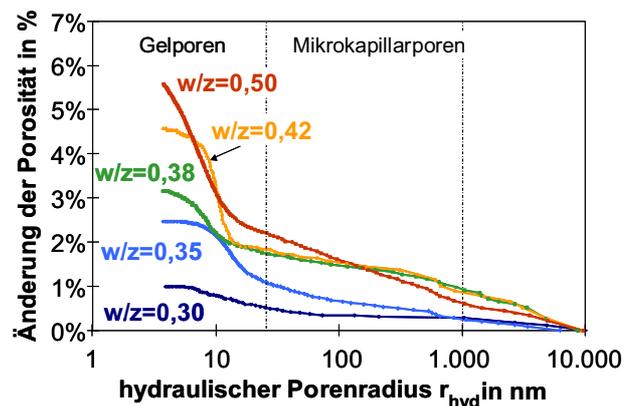


Abbildung 30: Porenradienverteilung der Betone mit unterschiedlichen w/z-Werten (R030 – R050) - integrale Darstellung.

Es kann geschlussfolgert werden, dass mit der Reduzierung des w/z-Wertes unterhalb von 0,38 durch die Verschiebung der Porenradienverteilung zugunsten kleinerer Porendurchmesser bzw. Reduzierung der Mesogelporosität, die Mikroeislinsepumpe nicht mehr wirksam ist und eine kritische Sättigung unterdrückt werden kann. Die Sättigungsgeschwindigkeit die, wie bereits deutlich wurde, ein wichtiger Parameter zur Beurteilung des Frostwiderstandes ist, hängt dabei nicht allein vom w/z-Wert ab, sondern wird wesentlich von weiteren Randbedingungen wie z.B. dem Zement oder der Gesteinskörnung beeinflusst, wie im weiteren Verlauf der Arbeit noch gezeigt werden wird.

Die beobachteten Unterschiede zwischen Normal- und Hochleistungsbeton ohne Zusatzstoffe, bei alleiniger Veränderung des Zementgehaltes fasst die nachfolgende Abbildung noch einmal zusammen.

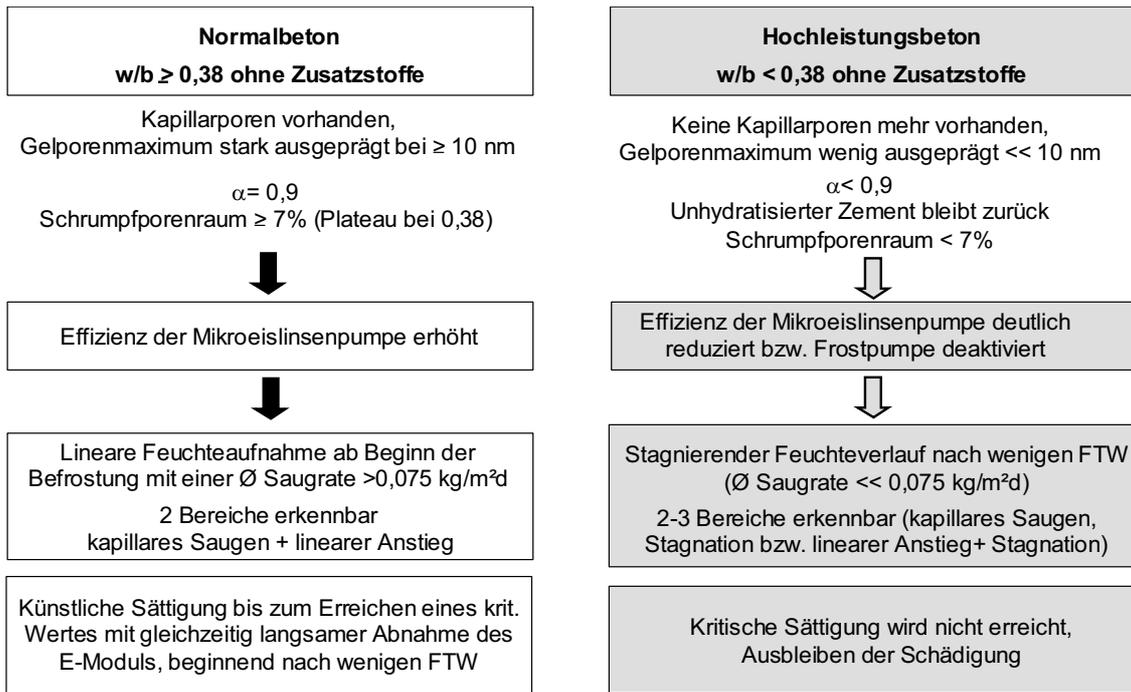


Abbildung 31: Zusammenfassung der Unterschiede bezüglich Porenstruktur und Frostwiderstand zwischen Normal- und Hochleistungsbeton ohne Verwendung von Zusatzstoffen.

### 3.4.1.1 Verwendung von Zusatzstoffen wie Silikastaub und Flugasche

Wie in Kapitel 2.2.3 berichtet, beeinflussen Zusatzstoffe wie Silikastaub oder Flugasche das Porengefüge entscheidend. Hier führt die Zugabe dieser Zusatzstoffe durch Reaktion mit dem Calciumhydroxid zur Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen. Dadurch kommt es neben einer besseren Ausbildung der Übergangszone ebenso zu einer Verdichtung des übrigen Porenraums, wie die nebenstehende Abbildung der Porenradienverteilung einiger Zementsteinproben mit w/z-Wert 0,35 und Variation des Silikagehaltes verdeutlicht. Bei mehr als 8 % Silikazugabe bezogen auf den Zementgehalt ergibt sich durch die begrenzte Menge an Portlandit keine wesentliche Verdichtung des Porensystems mehr, da nicht mehr das gesamte SiO<sub>2</sub> zu C-S-H-Phasen umgewandelt werden kann. Silika verändert dabei nicht, wie bereits erwähnt, die Gesamtporosität, sondern vielmehr den mittleren Porenradius. Zu Untersuchungen hinsichtlich der Dauerhaftigkeit flugaschehaltiger Betone gibt bisher eher widersprüchliche Aussagen. Während häufig von einer puzolanischen Reaktion der Flugasche mit dem Ca(OH)<sub>2</sub> aus der Zementhydratation zu C-S-H bzw. C-S-A-H-Phasen die Rede ist [B3], sprechen in der Literatur andere

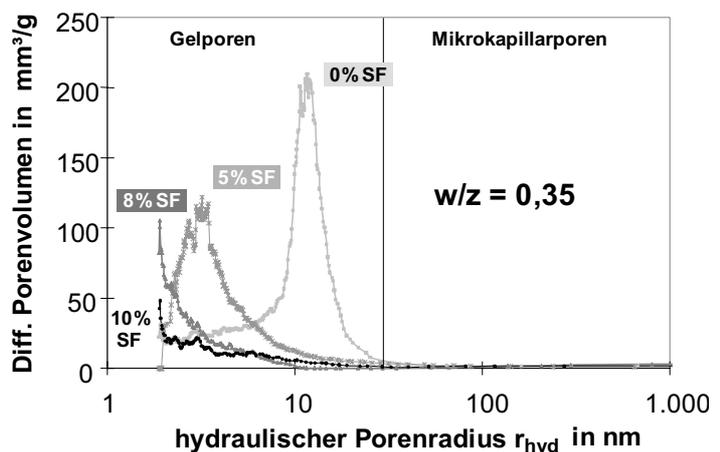


Abbildung 32: Porenradienverteilung von Zementsteinproben mit w/b=0,35 und Variation der Silikadosierung.

dabei nicht, wie bereits erwähnt, die Gesamtporosität, sondern vielmehr den mittleren Porenradius. Zu Untersuchungen hinsichtlich der Dauerhaftigkeit flugaschehaltiger Betone gibt bisher eher widersprüchliche Aussagen. Während häufig von einer puzolanischen Reaktion der Flugasche mit dem Ca(OH)<sub>2</sub> aus der Zementhydratation zu C-S-H bzw. C-S-A-H-Phasen die Rede ist [B3], sprechen in der Literatur andere

Autoren der Flugasche lediglich eine Wirkung als Füller zu. Der Reaktionsgrad wird dabei von den Umgebungsbedingungen gesteuert. Ergebnisse konnten belegen, dass eine Umgebungsfeuchte von 80% erforderlich ist, um eine puzzolanische Reaktion auszulösen. Anhand neuere Untersuchungen [F5], bei denen die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Umsetzung systematisch analysiert wurde, ließ sich ebenfalls in Abhängigkeit der Temperatur eine puzzolanische Reaktion der Steinkohlenflugasche nachweisen, deren Anteil allerdings trotz einer Wärmebehandlung von  $40^\circ\text{C}$  maximal 33 M.-% betrug. Mit steigendem Flugaschegehalte kommt es wiederum zu einer Abnahme der puzzolanischen Reaktionen.

Zur Klärung dieser Sachverhalte sowie deren Einfluss auf den Frostwiderstand sind im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Betonserien mit unterschiedlicher Zusatzstoffkombination unter Frost-Tau-Belastung analysiert worden. Bei Verwendung von Fugasche fand innerhalb einer 2. Versuchsreihe ein volumenmäßiger Austausch von Zement durch Flugasche im Verhältnis 1:1 statt, wobei der Wassergehalt konstant gehalten wurde, so dass bei diesen Serien eine höhere Gesamtporosität vorliegen müsste. Aufgrund des einheitlich gewählten Bindemittelvolumens lag bei einigen Mischungen der Zementanteil unter dem Mindestzementgehalt nach DIN 1045.

Für die puzzolanische Reaktion von Silikastaub sowie Flugasche ist grundsätzlich eine ausreichende Menge an Portlandit notwendig, die sich aus der Zementhydratation ergibt. Theoretisch werden bei der Reaktion des  $\text{C}_3\text{S}$  49 M.-%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  freigesetzt, bei den  $\text{C}_2\text{S}$  Phasen ca. 22 M.-%. Unter der Annahme, dass je g Flugasche 0,83 g und je g Silika 1,5 g Calciumhydroxid gebunden werden, würde rein rechnerisch bei den verwendeten Mischungen mit Silika ca.  $100 \text{ kg/m}^3$  ungebundenes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  übrig bleiben [H5], [P4]. Bei den Mischungen mit Silika und Flugasche läge der Wert bei ca.  $20 \text{ kg/m}^3$ , so dass eine vollständige Reaktion theoretisch möglich wäre. Aufgrund des geringen Wassergehaltes ist aber anzunehmen, dass dies nicht eintritt. Gerade in Verbindung mit Flugasche ist eher von dem bereits beschriebenen Füllereffekt auszugehen, als von einer Umwandlung zu C-S-H-Phasen.

Das Verhalten silikahaltiger Mischungen unter Frost-Tau-Belastung zeigen Abbildung 33 bzw. Abbildung 34. Wie erwartet deuten die Ergebnisse verglichen mit denen der Referenzmischungen ohne Zusatzstoffe auf eine Verdichtung des Gefüges durch Silikazugabe hin. Dabei zeigt sich sowohl eine Reduzierung der kapillaren Wasseraufnahme, wie auch des Frostsaugens, insbesondere bei w/z-Werten um 0,35. Bei der Serie mit w/z = 0,42 bewirken die Silikapartikel hingegen eher eine Veränderung des Schädigungsverhaltens, da hier anzunehmen ist, dass die Sprödigkeit des Gefüges in Verbindung mit der höheren Menge an gefrierbaren Wasser sich stärker bemerkbar macht.

Die Veränderung des Gefüges infolge Zusatzstoffzugabe hat also bei hochfesten Betonen wie erwartet eine deutliche Beeinflussung des Feuchteaufnahmeverhaltens zur Folge, das in Abbildung 33 als Funktion der Zeit aufgetragen ist. Die Verzögerung der Wasseraufnahme zwischen silikahaltigen und Betonen ohne Silikastaub drückt sich dabei durch eine Aufweitung der Wasseraufnahmekurve aus. Dies geschieht bei den dargestellten Serien bei der Mischung mit w/b = 0,35 (R035, S035-7). Die aufge-

normmene Wassermenge unterscheidet sich durch die Silikazugabe bei dieser Serie nach z.B. 28 Tagen (56FTW) um 0,5 M.-%. Bedingt durch die sprödere Matrix – wie sie beispielhaft Abbildung 35 zeigt - bildet sich der Schädigungsgradient später steiler aus, als bei zusatzstofffreien Mischungen.

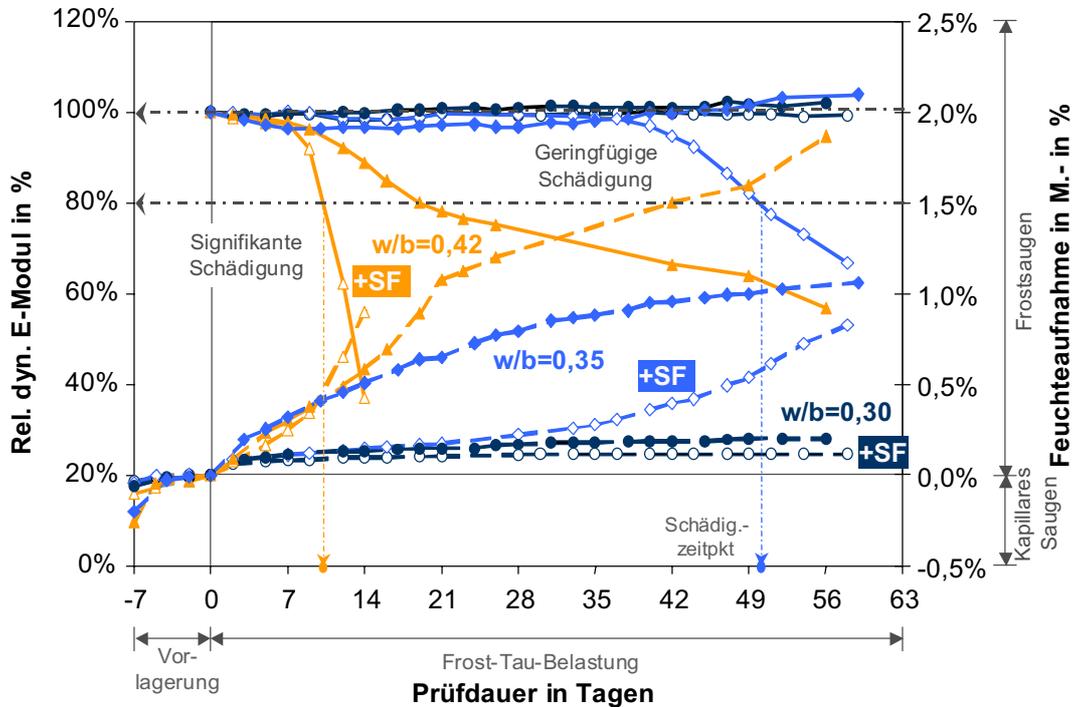


Abbildung 33: Betone mit  $w/b$ -Wert = 0,3-0,42 und Zugabe von 7% Silikastaub (Serien R030 – R042; S030-7 – S042-7) - E-Modul und Feuchteaufnahme als Funktion der Zeit.

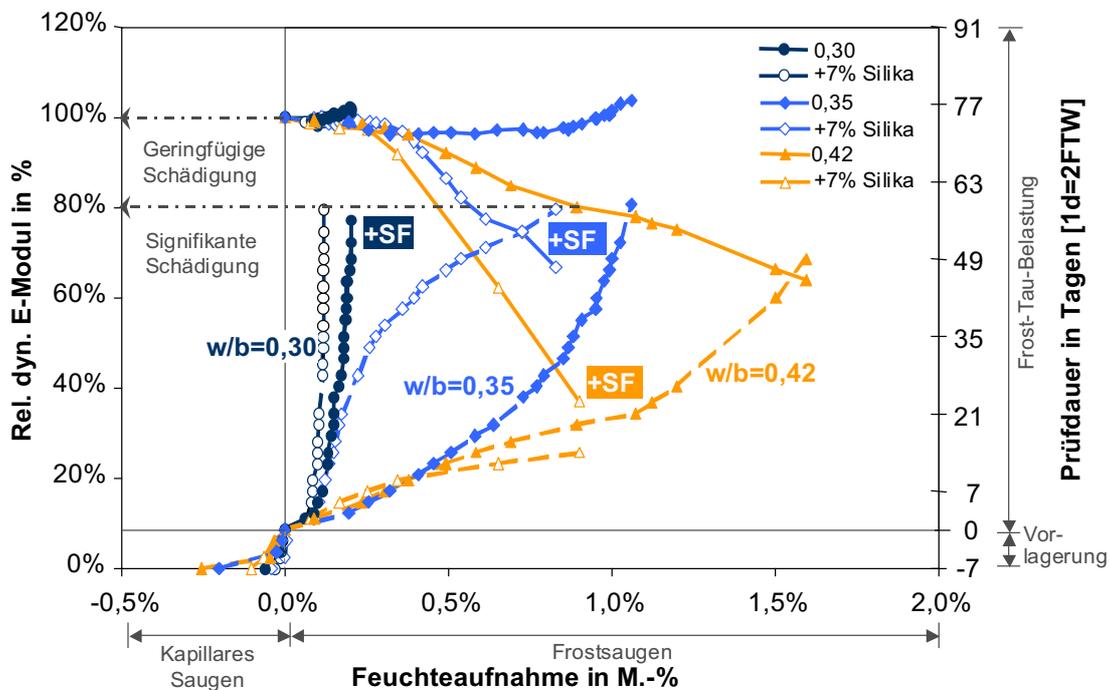


Abbildung 34: Betone mit  $w/b$ -Wert = 0,3-0,42 und Zugabe von 7% Silikastaub (Serien R030 – R042; S030-7 – S042-7) - Kombinationsdiagramm mit E-Modul, Feuchteaufnahme und Testdauer.

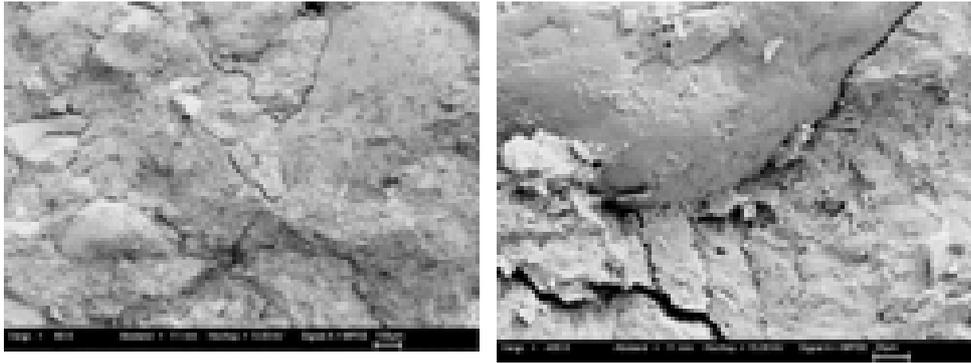


Abbildung 35: ESEM Aufnahme der Oberfläche im Kern eines Betons mit  $w/b = 0,35+7\%$  Silika. 60-fache Vergrößerung (links) und Übergangzone mit schuppenartigen Abplatzungen. 400-fache Vergrößerung (rechts). Aufnahmen an gebrochenen, goldbeschichteten Betonproben. Platten- bzw. schuppenartiges Absplittern des Zementsteins erkennbar, wie es auch bei der Druckfestigkeitsprüfung beobachtet werden konnte.

**Kontinuierliche Ultraschallmessungen**, die mittels direkter Ankopplung der Ultraschallsensoren an den Probekörpern in 35 mm Höhe in den CIF-Truhenbehältern während der Frost-Tau-Beanspruchung erfolgten, zeigen die Unterschiede im Schädigungsverhalten zwischen den Serien mit Silikazugabe in Abhängigkeit des  $w/b$ -Wertes sehr deutlich (Abbildung 36 - Abbildung 38). Dass nahezu keine Eisbildung im Inneren der Probekörper mit  $w/b = 0,30$  und Silika (S030-7) einsetzt, belegt Abbildung 38, die die US-Laufzeiten während des 82.-96. Frost-Tau-Wechsels dieser Serie beinhaltet. Trotz des beaufschlagten Temperaturzyklusses können keinerlei Änderungen des US-Signals beobachtet werden. Eine Schädigung ist zu keiner Zeit erkennbar, da ein Gefrieren der Porenlösung ausbleibt. Die geringen Mengen an Eis, die sich eventuell in den Randzonen des Probekörpers gebildet haben, führen dabei nicht zu signifikanten Wasserumverteilungen im Beton, sondern entstehen nur lokal ohne nennenswerte Folgen für den weiteren Schadensverlauf.

Bei der Serie mit  $w/b = 0,35$  (S035-7) sind die Änderungen innerhalb des Ultraschallsignals während des 85. FTW ebenfalls zunächst noch recht gering, weisen aber im Gegensatz zu dem Verhalten der Serie mit  $w/b = 0,30$  und Silikazugabe (S030-7) bereits darauf hin, dass sich geringe Mengen an Eis im Porensystem bilden. Es kommt zwischen dem 82. und 85. FTW durch die Mikroeislinsepumpe zu einer langsamen, wenn auch zunehmenden Wasseraufnahme, bedingt durch die im Inneren des Probekörpers stattfindenden Wasserumverteilungen. Eine eintretende Mikrorissbildung deutet sich während des 85. FTW an, da die Laufzeit zu Beginn des 86. FTW nicht mehr den Ausgangswert erreicht. Die Eismenge steigt nun stetig an, was sich durch größere Sprünge innerhalb der Ultraschalllaufzeit bemerkbar macht. Ab dem 100. FTW korrelieren Schädigung und Eismenge nicht mehr miteinander, da die Schädigung überproportional ansteigt. Bei Weiterführung der Prüfung verlängert sich die Laufzeit dann durch die Aufweitung der Risse und der schnell voranschreitenden Schädigung enorm. Der Probekörper wird innerhalb weniger FTW zerstört.

Bei der Serie mit  $w/b = 0,42$  und Silikastaub (S042-7) zeichnet sich ein ähnlicher Verlauf ab, wie bei der Serie mit  $w/b = 0,35$  (S035-7), nur dass die Schädigung wesentlich früher beginnt und die Amplituden der US-Laufzeit stärker zunehmen. Bei

dieser Serie ist die Mikroeislinsepumpe durch die im Inneren entstehende und kontinuierliche zunehmende Eismenge nahezu von Beginn der Prüfung an aktiv, so dass der Beton stetig gesättigt wird. Die Eismenge ist dabei im Vergleich zu der Serie S035-7 zwar anfänglich noch höher, was man an der Differenz der US-Laufzeit zwischen +20 und -20°C ( $\Delta US_{\text{Gefrieren}}$ ) erkennen kann, später gleicht sich dies durch die ähnlich hohe Feuchtaufnahme und starke Zerstörung der beiden Serien allerdings nahezu aus.

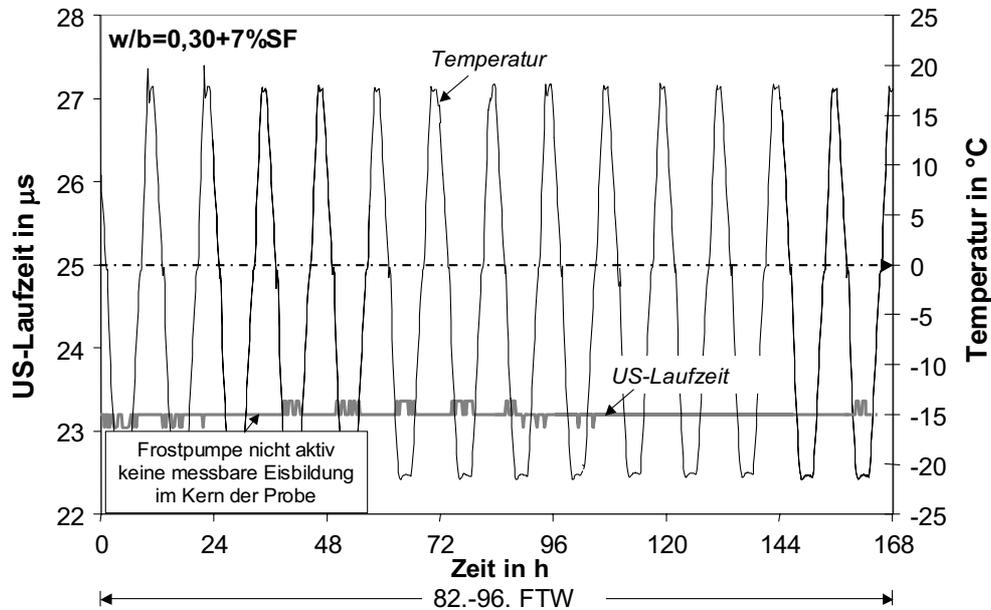


Abbildung 36: Kontinuierliche Ultraschalllaufzeitmessung während der Befrostung – Ultraschalllaufzeit in  $\mu\text{s}$  in 35 mm Höhe während verschiedener Frost-Tau-Wechsel innerhalb der CIF-Prüfung. Beton mit  $w/b = 0,30+7\%$  Silika (Serie S030-7).

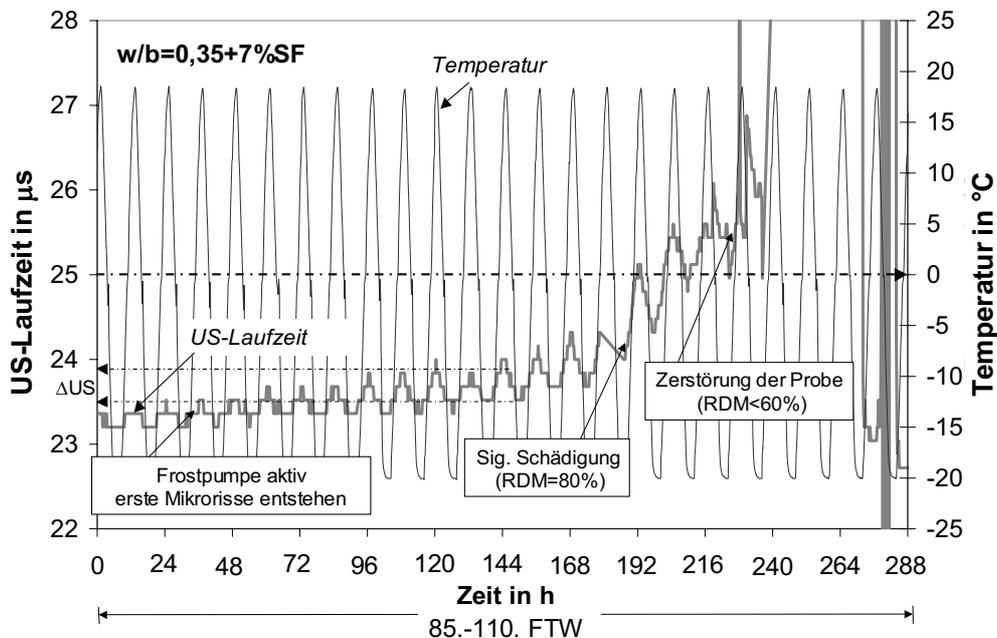


Abbildung 37: Kontinuierliche Ultraschalllaufzeitmessung während der Befrostung – Ultraschalllaufzeit in  $\mu\text{s}$  in 35 mm Höhe während verschiedener Frost-Tau-Wechsel innerhalb der CIF-Prüfung. Beton mit  $w/b = 0,35+7\%$  Silika (Serie S035-7).



gezeigt werden wird, spielen hier weitere Faktoren, wie z.B. der Einfluss der Übergangszone, eine Rolle (s. Abbildung 60).

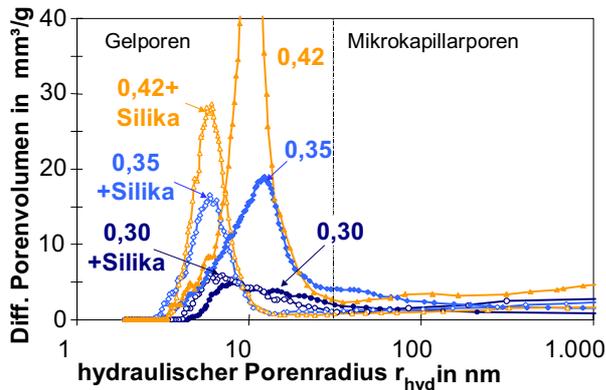


Abbildung 39: Differentielle Porenradienverteilung der Betone mit unterschiedlichem w/b-Wert sowie mit und ohne Silikazugabe.

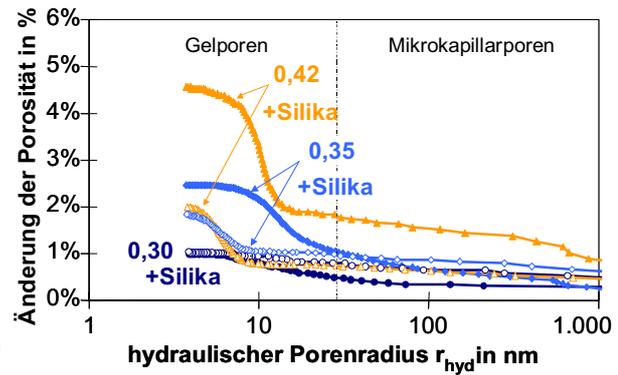


Abbildung 40: Integrale Darstellung der Porenradienverteilung der Betone mit unterschiedlichem w/b-Wert sowie mit und ohne Silikazugabe.

Den Schädigungsfortschritt innerhalb des Prüfkörpers beinhaltet die nachfolgende Abbildung, bei der in unterschiedlichen Höhen die Ultraschalllaufzeit an einer Betonprobe mit  $w/b = 0,35$  und 7% Silika (Serie S035-7) gemessen wurde. Erstaunlich ist, dass sich ein deutlicher Schädigungsgradient von der Prüffläche zum Kern hin, wie es bei herkömmlichen Betonen zu beobachten ist, nicht ausbildet. Zu erkennen ist die später einsetzende Schädigung, welche sich dann sehr schnell im ganzen Probekörper ausbildet. Lediglich zwischen dem 94. und 98. FTW hat sich eine scheinbar stärkere Schädigung innerhalb der Randzone ergeben.

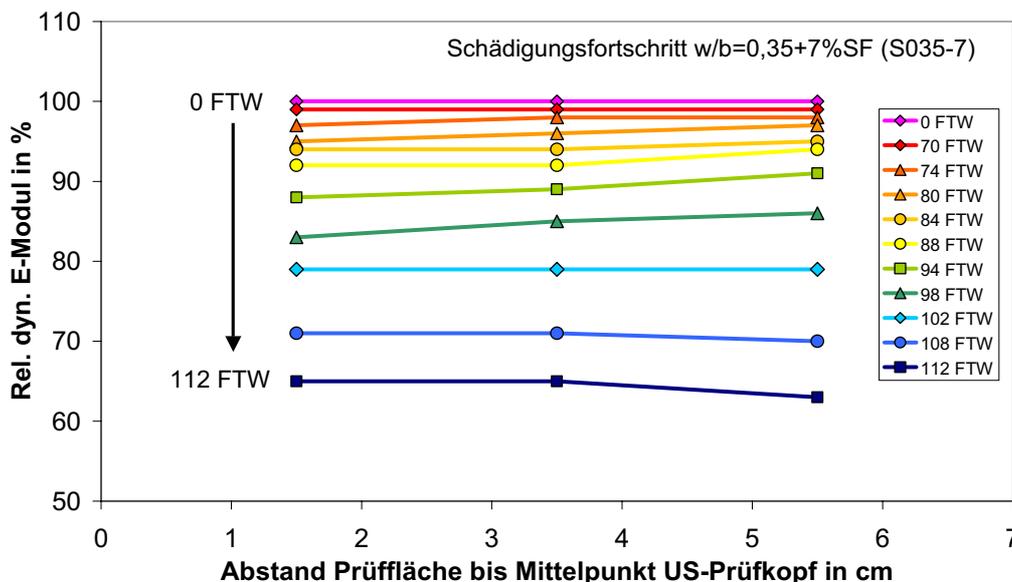


Abbildung 41: Schädigungsfortschritt innerhalb einer Betonprobe der Wiederholserie S035-7 während der CIF-Prüfung, ermittelt aus der Ultraschalllaufzeit in 1,5 cm, 3,5 cm (übliche Durchschallungshöhe) und 5,5 cm Höhe.

Den Einfluss von **Flugasche** in Verbindung mit Silika auf den Frostwiderstand verdeutlicht Abbildung 42. Durch den Ersatz von Zement durch Flugasche kommt es zu

einer ansteigende Feuchtaufnahme, verbunden mit einem relativ raschen Schadensfortschritt. Bei Betonen mit höheren  $w/b$ -Werten, also annähernd an Normalbeton, wirkt sich der Einsatz von Flugasche und Silika wenig auf die Feuchtaufnahme im Vergleich zu der Referenzmischung aus, was auch schon bei alleiniger Anwendung von Silika beobachtet werden konnte. Hingegen nimmt der Gradient des E-Modulabfalls bei Verwendung von Zusatzstoffen unabhängig vom  $w/b$ -Wert zu. In einem  $w/b$ -Bereich zwischen 0,35 und 0,30 (Serie FS035-20, FS030-20) sind die Einflüsse auch auf das Frostsaugen signifikant. Bei beiden Mischungen kommt es infolge Zusatzstoffkombination zu einer anfänglich stark verzögerten, später aber exponentiell ansteigenden Feuchtaufnahme, die ein rasches Versagen des Probekörpers zur Folge hat. Der Zeitpunkt des Erreichens einer signifikanten Schädigung liegt bei den Flugaschemischungen zwischen 9 und 33 Tagen.

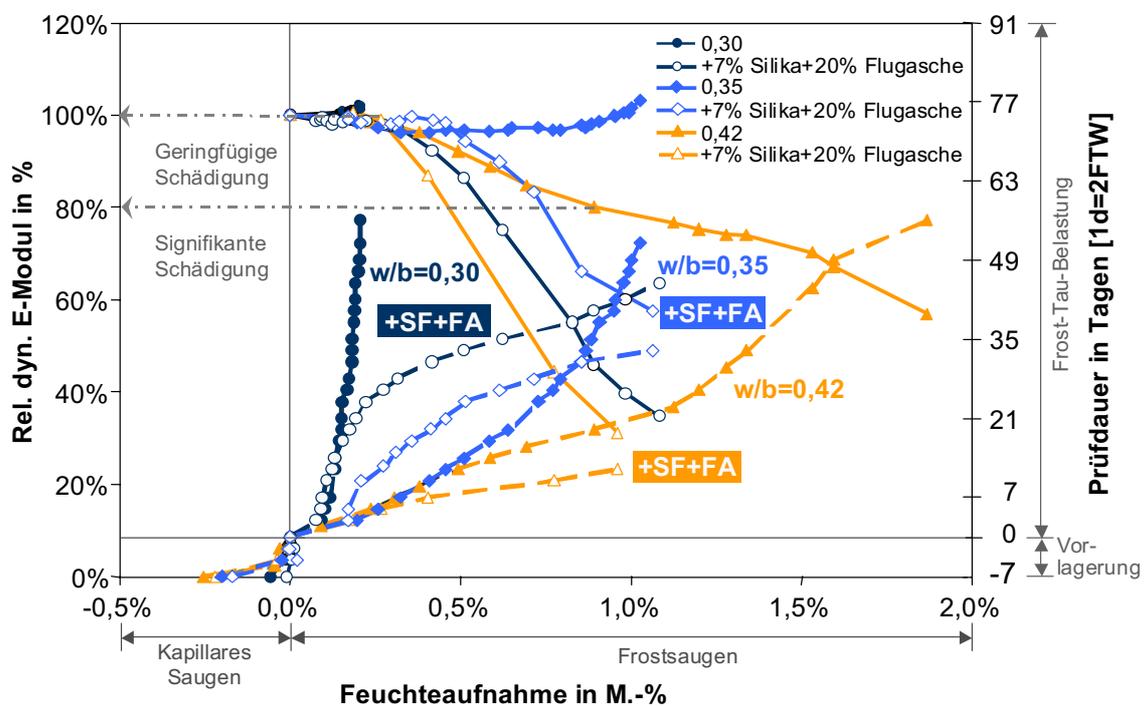


Abbildung 42: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchtaufnahme und Prüfdauer während des CIF-Tests von Betonen mit **20% Flugasche** und **7% Silika** bei Variation des  $w/b$ -Wertes zwischen 0,30 und 0,42 (Serien FS030-20 - FS042-20) im Vergleich zur Referenzmischung ohne Zusatzstoffe (R030 - R042).

Diese im Vergleich zu den anderen Mischungen verzögerte Feuchtaufnahme ist in erster Linie auf die Silikazugabe zurückzuführen. Dies wird deutlich bei Betrachtung des nachfolgenden Diagramms, indem die CIF-Ergebnisse dreier Serien mit und ohne Flugasche bzw. Silikastaub aufgetragen sind, sowie der Porengrößenverteilung in Abbildung 44.

Der Verlauf der inneren Schädigung sowie der Wasseraufnahme der Serie mit  $w/b=0,30$  und 20% Flugasche sowie 7% Silika ist charakteristisch für die verdichtende Wirkung des Silikastaubes. Bei alleiniger Anwendung von Flugasche, d.h. gleichem Zement- aber höherem Flugaschegehalt beginnt die Mikroislinsenpumpe den Beton von Beginn der Befrostung an künstlich zu sättigen, so dass eine konstante Wasseraufnahme vorliegt. Eine gegenüber höheren  $w/z$ -Werten geringere Steigung

der Wasseraufnahmekurve kann mit dem eingangs beschriebenen so genannten „*pore blocking*“ – Effekt der Flugaschepartikel begründet werden. Die Zugabe von Silika führt andererseits zu der erwähnten Sprödigkeit, was bei Flugasche nicht der Fall ist. Hier bildet sich ein anderer Schadensgradient aus.

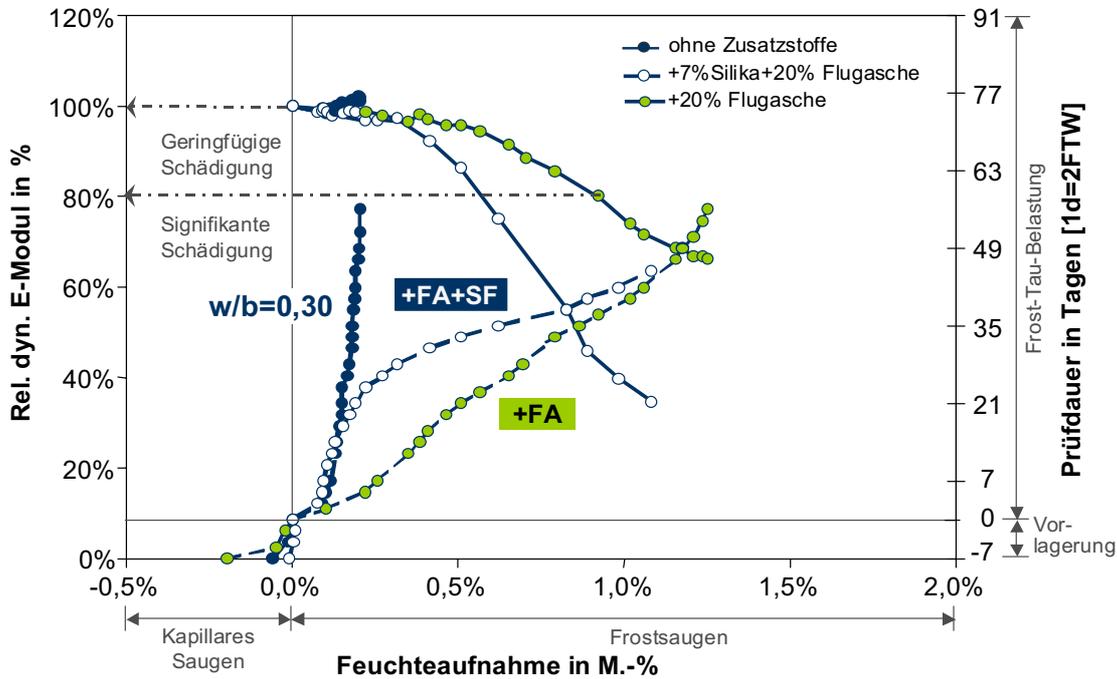


Abbildung 43: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchteaufnahme und Prüfdauer während des CIF-Tests von Betonen mit  $w/b$ -Wert =  $0,30 \pm 20\%$  Flugasche  $\pm 7\%$  Silika (FS030-20, F030-20) im Vergleich zur Referenzmischung ohne Zusatzstoffe (R030).

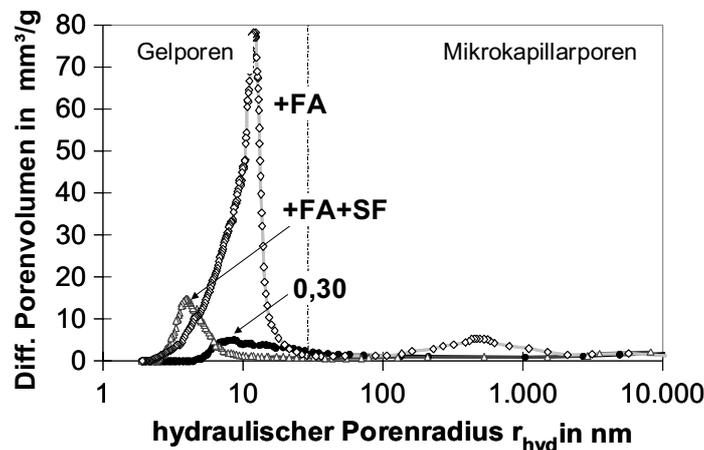


Abbildung 44: Differentielle Porenradienverteilung von Betonen mit  $w/b=0,30$  mit  $20\%$  Flugasche-  $\pm 7\%$  Silikazugabe im Vergleich im Vergleich zur Referenzmischung ohne Zusatzstoffe. Zusätzlicher Peak der Flugaschemischung im Mikrokapillarporenbereich.

Variiert man hingegen den **Anmachwassergehalt** unter Verwendung gleicher Bindemittelmengen zeichnet sich ein identischer Schadensverlauf der Flugaschebetone, wie in Abbildung 45 dargestellt, ab. Lediglich der Zeitpunkt zu dem eine kritische Sättigung bzw. das Schädigungskriterium von  $RDM = 80\%$  erreicht wird, variiert, was auf die veränderte Porenstruktur zurückzuführen ist. Auslöser ist hierbei der Hydrationsgrad zu Beginn der Prüfung sowie die Menge unhydratisierten Zements. Damit

wird ein Schaden trotz variierendem  $w/b$ -Wert bzw.  $w/z_{eq}$  bei dem gleichen Sättigungsgrad ausgelöst, wobei die Saugrate bzw. die Effizienz der Mikroeilinsenpumpe entscheidend ist.

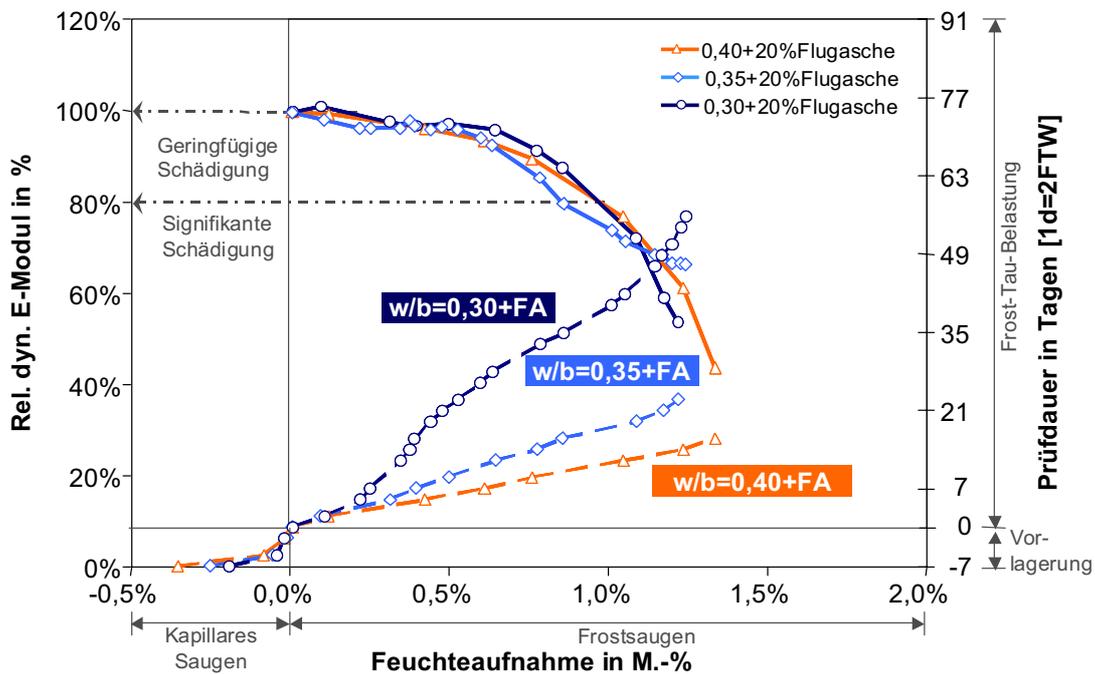


Abbildung 45: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchtaufnahme und Prüfdauer von Flugaschebetonen und unterschiedlichen  $w/b$ -Werten bei **gleichem Flugasche- und Zementgehalt** (F040-20 – F030-20).

Die **Porengrößenverteilung** (s. Abbildung 46) zeigt eine ähnliche Mesogelporenverteilung bei allen drei Serien, wobei lediglich die Maximalpeakfläche variiert. In Abhängigkeit des  $w/b$ -Wertes ergibt sich jedoch eine Beeinflussungen des Mikrokapillarporenraums. Zusammen mit den aus der CIF-Prüfung gewonnenen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass das Verhältnis zwischen Gel- und (Mikro-) Kapillarporenanteil, wie später noch gezeigt werden wird, verantwortlich für die Beeinflussung der Sauggeschwindigkeit ist.

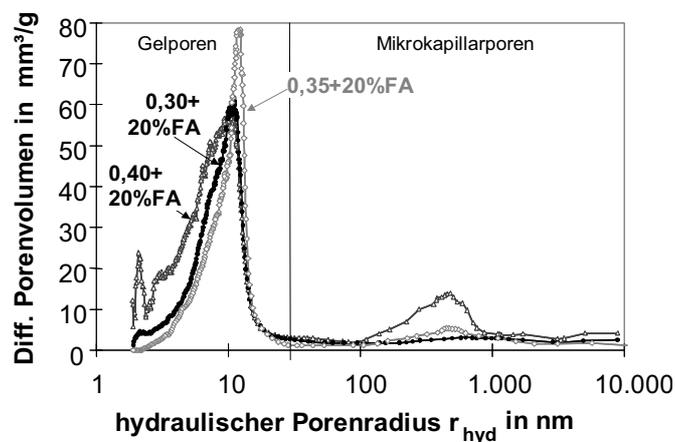


Abbildung 46: Differentielle Porenradienverteilung der Flugaschebetone mit unterschiedlichen  $w/b$ -Werten bei gleichem Flugasche- und Zementgehalt (F040-20 – F030-20).

### 3.4.1.1.1 Einfluss der Zusatzstoffkonzentration auf den Frostwiderstand

Trotz der in Abbildung 32 dargestellten zusätzlichen Verfeinerung der Porenstruktur durch die Variation der **Silikakonzentration** konnte bei Betonen in Verbindung mit w/b-Werten von 0,30 im Rahmen der CIF-Untersuchungen keine signifikanten Änderungen hinsichtlich der Feuchteaufnahme oder inneren Schädigung beobachtet werden.

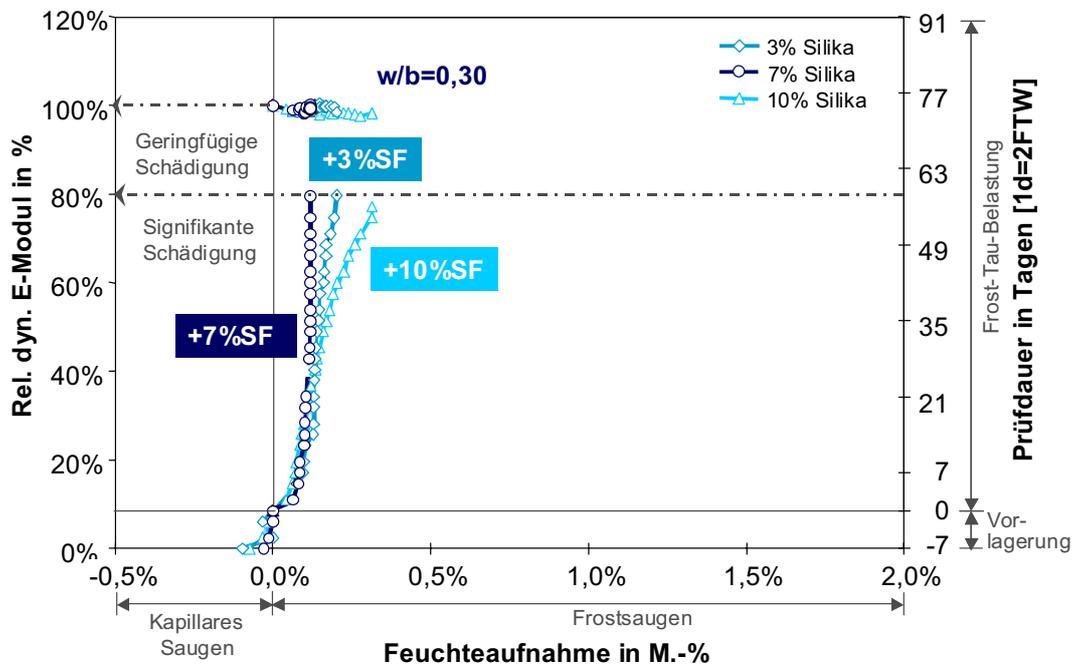


Abbildung 47: Kombinationsdiagramm - E-Moduls, Feuchteaufnahme und Prüfdauer während des CIF-Tests von Betonen mit **w/b=0,30** und **variierendem Silikagehalt** (Serien S030-3 – S030-10).

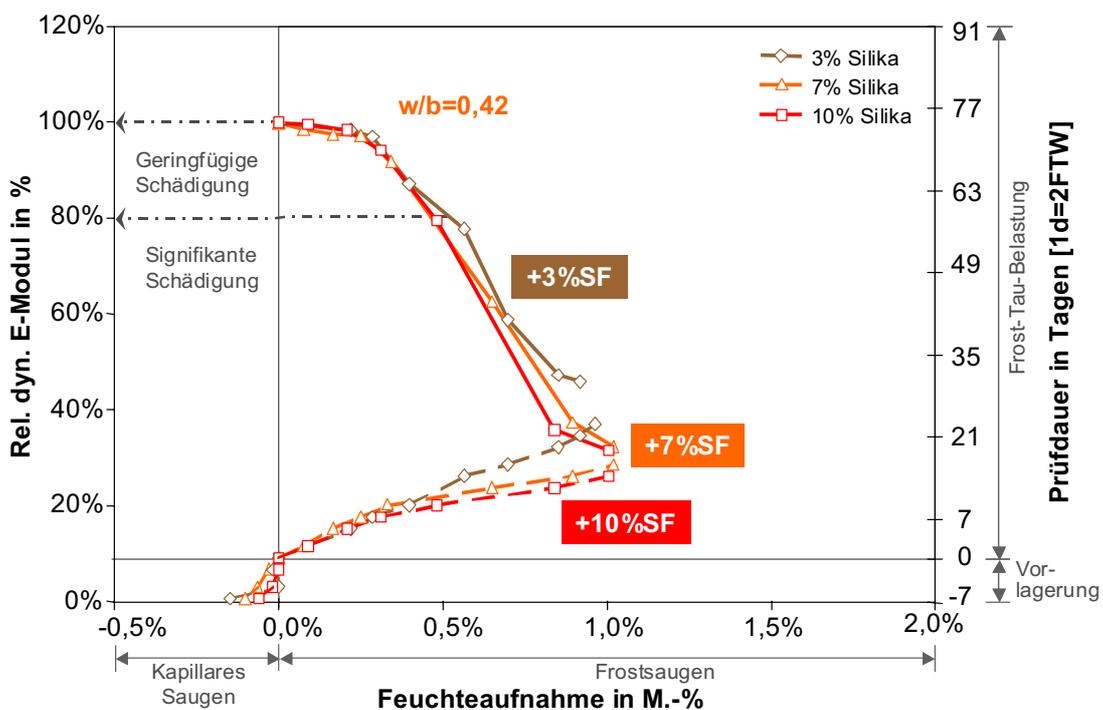


Abbildung 48: Kombinationsdiagramm - E-Moduls, Feuchteaufnahme und Prüfdauer während des CIF-Tests von Betonen mit **w/b=0,42** und **variierendem Silikagehalt** (Serien S042-3 – S042-10).

Trotz Unterschieden zwischen 3 und 10% Silikastaubzugabe (s. Abbildung 47) zeigte sich wiederholt ein direktes Stagnieren der Feuchteaufnahme ohne Auslösen einer inneren Schädigung, was auf die extrem dichte Porenstruktur und damit niedrige gefrierbare Wassermenge zurückzuführen ist. Beeinflusst wird dieses Verhalten aber zusätzlich von der chemische Zusammensetzung des Zementes sowie des verwendeten Fließmittels (s. Kapitel 3.4.1.2, 3.4.1.3).

Bei höheren w/b-Werten konnte ein Einfluss von Silika auch in unterschiedlicher Dosierung auf den Frostwiderstand nur hinsichtlich des Schadensverlaufs, d.h. des Gradienten des E-Modulabfalls, beobachtet werden, was auf eine Versprödung des Systems infolge Silikastaubs hindeutet. Unterschiede bezüglich der kritischen Wassermenge traten dagegen nicht auf. Die Proben in Abbildung 48 weisen grundsätzlich alle einen sehr geringen Frostwiderstand auf.

Variiert man den **Flugaschegehalt** unter Berücksichtigung eines konstanten Bindemittelvolumens (s. Tabelle A-4) so liegt rein theoretisch ein mit steigendem Flugaschegehalt höherer Gesamtporenraum vor. Im Alter von 28 Tagen variiert dementsprechend auch der Gehalt an C-S-H-Phasen. Durch die unterschiedliche Zementmenge wird darüber hinaus das chemische Schwinden beeinflusst. Durch diese Veränderung der Porenstruktur, kommt es je nach Flugaschekonzentration zu unterschiedlichen Saugraten während der Befrostung, was zur Folge hat, dass eine Schädigung zu unterschiedlichen Zeitpunkten eintritt (s. Abbildung 49). Wiederum beeinflusst die Zugabe von Flugasche und Silika nur die Sättigungsgeschwindigkeit, nicht aber den Grad der kritischen Sättigung. Durch die Kombination mit Silikastaub kann erneut eine Verzögerung der Feuchteaufnahme zu Beginn der Befrostung beobachtet werden.

Bei höheren w/b-Werten oberhalb von 0,40 können trotz der Zugabe von Flugasche und Silikastaub kaum noch Unterschiede im Frostverhalten beobachtet werden (s. Abbildung 50), was sich mit den Ergebnissen der Porengrößenverteilung deckt (s. Abbildung 52). Die innere Schädigung tritt bereits nach wenigen FTW ein, wobei unabhängig von der Flugaschedosierung alle drei Serien trotz variierender Gesamtporosität und Luftporengehalts die nahezu gleiche Sättigungsgeschwindigkeit aufweisen.

Die Zugabe unterschiedlicher Mengen an Flugasche führt also bei gleichem Bindemittelvolumen in Verbindung mit niedrigeren w/b-Werten in erster Linie zu einer Veränderung der (Meso-) Gelporosität, wie es auch die CIF-Ergebnisse, hier insbesondere die Feuchteaufnahmekurven gezeigt haben. Bei Austausch großer Mengen Zements durch Flugasche ist hingegen die Menge an Kapillar- sowie Mikrokapillarporen entsprechend erhöht, so dass die Feuchteaufnahme während der Befrostung von Beginn an linear zunimmt. Dabei überwiegt dann der Füllereffekt der Flugaschepartikel, (s. Abbildung 57), welcher die reduzierte Menge an C-S-H-Phasen nicht ausgleichen kann.

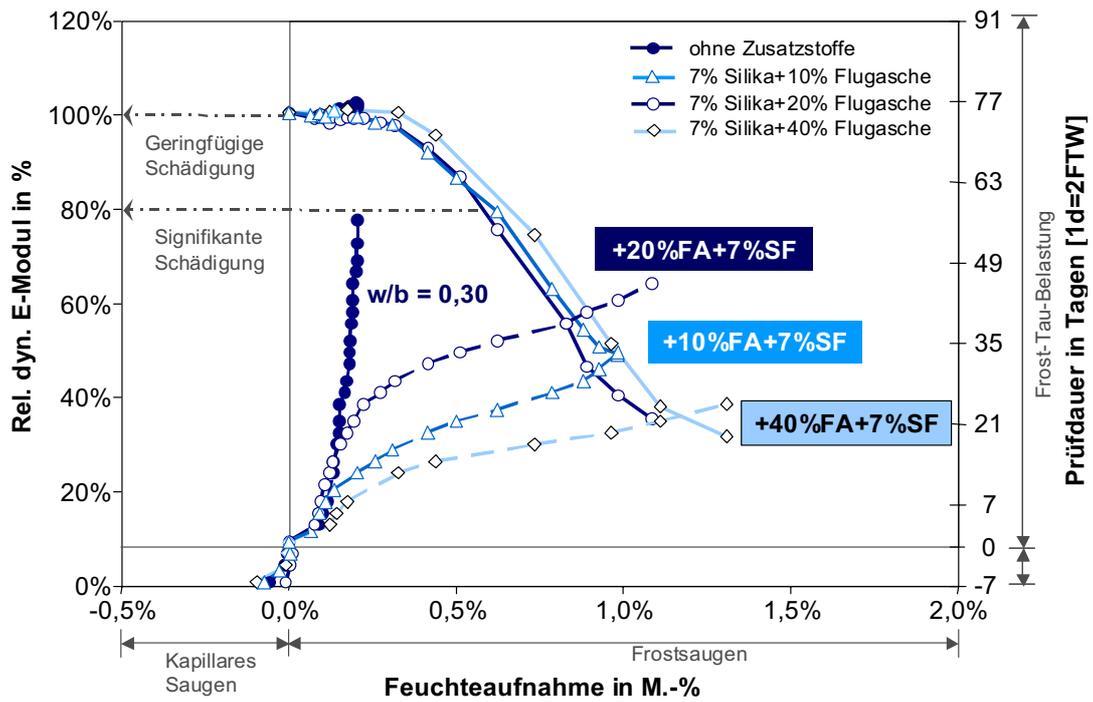


Abbildung 49: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchteaufnahme und Prüfdauer während des CIF-Tests mit  $w/b$ -Wert=0,30 und 7% Silika bei variierendem Flugaschegehalt (10-40% mit  $k_{FA}=1,0$ ) im Vergleich zu einer Mischung ohne Zusatzstoffe (Serien FS030-10 – FS030-40; R030).

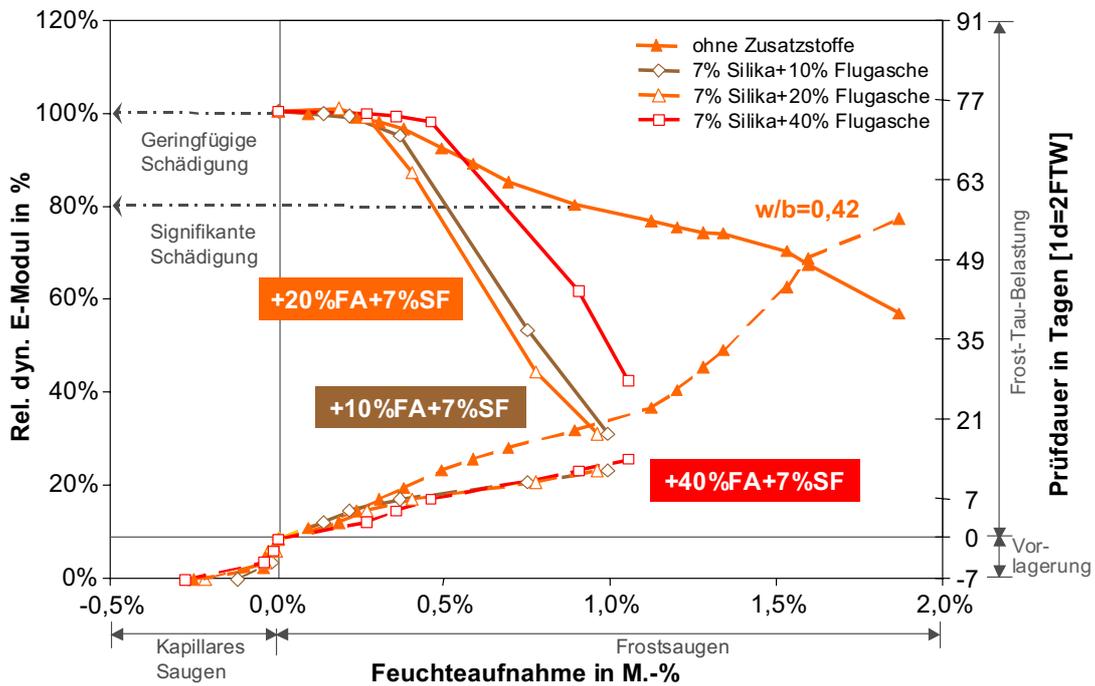


Abbildung 50: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchteaufnahme und Prüfdauer während des CIF-Tests mit  $w/b=0,42$  und 7% Silika bei variierendem Flugaschegehalt (10-40% mit  $k_{FA}=1,0$ ) im Vergleich zu einer Mischung ohne Zusatzstoffe (Serien FS042-10 – FS042-40, R042).

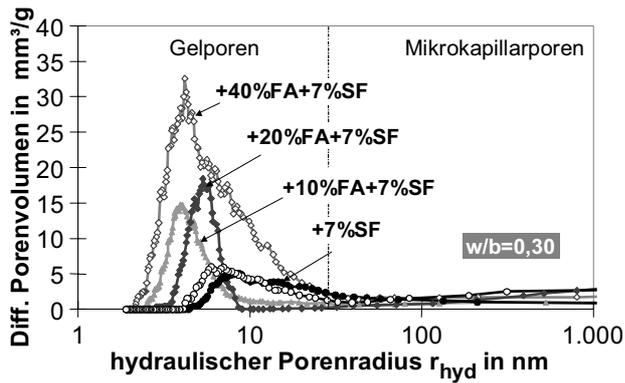


Abbildung 51: Differentielle Porenradienverteilung von Betonproben mit unterschiedlichen Silika- und Flugaschekonzentrationen mit  $w/b=0,30$ .

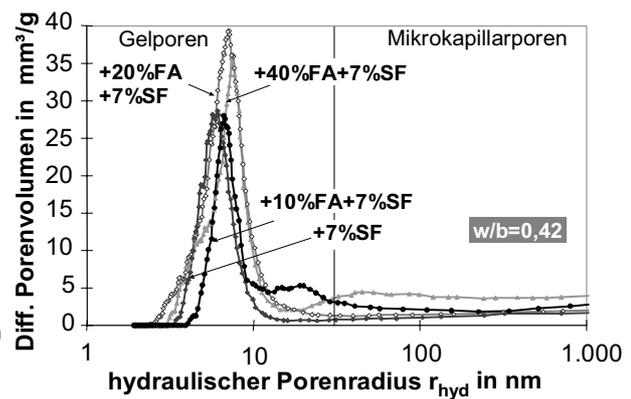


Abbildung 52: Differentielle Porenradienverteilung von Betonproben mit unterschiedlichen Silika- und Flugaschekonzentrationen mit  $w/b=0,42$ .

Bei höheren  $w/b$ -Werten scheint sich also der Einsatz von Flugasche im Vergleich zu Zement reduzierend auf den Frostwiderstand auszuwirken. Würde man einen  $k$ -Faktor von 0,4 mit einbeziehen, so befände sich der  $(w/z)_{eq}$  im Bereich zwischen 0,32 und 0,54 und variierte damit erheblich. Widersprüchlich dazu ist allerdings die nahezu identische Feuchteaufnahme dieser Betone, die bei ansonsten derart unterschiedlichen  $w/z$ -Werten anders ausfallen würde. Dennoch sollte eine 100%-ige Anrechnung von Flugasche durch die gewonnenen Ergebnisse durchaus in Frage gestellt werden.

Zur Untersuchung, inwieweit Flugasche Zement hinsichtlich des Frostwiderstandes gleichgesetzt werden darf, sind in Abbildung 53 exemplarisch einige Serien mit gleichem Bindemittelgehalt (Silika + Flugasche) unter Berücksichtigung eines **Anrechenfaktors** von 40%, Referenzmischungen ohne Zusatzstoff sowie Serien mit vollständiger Anrechnung gegenübergestellt.

Der Vergleich der Serien in Abbildung 53 weist darauf hin, dass bei geringerer Anrechnung der Flugasche, d.h. höherem Zementgehalt und damit dichterem Porenstruktur ( $\alpha_{28d}$  höher) die Sättigungsgeschwindigkeit reduziert wird. Sowohl die Feuchteaufnahme als auch der E-Modulverlauf der beiden Serien mit  $w/b = 0,35$  bzw.  $0,30$  und 7% Silika sowie 20% Flugasche (FS035-20, FS030-20 ( $w/z_{eq}=0,35$ )) sind zwar ähnlich, jedoch kommt es durch die geringere Saugrate der Serie mit  $w/z_{eq}=0,35$  zu einem späteren Unterschreiten des Schädigungskriteriums von 80%. Legt man z.B. ein Abnahmekriterium – die Anzahl an Frost-Tau-Wechseln bis  $RDM=80\%$  – von ca. 28 FTW zugrunde (s. Kapitel 4.2.1), würde bei vollständiger Anrechnung der Flugasche ein nicht ausreichender Frostwiderstand angenommen werden. Im Vergleich zu der Referenzmischung oder der Serie S035-7, die nur Silika enthält kann auch bei 40% Anrechnung der Flugasche von einem verschlechternden Einfluss der Flugasche auf den Frostwiderstand gesprochen werden, obwohl eine signifikante Schädigung erst nach 56 FTW eintritt, was einem ausreichenden Frostwiderstand in der Praxis entspricht. Dennoch relativ betrachtet, führt die Zugabe von Flugasche zu einer Erhöhung der Feuchteaufnahme und Effizienz der Mikroeislinsepumpe, da die

Füllerwirkung der Flugasche die hydraulische Reaktion des Zements oder puzzolani-  
sche Wirkung des Silikas nach 28 Tagen nicht ausgleichen kann.

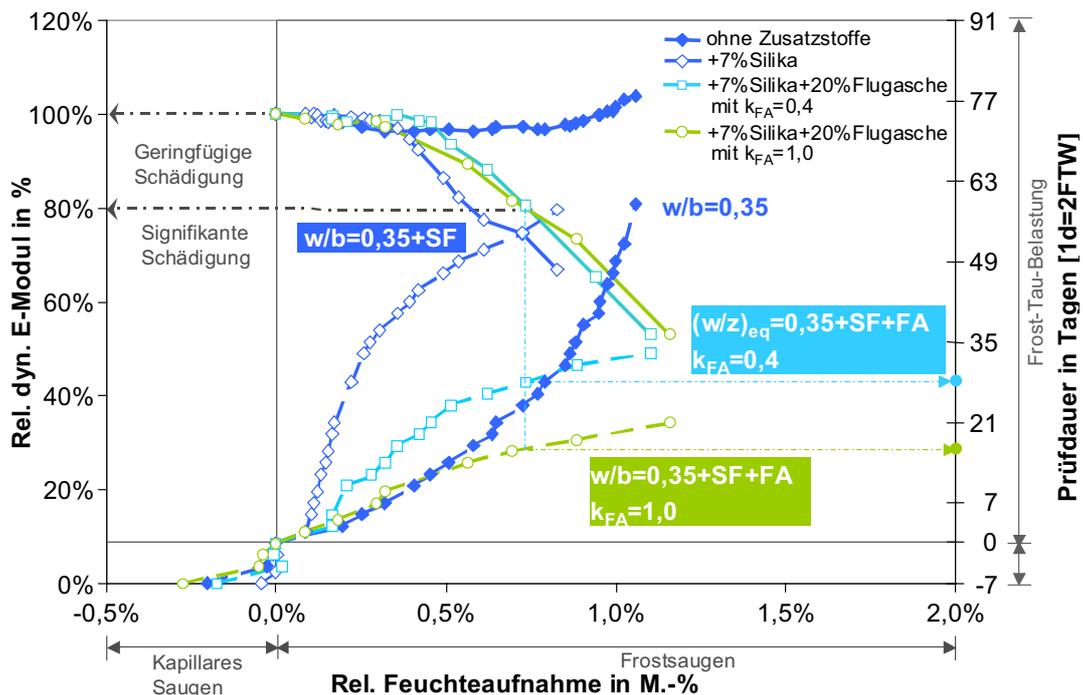


Abbildung 53: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchtaufnahme und Prüfdauer von Flugaschebetonen mit und ohne Flugasche bzw. Silika (R035) bei **unterschiedlicher Anrechnung** der Flugasche; (Serien S035-7, FS030-20 und FS035-20).

### 3.4.1.1.2 Strukturanalyse der zusatzstoffhaltigen Betone (Mikroskopie und E-SEM)

Bei der Strukturanalyse mittels Lichtmikroskopie sowie ESEM oder REM zeigten sich die Auswirkungen der Frost-Tau-Wechselbelastung auf das Gefüge der geprüften Serien. In den meisten Fällen konnte eine Schädigung innerhalb der Kontaktzone zum Zuschlagkorn beobachtet werden (s. Abbildung 54, Abbildung 55). Begünstigt durch die Kornform entstanden durch die Verwendung von Basaltsplitt die Risse vorwiegend an den Kornspitzen, da hier Spannungsspitzen auftreten, die den oben beschriebenen Rissverlauf begründen. Bei Verwendung von runden Körnern wie z.B. Kies konnten diese Beobachtungen hingegen nicht gemacht werden.

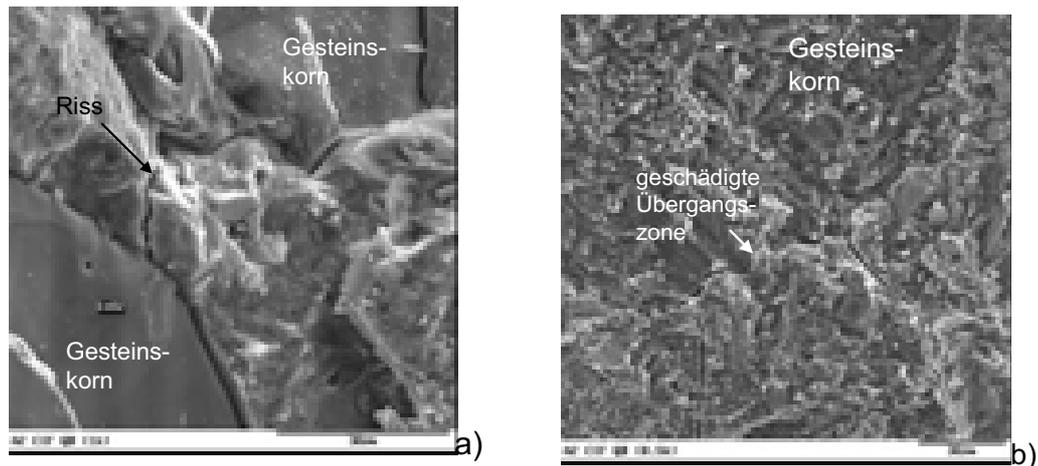


Abbildung 54: ESEM Aufnahme eines Betons mit  $w/b = 0,35 + 7\%SF$  nach 112 FTW im CIF-Test und  $RDM = 75\%$ . Aufnahme in Kooperation mit der Bauhaus-Universität Weimar. A) Quer verlaufender Riss von Übergangszone zu Übergangszone. 1000 fache Vergrößerung (links) und b) geschädigte Übergangszone mit netzartig verlaufenden Rissen in die Zementsteinmatrix hinein. 500 fache Vergrößerung (rechts).

Lagen bereits vor der Prüfung Risse innerhalb der Übergangszone bzw. eine porösere „*interfacial transition zone*“ vor, konnte nach der Befrostung in der Regel eine Aufweitung der Risse beobachtet werden. Darüber hinaus konnte eine je nach Schädigungsgrad zusammenhängende Rissstruktur, die von der Gesteinskörnung weg in die Matrix hinein verlief (s. Abbildung 55) festgestellt werden.



a) Serie S030-7 mit  $w/b=0,30+7\%$  Silika nach 112 FTW,  $RDM=100\%$ . Übergangszone intakt.

b) Serie S042-7 mit  $w/b=0,42+7\%$  Silika nach 38 FTW,  $RDM=32\%$ , Risse verlaufen durch die Matrix.

c) Serie R042 mit  $w/b=0,42$  nach 38 FTW,  $RDM>80\%$ . Kontaktzone porös.

Abbildung 55: Dünnschliffaufnahmen verschiedener Betone nach Beendigung der CIF-Prüfung a) Serie S030-7, b) Serie S042-7 und c) Serie R042. 160-fache Vergrößerung.

Die Unterschiede bezüglich des Schädigungsgrades der Serie S042-7 gegenüber der Referenzmischung ohne Silika spiegeln auch die Aufnahmen an epoxidharzgetränkten Proben unter UV-Lichtbestrahlung wieder. In Abbildung 56 sind Aufnahmen vor und nach Ende der CIF-Prüfung unter Einbeziehung des E-Modulverlaufs dargestellt. Während bei der Serie ohne Silika nach 38 FTW in erster Linie eine Schädigung der Kontaktzone eingetreten ist, liegt bei der Serie mit Silika zum gleichen Zeitpunkt eine bereits zusammenhängende Rissstruktur vor, was ebenfalls der geringe E-Modul ausdrückt. Die Risse laufen dabei entlang der Kontaktzone in die Matrix hinein und

wandern zum nächst gelegenen Korn hin. Auffällig ist, dass die Kornspitzen in allen Fällen Ausgangspunkt der Rissausbreitung zu sein scheinen.

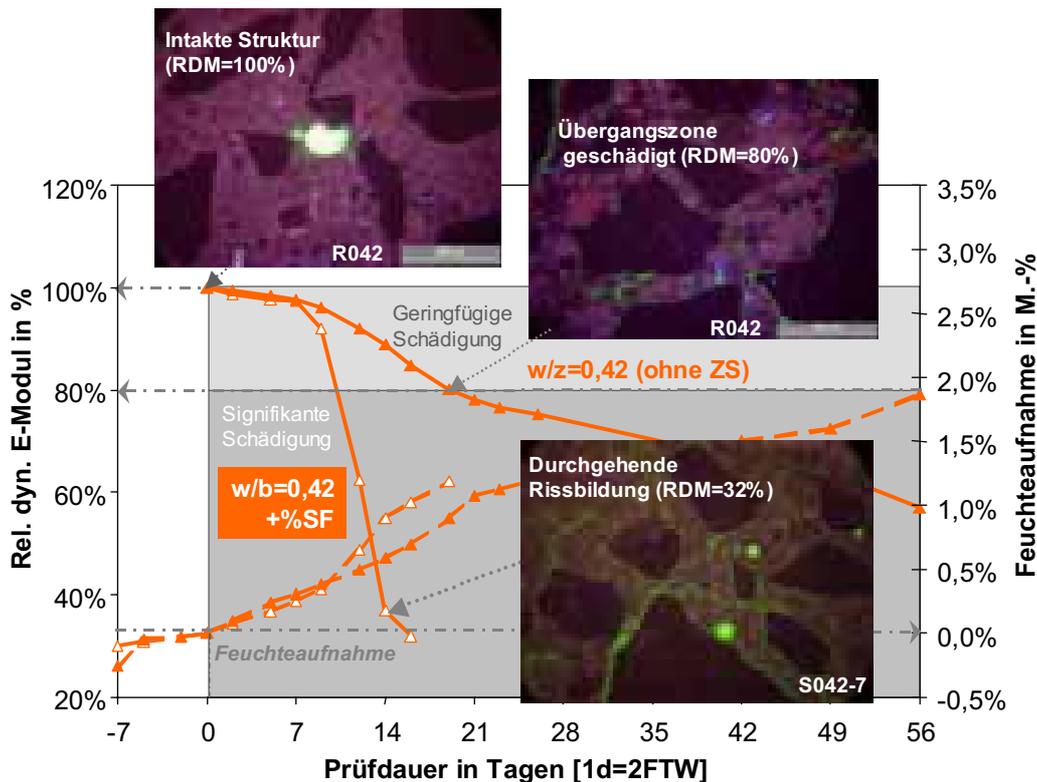


Abbildung 56: Lichtmikroskopie-Aufnahme unter UV-Bestrahlung von Betonen, die unter Vakuum mit Exoxidharz und Fluoreszenzmittel getränkten worden sind. Serie S 042-7 mit  $w/b = 0,42 +7\%SF$  im Vergleich zur Referenzmischung R042 mit Gegenüberstellung des Feuchte- und Schädigungsverlaufs aus der CIF-Prüfung.

Bei den Flugaschebetonen konnte neben einer ähnlichen Rissstruktur, wie sie die Serie mit  $w/b=0,42$  und Silika (S042-7) gezeigt hat, auch mittels REM/ ESEM nachgewiesen werden, dass ein großer Anteil unreaktierter Flugaschepartikel quasi inert verbleibt (s. Abbildung 57). In allen Fällen konnte zudem eine glatte Oberfläche der Partikel mit einem unzureichenden Verbund zur Zementsteinmatrix festgestellt werden. Da bei dem Versuchsprogramm der Reaktionsgrad der Flugasche nicht mitbestimmt wurde, kann lediglich anhand der Mikroskopieuntersuchungen angenommen werden, dass dieser zu Beginn der Befrostung recht gering war.

In Verbindung mit Silika konnte mittels ESEM bzw. REM zudem eine ausgeprägte Mikrorissbildung vor der Frostbelastung beobachtet werden. Somit lässt sich die geringere Frostbeständigkeit bei Prüfung von Flugaschebetonen im Alter von 28 Tagen dadurch erklären. Der Ersatz von Zement durch Flugasche führt durch die geringere puzzolanische Reaktion bzw. den geringeren Reaktionsgrad der Flugasche zu der beobachteten Zunahme der Saugrate im CIF-Test sowie einer höheren Porosität.

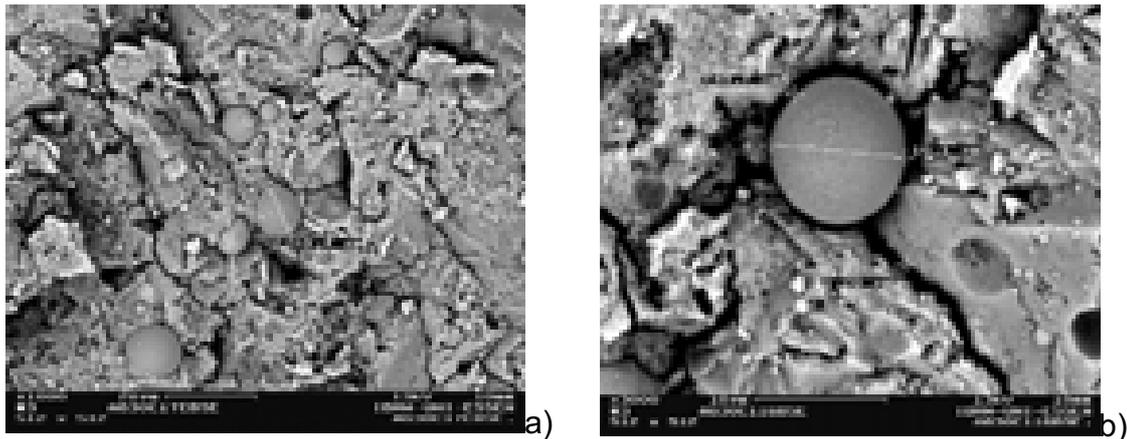


Abbildung 57: Betonprobe der Serie FS035-20 mit  $w/b=0,35$  und 20% Flugasche + 7% Silika nach 56 Tagen in der Klimakammer. Rissbildung innerhalb der Zementsteinstruktur sowie unreaktierte Flugaschekugeln sind nachweisbar. a) 1000-fache Vergrößerung und b) 3000-fache Vergrößerung.

Wie in Kapitel 3.4.2.1 später noch gezeigt werden wird und ebenfalls Untersuchungen anderer Autoren belegen [F5], kann in Abhängigkeit der äußeren Belastung (Frost, Feuchte oder Wärmeeinfluss) der Reaktionsgrad der Flugasche dennoch erhöht werden. Zudem können sich infolge der Änderung der Randbedingungen verstärkt Hydratationsprodukte auf den größeren unreaktierten Flugaschepartikeln bilden, so dass der Verbund der als Füller wirkenden Flugaschekörner verbessert wird. Abbildung 58 beinhaltet beispielhaft einige ESEM Aufnahmen nach der Befrostung mittels CIF-Test einer Probe mit  $w/b=0,30$  und 40% Flugasche sowie 7% Silikastaub (FS030-40), bei der sich durch die Feuchtezufuhr und das höhere Alter der Proben ein Hydratationssaum mit C-S-H- sowie Ettringit-Nadeln auf der Oberfläche der Flugaschekugeln gebildet hat (s. auch Abbildung 104).

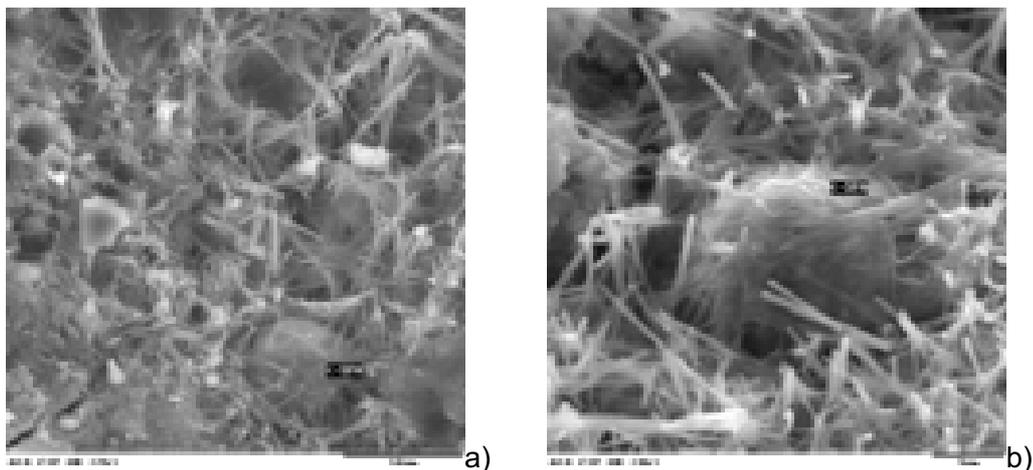


Abbildung 58: Betonprobe der Serie FS030-40 mit  $w/b=0,30$  und 40% Flugasche + 7% Silika nach 56 FTW im CIF-Test (RDM = 28%) Die Flugaschepartikel mit nachträglich gebildeten Hydratationsprodukten (C-S-H, Ettringit) and der Oberfläche unreaktierter Flugaschekugeln sind deutlich zu erkennen. (Aufnahme in Kooperation mit der Bauhaus-Universität Weimar) [C5].

### 3.4.1.1.3 Begleitende Untersuchungen an Zementsteinproben

Die zu beobachtenden Unterschiede im Frostverhalten lassen sich also in erster Linie mit der Veränderung der Porenstruktur und deren Auswirkung auf die Transporteigenschaften erklären. Um Einflüsse der Gesteinskörnung bei der Analyse der Porengrößenverteilung ausschließen zu können, wurden begleitende Untersuchungen an Zementsteinproben durchgeführt die 28 Tage unter Wasser lagerten. Anschließend wurde neben der Quecksilberdruckporosimetriemessung auch das Gefrierverhalten der Porenlösung mittels DSC und Dilatometer untersucht. Abbildung 60 enthält zunächst den Vergleich des Einflusses von Silikastaub und Flugasche bei w/b-Werten von 0,30 im Vergleich zu 0,42 auf die **Porengrößenverteilung**. Die Zusammensetzung der Proben entsprach denen der Betonmischungen, d.h. Zement wurde durch Silika bzw. Flugasche volumenmäßig 1:1 ersetzt (konstante Bindemittelmenge =  $500 \text{ kg/m}^3$  bzw.  $360 \text{ kg/m}^3$ ).

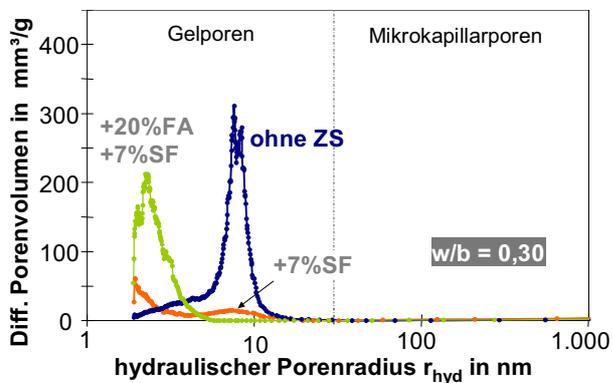


Abbildung 59: Porenradienverteilung von Zementsteinproben mit **w/b = 0,30** mit und ohne Zusatzstoffe. (y-Achse bis  $450 \text{ mm}^3/\text{g}$ !).

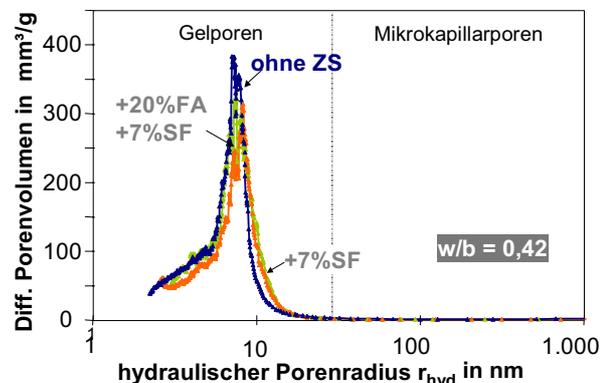


Abbildung 60: Porenradienverteilung von Zementsteinproben mit **w/b = 0,42** mit und ohne Zusatzstoffe. (y-Achse bis  $450 \text{ mm}^3/\text{g}$ !).

Die bei  $w/b = 0,30$  je nach Zusatzstoffzugabe zu erkennende eindeutige Verschiebung der Gelporen zu kleineren Porenradien bzw. Reduzierung der Gelporosität, kann bei w/b-Werten über 0,4 - also im Bereich der Normalbetone - nicht beobachtet werden. Hier unterscheidet sich die Porenradienverteilung zusatzstoffhaltiger Mischungen kaum von denen ohne Zusatzstoffe. Begründet werden kann dieser Sachverhalt damit, dass bei höheren w/b-Werten weniger Zement vorliegt als bei niedrigeren, welcher ab einem w/b-Wert von 0,4 vollständig hydratisieren kann. Hier gleichen sich die Wirkung der Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen durch Silika sowie Flugasche und die Verringerung des Zementgehaltes so aus, dass die Effekte gegenseitig aufgehoben werden [H5]. Damit wird die Porengrößenverteilung, wie sie bei Beton gemessen wurde, in erster Linie durch die Verbesserung der Übergangszone infolge Silikazugabe beeinflusst. Zusatzstoffe scheinen bei höheren w/b-Werten keine Verfeinerung der Zementsteinstruktur im Bereich der Mesogelporosität zu bewirken.

Diesen Effekt deuten auch die begleitenden **DSC-Messungen** der verschiedenen Zementsteinserien an. Bei Betrachtung der Gefrierpeaks im Bereich  $< -40^\circ\text{C}$ , in dem das restliche Gelporenwasser zu gefrieren beginnt, zeichnen sich bei niedrigeren

w/b-Werten Unterschiede hinsichtlich der Peaklage sowie Ausprägung bei Zugabe von Silika und Flugasche ab (s. Abbildung 61).

Bei einem  $w/b = 0,42$  kommt es hingegen bei nahezu der gleichen Temperatur zum Einsetzen der Eisbildung in den Gelporen und zwar unabhängig von der Zugabe an Zusatzstoffen. Ebenso zeichnet sich bei allen Proben unabhängig von der Zusammensetzung ein ähnlich ausgeprägter Taupeak ab. Bei der Serie mit  $w/b = 0,30$  in Verbindung mit Silika und Flugasche kommt es darüber hinaus zu einem früheren Einsetzen der Eisbildung, verbunden mit einem stärker ausgebildeten Peak, was auf höhere Mengen an Gelporenwasser hindeutet. Dies bestätigt sich auch während der Tauphase. Der ausgeprägtere Taupeak dieser Serie weist auf Wasserumverteilungen im Gefüge hin.

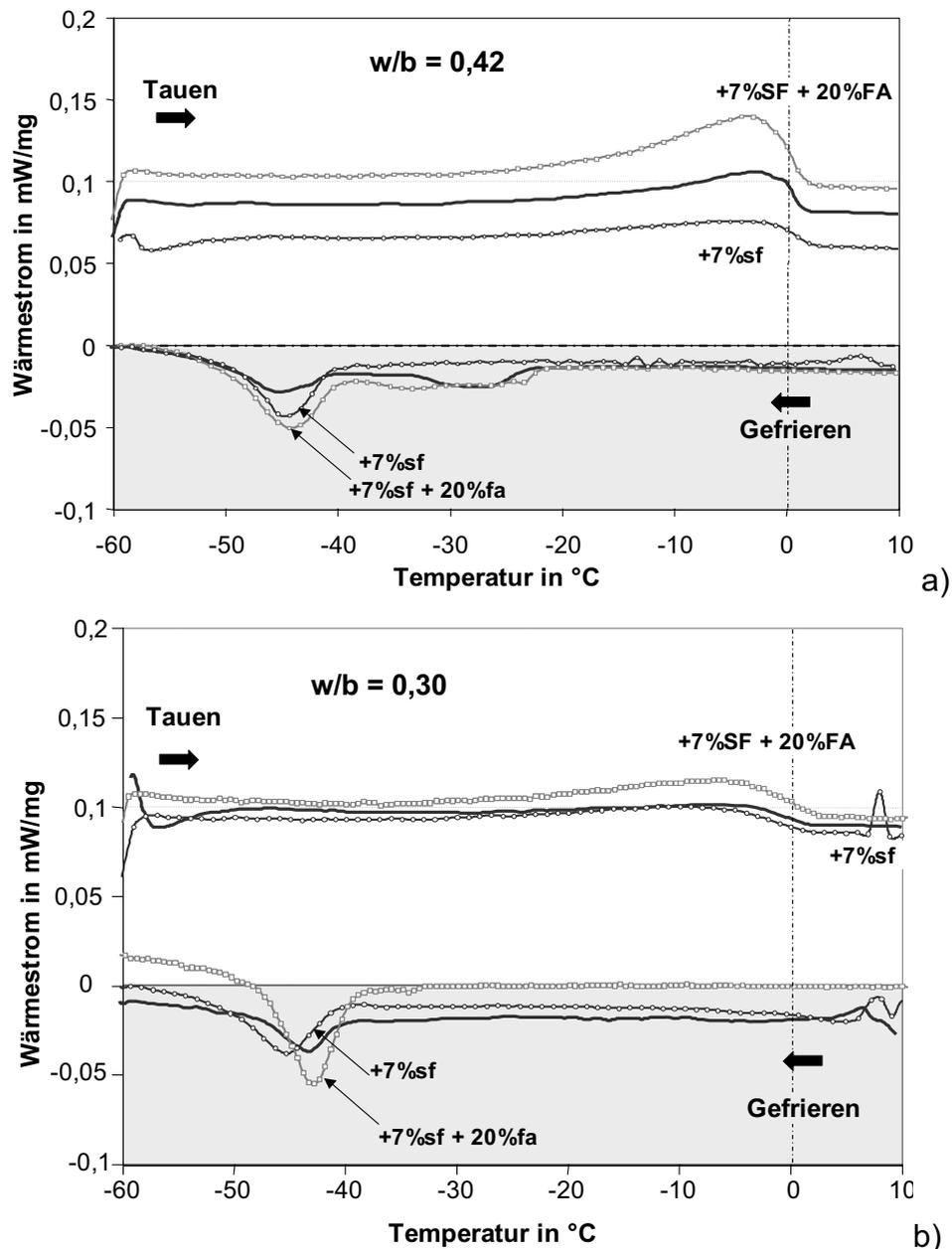


Abbildung 61: DSC Messungen an Zementsteinproben mit a)  $w/b=0,42$  und b)  $0,30$  mit und ohne Zugabe von Silika und Flugasche.

Dies belegen auch beispielhaft die Längenänderungsmessungen mittels **Dilatometern** derselben Proben (Abbildung 62). Grundsätzlich können in diesem w/b-Bereich nur noch sehr geringe Kontraktionen gemessen werden. Dennoch kann bei der Mischung mit Silika und Flugasche in Übereinstimmung mit den DSC-Messungen eine höhere Dehnung während des Gefrierens des Gelporenwassers festgestellt werden, was erneut auf eine gegenüber den anderen Mischungen höhere Gelporosität hindeutet.

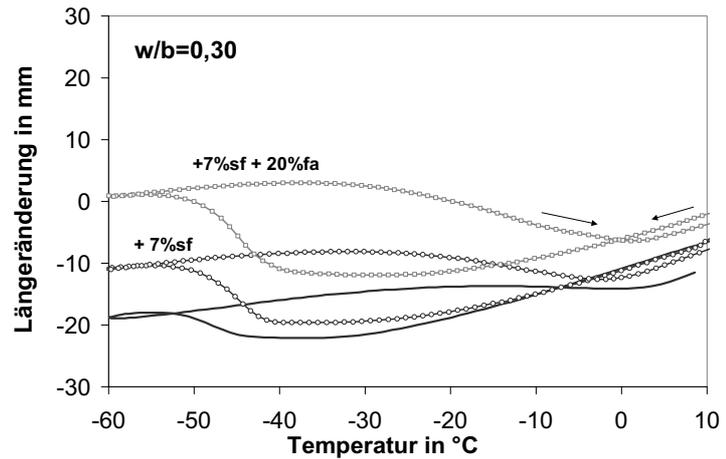


Abbildung 62: Beispiel Dilatometermessungen der Zementsteinproben mit w/b=0,3 mit und ohne Zugabe von Silika und Flugasche.

#### 3.4.1.1.4 Änderung der inneren Feuchte während der Hydratation (Selbstaustrocknung)

Die innere relative Feuchte und somit auch die gefrierbare Wassermenge hängt aber nicht nur von dem Anteil an Gelporen, die vorstrukturiertes Wasser enthalten ab, sondern auch von dem Grad der Selbstaustrocknung, die der Beton erfährt. Aus der

Literatur ist hinreichend bekannt, dass Betone mit niedrigen w/z-Wert insbesondere in Verbindung mit Silika ein erhöhtes Maß an chemischen und dementsprechend autogenem Schwinden aufweisen (s. Abbildung 63, sowie Kapitel 2.5.1.2). Dadurch überlagern sich verschiedene Phänomene, die bei der Interpretation und Analyse der Gründe für die Veränderungen der Transporteigenschaften hochfester Betone eine Rolle spielen.

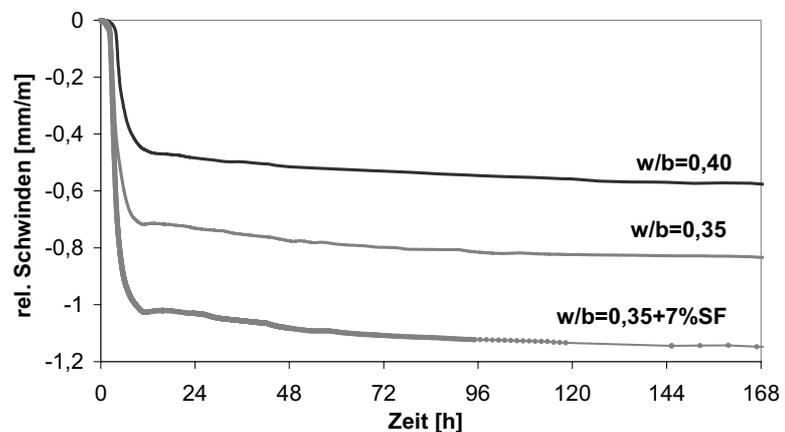


Abbildung 63: Beispiel Unterschied autogenes Schwinden bei Betonen mit w/b=0,42 und 0,35 ± Silika, ermittelt mittels Schwindrinne.

Zunächst sei nachfolgend die Abnahme des Feuchtegehaltes während der Hydratation einiger Mischungen mit und ohne Zusatzstoffen bei gleichem äquivalenten w/z-Wert gegenüber gestellt. Es wurde die Spannungsänderung im Inneren einer 15 cm Probe mittels Ringelektroden aufgenommen. Die Spannungsänderung wurde unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses während der ersten 24h ausgewertet und relativ ins Verhältnis gesetzt. Deutlich zu erkennen ist eine stärkere und schnell-

lere Austrocknung der Silika- und Flugaschebetone. Es kann eine um 45% stärkere Austrocknung der Betone mit Zusatzstoffen im Vergleich zu der Referenzmischung beobachtet werden. Ohne Silikazugabe stellt sich ein logarithmischer Verlauf ein, der nach ca. 9-10 Tagen einen konstanten Feuchtegehalt im Probekörper erreicht (s. Abbildung 64, Abbildung 65).

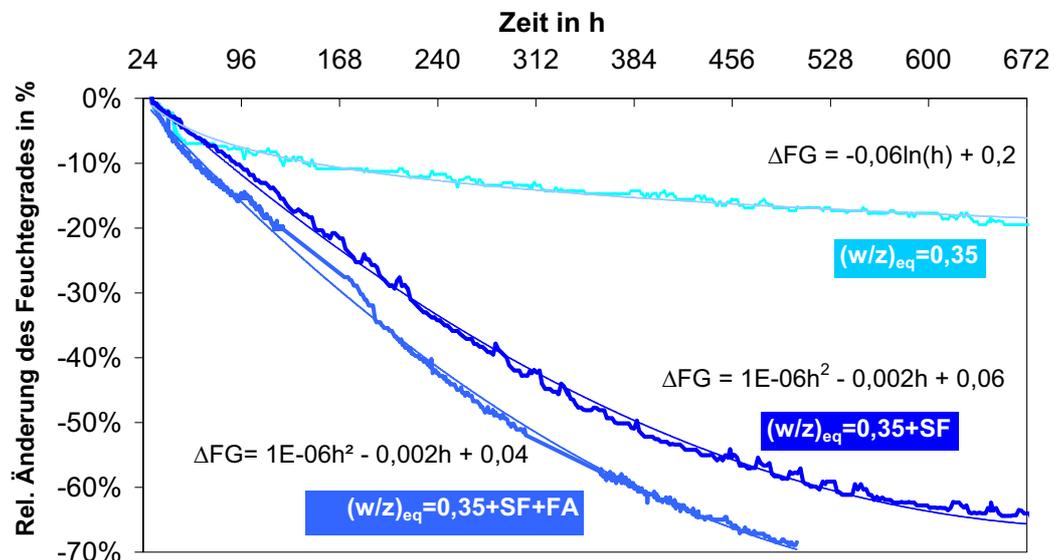


Abbildung 64: Abnahme der inneren Feuchte bei Betonen mit konstanten  $w/z_{eq} = 0,35$  mit und ohne Silikastaub bzw. Flugasche, gemessen mittels Ringelektrode im Kern einer Betonprobe.

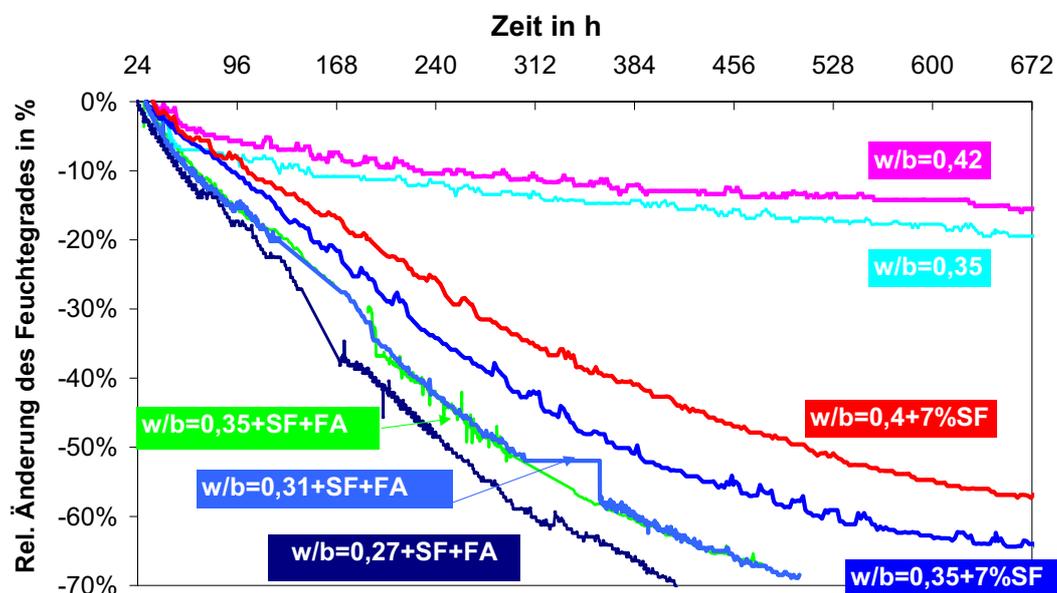


Abbildung 65: Abnahme der inneren Feuchte bei Betonen mit  $w/b$ -Werten von 0,35 und 0,42 mit und ohne Silikastaub bzw. Flugasche, gemessen mittels Ringelektrode im Kern einer Betonprobe.

Mit Reduzierung des  $w/b$ -Wertes bei gleichzeitiger Verwendung von Zusatzstoffen, insbesondere Silika wird also ein höherer Austrocknungsgrad erreicht, als bei den Referenzbetonen, die ohne Zusatzstoffe hergestellt wurden (s. Abbildung 66). Diese

erhöhte und frühzeitig beginnende Austrocknung hat wie in Kapitel 2.3.4 erläutert, zur Folge, dass die Hydratation verlangsamt und u. U. frühzeitig unter Bildung von luftgefülltem Porenraum gestoppt wird. Gleichzeitig wird das Porensystem durch Silika extrem verdichtet. Wasser kann von außen die innere Selbsttrocknung auch im Falle einer Wasserlagerung nicht kompensieren, da es i.d.R. nicht bis ins Innere nachgesaugt werden kann.

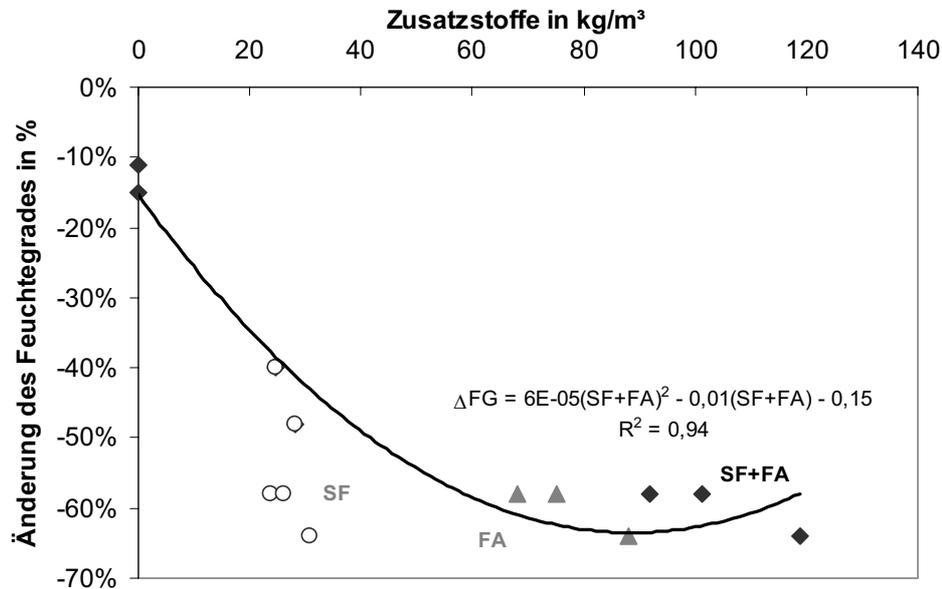


Abbildung 66: Vergleich der Abnahme der inneren Feuchte in Abhängigkeit der Zusatzstoffzugabe nach 360 Stunden bzw. 15 Tagen, gemessen mittels Ringelektrode.

Die Ergebnisse zeigen, dass zusatzstoffhaltige Betone weniger gefrierbares Wasser enthalten und zudem einen höheren Anteil an Schrumpfporen als Betone ohne Zusatzstoffe bilden, wobei dies mit sinkendem w/b-Wert zunimmt. Dieser Porenraum sowie die Reduzierung der inneren Feuchte sollten einen positiven Einfluss auf den Frostwiderstand haben. Dem entgegen könnte allerdings die Bildung von Schwindrissen wirken.

Es lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass Zusatzstoffe für die Porenradienverteilung bzw. die Gelporosität und damit für das Feuchteaufnahmeverhalten besonders bei Hochleistungsbetonen mit w/z-Werten  $<0,40$  eine entscheidende Rolle spielen, während die Einflüsse bei Normalbetonen eher gering sind. Gemeinsam ist allen Betonen, bei denen eine innere Schädigung eintritt, dass der Grad der kritischen Sättigung unabhängig von dem Luftporengehalt und der Variation der Zusatzstoffe der einzelnen Mischungen ist. Das Frostverhalten der verschiedenen Serien unterscheidet sich hinsichtlich der Sättigungsgeschwindigkeit und damit des Zeitpunktes des Schadenseintritts.

Anhand der in diesem Kapitel gewonnenen Ergebnisse lässt sich die bereits in Abbildung 31 vorgestellte Zusammenfassung des Vergleichs des Frostverhaltens zwischen Normal- und Hochleistungsbeton wie folgt modifizieren.

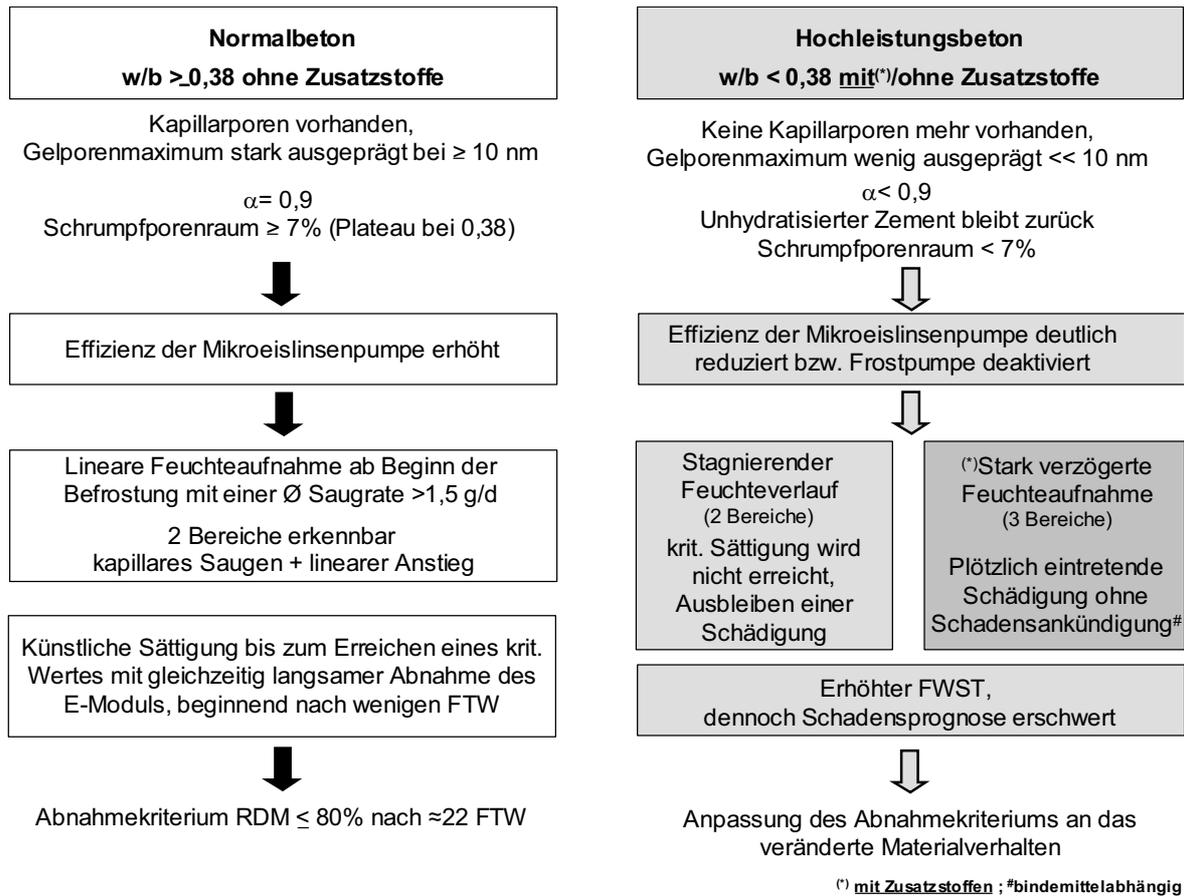


Abbildung 67: Zusammenfassung der Unterschiede bezüglich Porenstruktur und Frostwiderstand zwischen Normal- und Hochleistungsbeton mit Verwendung von Zusatzstoffen. Das Abnahmekriterium von 22 FTW für Normalbeton richtet sich nach dem entsprechenden Anwendungsfall (s. S. 67) und basiert auf Erfahrungswerten (s. auch Kriterium in [15]).

### 3.4.1.2 Verwendung verschiedener Zementzusammensetzungen

Die chemische Zusammensetzung des Zementes übt einen sehr großen Einfluss auf die Hydratation, die Porenstruktur sowie letztendlich den Frostwiderstand sowohl von Hochleistungs- als auch Normalbeton aus. Schon geringe Variationen der Klinkerphasenanteile können gravierende Änderungen bezüglich der Porenstruktur nach sich ziehen. Höhere  $C_3A$  Gehalte oder Blaine Werte beispielsweise beschleunigen die Hydratation und führen somit zu einem höheren Hydratationsgrad nach 28 Tagen. Dies hat wiederum zur Folge, dass die Adsorption des Fließmittels beeinflusst wird. Steht z.B. nicht genügend Sulfat für die Zementreaktion unmittelbar nach dem Mischen zur Verfügung, wird das Fließmittel von den  $C_3A$ -Phasen adsorbiert, wodurch dessen eigentlich Aufgabe nicht mehr erfüllt werden kann. Es kann zu Unverträglichkeitserscheinungen zwischen dem Zement und dem verwendeten Fließmittel kommen, was letzten Endes sowohl die Verteilung der Zusatzstoffe beeinflusst als auch Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit hat. Demnach müssen bei Variationen der Zementzusammensetzung die in Abhängigkeit des w/z-Wertes getroffenen Schlussfolgerungen hinsichtlich des Einflusses von Zusatzstoffen auf das Frostverhalten häufig modifiziert werden. Bei Verwendung von Hüttensandzementen, die

aber bei Hochleistungsbeton bisher nicht sehr häufig Anwendung finden, kommen weitere Einflussfaktoren hinzu.

Die im Rahmen dieser Untersuchungen eingebundenen Portlandzemente unterschieden sich zunächst hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, des Herkunftslandes, aber auch geringfügig bezüglich der Festigkeitsklasse (42,5, 52,5). Dennoch sind die drei verwendeten Zemente durchaus vergleichbar und werden in den jeweiligen Regionen üblicherweise für Hochleistungsbeton eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle A-2 aufgeführt. Vorab wurden Vorversuche zur Verträglichkeitsprüfung des verwendeten Referenzfließmittels durchgeführt, sowie zur Festlegung der erforderlichen Dosierung. Bereits bei der Herstellung der Betonserien zeigten sich Unterschiede bezüglich des Erreichens einer einheitlichen Konsistenz. Das Fließmittel musste unterschiedlich hoch dosiert werden, was wahrscheinlich an dem höheren  $C_3A$ -Gehalt des Zementes A lag, wodurch sowohl das Ausbreitmaß als auch das weitere Ansteifverhalten beeinflusst wurde. Tabelle A-4 im Anhang enthält die Frisch- und Festbetondaten der hergestellten Serien.

Abbildung 69 zeigt zunächst das Schadensverhalten der Mischungen mit Silika und/oder Flugaschezugabe im Rahmen des CIF-Testes. Die Änderungen des **Frostwiderstandes** aufgrund der unterschiedlichen Zementwahl sind deutlich erkennbar. Insbesondere der Verlauf der Wasseraufnahme unterscheidet sich bei den Mischungen je nach Zement erheblich, so dass es wiederholt zu Variationen hinsichtlich des Versagenszeitpunktes kommt. Bis auf die Serie mit Zement A und alleiniger Zugabe von Silika (S030-7A), nehmen alle Mischungen nach Überwindung eines „Transportwiderstandes“ entsprechend hohe Mengen an Feuchtigkeit auf, so dass eine kritische Sättigung nach unterschiedlicher Anzahl an FTW eintritt. Die Dauer dieser verzögerten Anfangsphase, während der die Probekörper nur sehr wenig Wasser aufnehmen, wird durch die Zugabe von Flugasche bzw. Ersatz von Zement durch Flugasche verkürzt. Die Unterschiede innerhalb des Frostwiderstandes liegen z.B. bei den Flugaschemischungen zwischen 32 (Zement B) und 76 (Zement A) Frost-Tau-Wechseln, bis zu denen eine signifikante Schädigung von 80% erreicht ist. Unter Berücksichtigung, dass Flugaschebetone weitaus mehr Streuungen unterworfen sind, sollte die Mischung mit Zement B modifiziert werden, da sie in der Praxis eine unzureichende Frostbeständigkeit aufweisen könnte.

Bemerkenswert ist bei den Mischungen mit  $w/b=0,30$  und 7% Silikazugabe, dass es in Verbindung mit dem Zement B und C trotz des niedrigen  $w/b$ -Wertes zu einer beschleunigten Wasseraufnahme und damit inneren Schädigung kommt. Es wird deutlich, dass auch bei Verwendung entsprechend niedriger  $w/b$ -Werte eine Schädigung nicht ausgeschlossen werden kann und eine Beurteilung des Frostwiderstandes alleinig über das Designkonzept nicht sicher möglich ist.

Aus Abbildung 69 geht darüber hinaus hervor, dass die kritische Sättigung in Abhängigkeit der verschiedenen Zemente variiert, was bei den bisher vorgestellten Ergebnissen nicht der Fall gewesen ist. Die Verwendung verschiedener Zementzusammensetzungen hat scheinbar nicht nur zu einer Veränderung der Gelporosität in diesem  $w/b$ -Bereich geführt, was die gefrierbare Wassermenge und Effizienz der

Mikroislinsenpumpe beeinflusst, sondern auch zu Unterschieden hinsichtlich der Gesamtporosität einschließlich des Kapillar- sowie Schrumpfporenvolumens beigetragen.

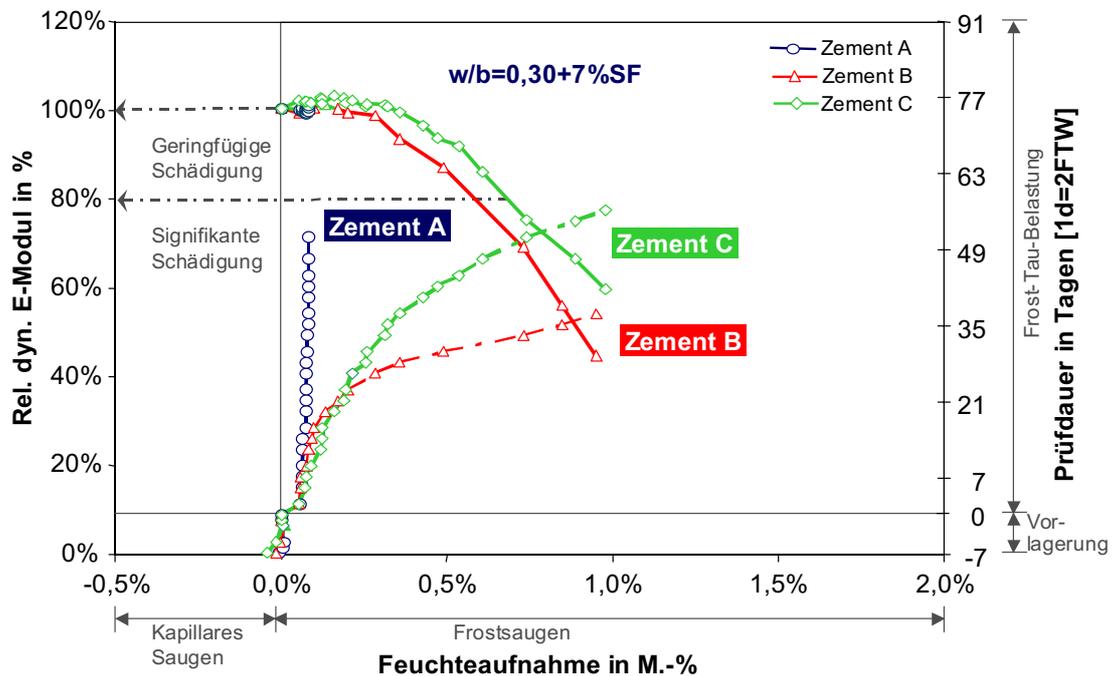


Abbildung 68: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchtaufnahme und Testdauer der Betone mit  $w/b$ -Wert=0,3 und Zugabe von 7% Silikastaub (Serien S030-7A - S030-7C) bei Verwendung der Zemente A-C verschiedener Hersteller (Serien FS030-20A - FS030-20C).

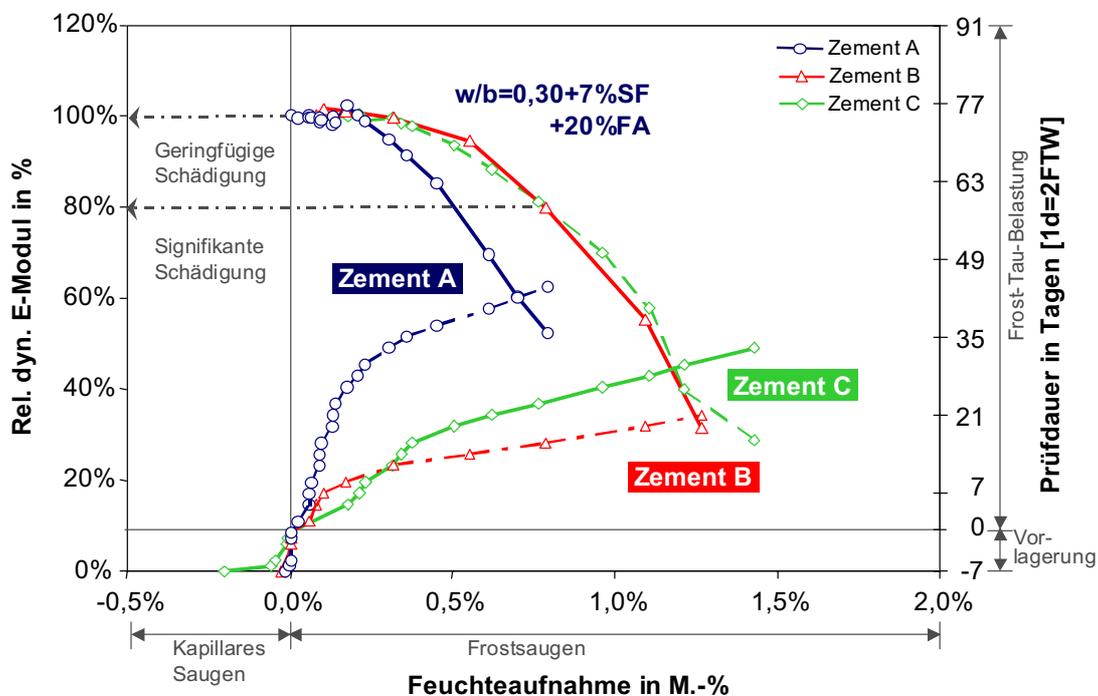


Abbildung 69: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchtaufnahme und Testdauer der Betone mit  $w/b$ -Wert=0,3 und Zugabe von 7% Silika sowie 20% Flugasche bei Verwendung der Zemente A-C verschiedener Hersteller (Serien FS030-20A - FS030-20C).

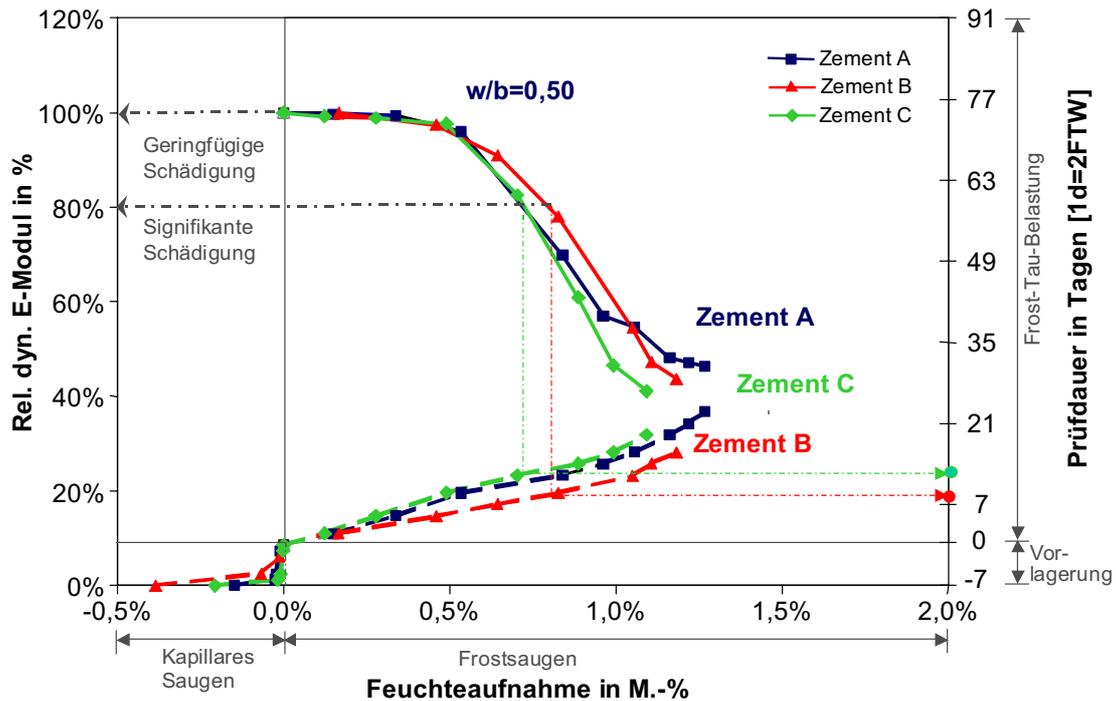


Abbildung 70: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchtaufnahme und Testdauer der Referenzbetone mit  $w/b$ -Wert = 0,5 bei Verwendung der Zemente A-C (R050-A, R050-B, R050-C). Bei den Serien wurde zusätzlich Fließmittel verwendet. Bis auf die Serie B wird das derzeitige Abnahmekriterium von 22FTW für Normalbeton eingehalten.

Abbildung 70 beinhaltet die Ergebnisse der Referenzmischung mit  $w/b=0,50$ , wobei in diesem Falle eine leicht veränderte Zusammensetzung gewählt wurde, verglichen mit den vorherigen Referenzbetonen. Es wird deutlich, dass sich wiederholt der Einfluss der Zementzusammensetzung im Bereich der Normalbetone nicht annähernd so gravierend bemerkbar macht, wie es bei Hochleistungsbeton der Fall ist.

Dass die chemische Zementzusammensetzung den Anteil gefrierbaren Wassers beeinflusst, belegen ebenfalls die Ergebnisse der **kontinuierlichen Ultraschalllaufzeitmessung**. Während bei der Mischung mit Zement A und alleiniger Zugaben von Silika keine messbare Eisbildung während der gesamten Prüfdauer eintritt, zeigen sich bei den anderen Betonserien Sprünge im US-Signal, die darauf schließen lassen, dass sich größere Mengen an Eis bilden und zu einer kontinuierlichen Sättigung des Probekörpers führen. Mit steigender Wasseraufnahme durch die Mikrorissbildung wächst die Eismenge im Gefüge an (s. Abbildung 71).

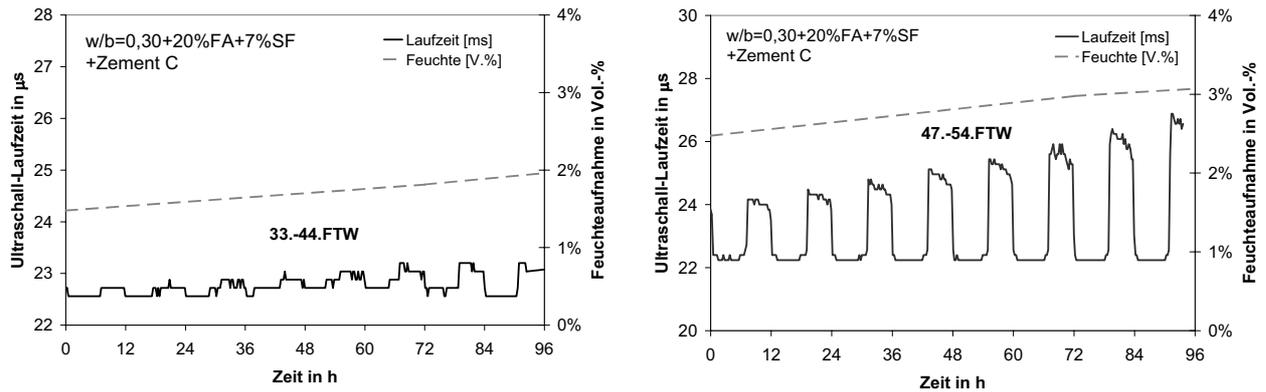


Abbildung 71: Kontinuierliche Ultraschall-Laufzeitmessung der Serie mit  $w/b=0,30 + 20\%FA+7\%SF$  und Verwendung des Zement C während des 33.-44. FTW sowie des 47.-54.FTW. Korrelation zur Feuchteaufnahme, dargestellt in Vol.-%.

Die Unterschiede der gefrierenden Wassermenge zwischen Zement A und C gehen beispielhaft aus Abbildung 72 hervor. Es wurde die **Eismenge** aus der Ultraschalllaufzeitänderung während des Gefrierens berechnet und der volumenbezogenen Feuchteaufnahme, die über die Gewichtsänderung bestimmt wurde, sowie dem E-Modulverlauf gegenübergestellt. Dass die berechnete Eismenge wesentlich geringer ausfällt als die Feuchteaufnahme in Vol.-% ist darauf zurückzuführen, dass nur etwa 1/3 des Porenwassers bis  $-20^{\circ}C$  gefriert und erst ab einer gewissen Eismenge und damit eintretenden Schädigung größere Verkürzungen der US-Laufzeit gemessen werden können. Die Eismenge wurde darüber hinaus stark vereinfacht unter folgenden Annahmen berechnet:

Mit

$$x_1 = \frac{\Delta US_{\text{Gefrieren}}}{\frac{1}{v_{\text{Eis}}} - \frac{1}{v_{\text{Wasser}}}}$$

$$x_2 = \frac{x_1 \cdot l}{b}$$

$$x_3 = \frac{x_1 \cdot h}{b}$$

ergibt sich der Anteil des Eisvolumens  $V_E$  zu:

$$V_E = \frac{x_1 \cdot x_2 \cdot x_3}{b \cdot h \cdot l} \text{ in Vol.-%}$$

wobei:  $l, h, b$  = Abmessungen des Probenkörpers in s

$v_{\text{Eis}}$  = Ultraschallgeschwindigkeit in Eis (=3200 m/s)

$v_{\text{Wasser}}$  = Ultraschallgeschwindigkeit in Wasser (=1480 m/s)

$\Delta US_{\text{Gefrieren}}$  = Differenz der Ultraschalllaufzeit während des Gefrierens in s

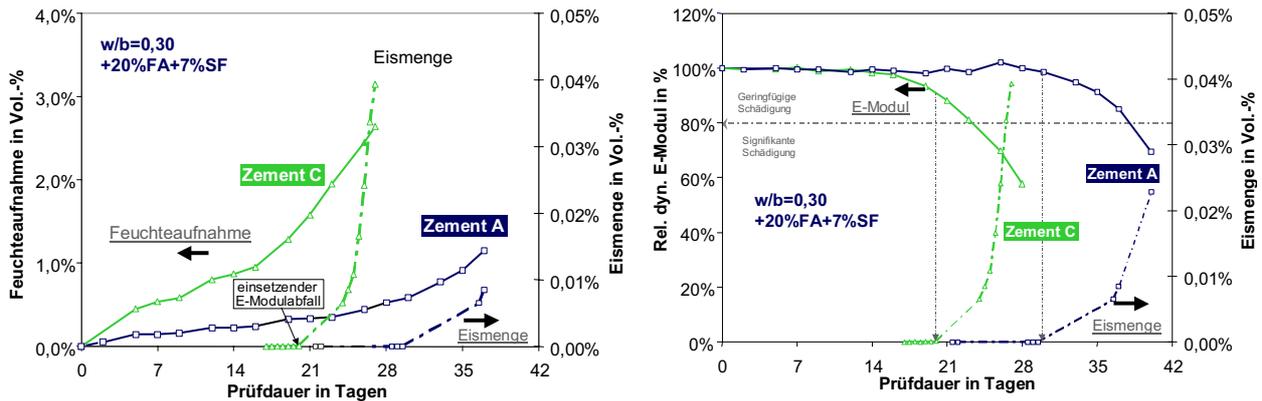


Abbildung 72: Korrelation anwachsende Eismenge und Feuchtaufnahme in Vol.-% (links) und E-Modulverlauf (rechts) der Serien mit  $w/b=0,30 + 20\%FA+7\%SF$  mit Vergleich zwischen Zement A und C.

Auch unter Berücksichtigung etwaiger Messrisiken lässt sich dennoch ableiten, dass die unterschiedliche Feuchtaufnahme der Betone mit variierendem Zementtyp d.h. deren Steigung sowie Betrag aus Unterschieden innerhalb der gefrierbaren Wassermenge resultieren. Es ergibt sich trotz der vereinfachten Berechnung der Eismenge eine gute Korrelation zu den CIF-Ergebnissen, so dass hier quantitative Aussagen durchaus möglich sind. Bei der Serie mit Zement C vergrößert sich die Eismenge schneller als bei der Serie A. Feuchtaufnahme und E-Modulabfall sind ebenfalls stärker ausgeprägt. Auch wenn grundsätzlich die entstehenden Eismengen verglichen mit Normalbeton gering sind, wirkt sich hierbei die dichte Matrix negativ aus, was bei der Mischung mit Zement C durch die höhere Eismenge gravierendere Folgen für den Schadensverlauf hat.

Die **Porengrößenverteilung** weist auf eine dichtere Gelporosität der Serien mit Zement A hin. Dennoch verfügen alle Serien mit alleiniger Silikazugabe über eine sehr feine Porenstruktur. In Verbindung mit Flugasche verändert sich die Mesogelporosität, wobei die Serie mit  $w/b=0,30$  und Flugasche bzw. Silika in Verbindung mit dem Zement C (FS030-20C) eine Ausnahme darstellt. Hier könnte der geringere Hydratationsgrad dieser Serie (s. Abbildung 76) zu einer weniger verdichtenden Wirkung des Silikastaubes geführt haben, da zum Zeitpunkt der Prüfung weniger Portlandit für die puzzolanische Reaktion zur Verfügung stand. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus der kontinuierlichen Ultraschallmessung.

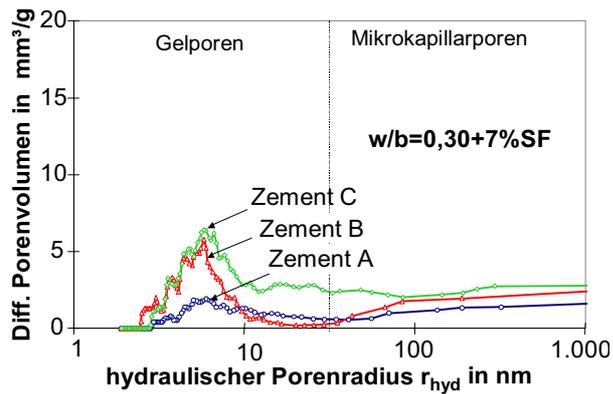


Abbildung 73: Porenradienverteilung der Serie mit  $w/b = 0,30$  und 7% Silika unter Verwendung der Zemente A-C. (Achsenkalibrierung bis  $20 \text{ mm}^3/\text{g}$ !).

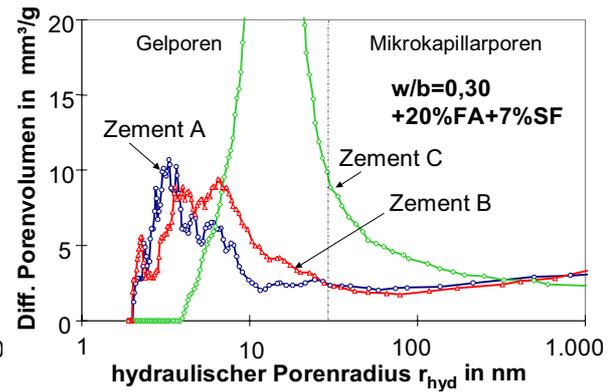


Abbildung 74: Porenradienverteilung der Serie mit  $w/b = 0,30$  und 7% Silika sowie 20% Flugasche unter Verwendung der Zemente A-C. (Achsenkalibrierung bis  $20 \text{ mm}^3/\text{g}$ !).

Um Ansatzpunkte zum Hydratationsverlauf zu erhalten, sei die **Druckfestigkeitsentwicklung** der verschiedenen Serien mit Zusatzstoffen dargestellt (s. Abbildung 75). Dabei weist die Serie mit Zement A, die auch im CIF-Test am besten abgeschnitten hat, bis zum 90. Tag den größten Festigkeitszuwachs auf. Trotz der geringfügig niedrigeren  $f_{c,28d}$  Druckfestigkeit, was auf die geringere Zementfestigkeitsklasse zurückzuführen ist, ergeben sich nach 90 Tagen sogar höhere Endfestigkeiten. Bei den Mischungen mit Flugasche ist der Zuwachs höher als bei den Mischungen mit alleiniger Silikaverwendung. Dies spricht für einen verspätet einsetzenden puzzolanischen Reaktionsanteil der Flugasche, der allerdings bei der Serie mit Zement B ausbleibt. Die Ergebnisse weisen auf einen deutlich verlangsamten Hydratationsverlauf der Serien mit Zement B hin.

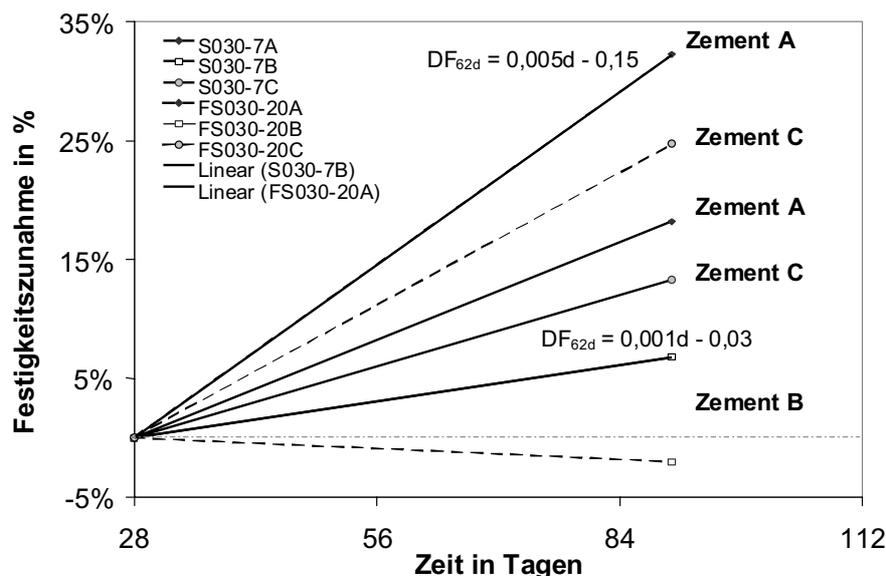


Abbildung 75: Druckfestigkeitszunahme/-abnahme der Serien mit Silika und Flugasche nach 90 Tagen – Zemente A-C. Der Negativanteil der Serie S030-20B ist auf die Prüfstreuung zurückzuführen.

Die vergleichend an Zementsteinproben über den Glühverlust durchgeführte Bestimmung des Hydratationsgrades nach [S42] führte zu sehr geringen Unterschieden zwischen den drei Zementen und macht eine Differenzierung schwierig (s. Abbildung 76). Es kann lediglich geschlossen werden, dass bei dem Zement A durch den höheren  $C_3A$  sowie  $C_3S$  (68,7%) Anteil eine schnellere Anfangshydratation stattgefunden hat, so dass nach 7 Tagen ein höherer Hydrati-

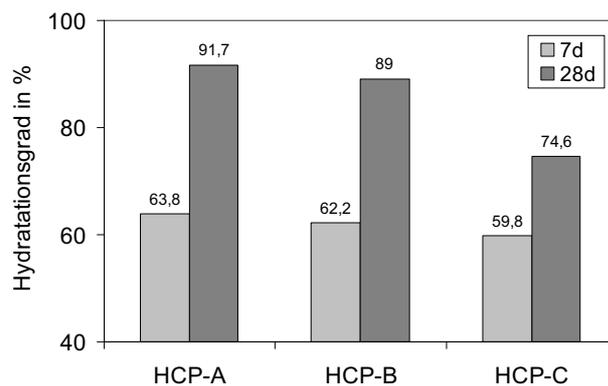


Abbildung 76: Hydratationsgrade der Zementsteinserien mit Silikastaub und verschiedenen Zementen.

onsgrad erreicht wird. Die geringfügig unterschiedliche Mahlfineinheit der Zemente, die bei dem Zement B am geringsten ist, führte darüber hinaus scheinbar zu einer weiteren Reaktionsbeeinflussung. Bei der Mischung mit Zement A, die nach 42 Tagen den höchsten Hydratationsgrad der drei Mischungen erreicht, kann aufgrund größerer Mengen Calciumhydroxids auf eine fortgeschrittene Umwandlung von Silika zu zusätzlichen C-S-H-Phasen geschlossen werden. Die Werte für Zement B und C decken sich allerdings nicht mit der Druckfestigkeitsentwicklung der vergleichbaren Betonserien. Somit können die Ergebnisse scheinbar nicht von Zementstein auf Beton übertragen werden. Zudem weist diese Berechnungsmethode über den Glühverlust gerade für Bindemittelgemische gewisse Risiken auf.

Die Beobachtungen aus der CIF-Prüfung können somit nicht eindeutig auf einen geringen Hydratationsgrad zurückgeführt werden. Bei den Serien scheint neben einer erhöhten Gelporosität der Mischungen B und C eine veränderte Gesamtporosität einschließlich der Schrumpfporenbildung verantwortlich für den geringen Frostwiderstand im Vergleich zu den A-Mischungen zu sein. Dies wird anhand der Saugrate sowie den unterschiedlichen kritischen Sättigungsgraden deutlich.

Es kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass die Klinkerphasenanteile ( $C_3A$ ,  $C_3S$  –Gehalt) sowie die Mahlfineinheit den Hydratationsverlauf und damit den Frostwiderstand zusatzstoffhaltiger Betone beeinflussen. Bezüglich der Begründung dieser Einflüsse lassen sich in der Literatur ebenfalls kontroverse Aussagen finden. Höhere  $C_3A$  sowie  $C_3S$ -Gehalte können den FWST positiv beeinflussen. Auch STARK und STÜRMER fanden bei ihren Untersuchungen mit abnehmendem w/z-Wert (0,5 → 0,4) eine deutliche Verbesserung des Frostwiderstand bei Zementen mit höherem  $C_3A$ -Gehalt. Es gibt allerdings auch gegenteilige Untersuchungsergebnisse, die einen verschlechternden Effekt der  $C_3A$ -Hydrate auf den Frostwiderstand belegen sollen [J1]. Entscheidend ist jedoch bei den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen, dass bei höheren w/z-Werten (w/z=0,5) der Einfluss geringer Veränderungen hinsichtlich der Zementzusammensetzung vernachlässigt werden kann, während bei niedrigen w/z-Werten das Schadensverhalten in Abhängigkeit der Zement-

zusammensetzung u. U. erheblich variiert. Gründe dafür können zum einen unterschiedliche Mengen unhydratisierten Zements (Anteil an C-S-H-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion), zum anderen aber auch der Gehalt an Monosulfat und Ettringit sowie C-A-H-Phasen zu Beginn der Befrostung sein. Auch der Grad der Selbstaustrocknung wird hier eine Rolle spielen. Weitere Messungen hinsichtlich des autogenen Schwindens sind notwendig.

Da trotz geringer w/b-Werte eine Schädigung unter Frost-Tau-Belastung nicht ausgeschlossen werden kann, ist eine Beurteilung allein über das Designkonzept bei Hochleistungsbetonen nicht möglich. So sind auch Empfehlungen bezüglich des Einsatzes von Flugasche anhand der Mischungszusammensetzung überaus schwierig, da die Verwendung eines anderen Zementes zu gravierenden Veränderungen der Dauerhaftigkeit führen können.

### 3.4.1.2.1 Verwendung von Hüttensandzement

Abschließend sei an dieser Stelle der Vergleich zu einem Hüttensandzement aufgeführt. In Abbildung 77 sind die CIF-Ergebnisse eines CEM III/A 42,5 im Vergleich zu dem Referenzzement CEM I 42,5R einer Mischung mit w/b=0,30 sowie 0,42 und 7% Silika dargestellt. Die chemische Zusammensetzung der Zemente kann der Tabelle A-2 (s. Anhang) entnommen werden. Die charakteristischen Daten der Serien enthält Tabelle A-5.

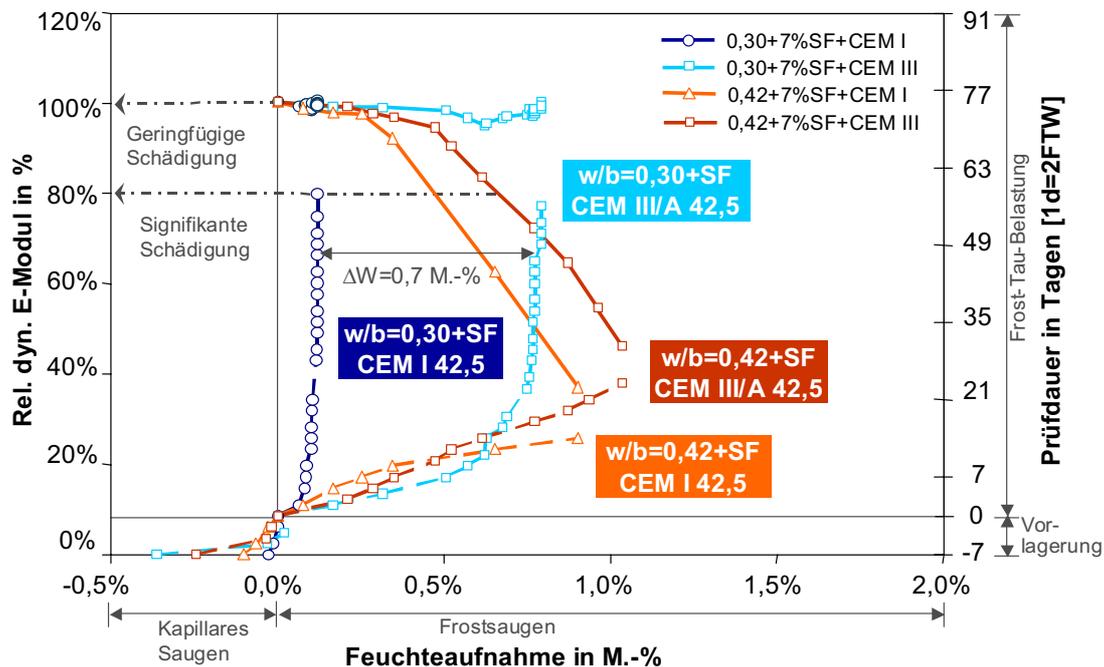


Abbildung 77: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchtaufnahme und Testdauer der Betone mit 7% Silika unter Verwendung von **Hüttensandzement** im Vergleich zu Portlandzement mit w/b=0,30 (S030-7, S030-7D) und w/b=0,42 (S042-7, S042-7D).

Die Frostergebnisse der Mischungen mit Hüttensandzement zeigen bei niedrigeren w/b-Werten unterhalb von 0,40 auch in Verbindung mit Silikastaub eine höhere Wasseraufnahme ohne die bei CEM I-Betonen zu beobachtende verzögerte Anfangsphase. Bereits während der 7-tägigen Vorlagerung nehmen die Proben mit Hüttensand-

zement mehr Wasser durch kapillares Saugen auf. Dennoch stellt sich nach ca. 20 Tagen ein konstanter Feuchtwert ein. Der Beton erreicht keine kritische Sättigung, eine innere Schädigung tritt nicht ein.

Bei höheren  $w/b$ -Werten nehmen die Betone unabhängig von der Zementzusammensetzung gleich viel Wasser auf, lediglich der Grad der kritischen Sättigung variiert, was durch die Unterschiede innerhalb der Gesamtporosität zu erklären ist. Unter Berücksichtigung der Abwitterung, die ansonsten bei den verwendeten PZ-Betonen unter  $100 \text{ g/m}^2$  lag (Abbildung 78), fällt auf, dass die für HOZ-Betone übliche porösere Randschicht verantwortlich für die höhere Feuchtaufnahme während der ersten Zeit der Befrostung ist. Bei hüttensandreichen CEM III Betonen kommt es infolge Karbonatisierung, selbst in diesem  $w/z$ -Wert Bereich, zu einer kapillar poröseren Ausbildung der Randzone, die die Wasseraufnahme verstärkt. Dies geschieht durch die Reaktion des  $\text{CO}_2$  mit Portlandit bzw. C-S-H-Phasen zu Calciumcarbonat, das in Form von Calcit über die metastabilen Modifikationen Aragonit und Vaterit gebildet wird, welche weniger verdichtend sind. Dadurch befindet sich in den Randbereichen mehr gefrierbares Wasser, das die Frostpumpe aktiviert. Nach Abwitterung dieser Schicht, die bei solch niedrigen  $w/z$ -Werten entsprechend geringere Dicken aufweist, schließt sich eine dichte Struktur an, die dann zu der beschriebenen Stagnation der Wasseraufnahme führt. HOZ-Betone besitzen trotz teilweise geringerer Hydratationsgrade gegenüber Portlandzement ein ähnlich dichtes oder sogar dichteres Mikrogefüge. Die Bestimmung der Karbonatisierungstiefe ergab nach Ende der Befrostung an ungeprüften Proben Werte zwischen 2-3 mm.

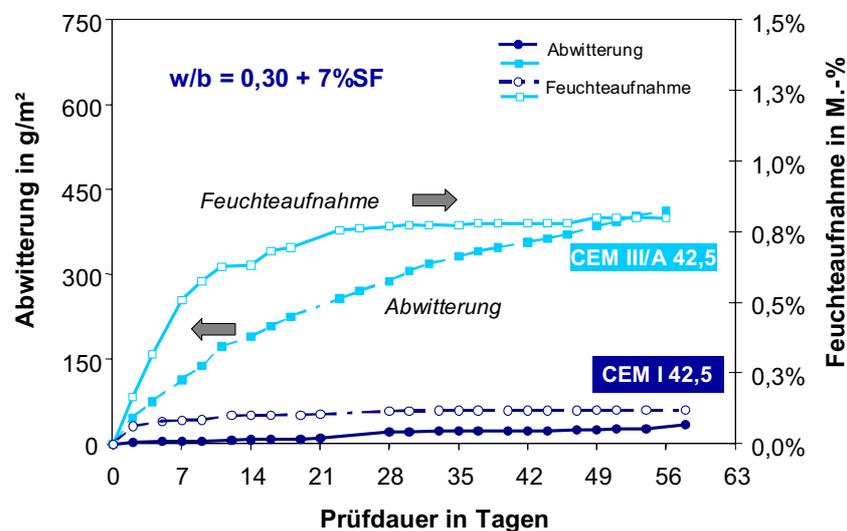


Abbildung 78: Korrelation Feuchtaufnahme und Abwitterung der Mischung mit  $w/b=0,30$  und 7% Silika und einem CEM III/B Zement im Vergleich zu einem CEM I Zement.

Nach Abwitterung der poröseren Randschicht kann also feuchtetechnisch ein Gleichgewicht erzielt werden, ab dem die Frostpumpe zu keiner kritischen Sättigung der Matrix führt. Es zeigt sich, dass die Randzone also keinen Einfluss auf die innere Schädigung nehmen muss, sondern nur die Anfangsphase der Wasseraufnahme verändert ohne weitere Folgen für den Schadensverlauf.

Untersuchungen an Proben mit Portlandzementen (Referenzzement) und separater Hüttensandzugabe konnten bei niedrigen w/b-Werten ( $w/b=0,30$ ) keine negative Beeinflussung des Frostwiderstandes belegen. Die Feuchteaufnahme stagnierte ebenso wie bei der Referenzserie R030. Auch in Kombination mit Silika ließ sich dieser Effekt beobachten. Bei höheren w/b-Werten ( $w/b=0,42$ ) zeichnete sich bei alleiniger Hüttensandzugabe ein ähnlicher Schadensverlauf, wie der der Referenzmischung R042 ab, d.h. die Schädigung erfolgte langsam aber kontinuierlich, wobei das Schädigungskriterium erst recht spät erreicht wurde, so dass die Serie einen ausreichenden Frostwiderstand aufwies. In Kombination mit Silika konnte ein gleiches Schadensverhalten wie ohne Hüttensandzugabe festgestellt werden.

Der Einfluss der **Gesteinskörnung** sollte im Rahmen dieser Arbeit nur am Rande betrachtet werden, da Basalt zum Erreichen höherer Festigkeiten als Zuschlag bei Hochleistungsbeton derzeit üblich ist. Der Vollständigkeit halber wurde ein Vergleich zur Verwendung ungebrochener Gesteinskörner gezogen. Die Ergebnisse der CIF-Prüfung zeigten, dass die Mischungen mit Kies teilweise einen höheren Frostwiderstand aufwiesen als die Serien mit Basaltsplitt. Wie ebenfalls bei Normalbeton von HEINE [H8] beobachtet werden konnte, tritt bei Basalt ein Spannungsabbau über die Kornränder ein. Mikroskopische Untersuchungen belegen, dass in der Regel die Risse von den Kornspitzen ins Innere der Matrix verlaufen. Bei runden Gesteinskörnern kann hingegen der Spannungsabbau über die gesamten Kornränder erfolgen. Hier versagt dann unter Umständen das Korn an sich, da Kies eine geringere Festigkeit als Basalt besitzt. Es treten also bei Kiesmischungen weniger direkte Spannungsspitzen im Inneren auf. Im Hinblick auf die Interaktion zwischen Gesteinskörnung und Zusatzstoffen und deren Folgen auf den Frostwiderstand besteht weiterer Forschungsbedarf. Es sollte an dieser Stelle lediglich darauf hingewiesen werden, dass selbstverständlich auch die Wahl der Gesteinskörnung einen Einfluss auf die Schadensmechanismen ausübt und sich somit verschiedene Schadensphänomene bei Einsatz unterschiedlicher Komponenten überlagern. Gerade kantige Gesteinskörner neigen dazu Spannungen über die Kornspitzen abzubauen.

### 3.4.1.3 Verwendung von Zusatzmitteln wie Fließmittel und Luftporenbildner

Eine weitere wichtige Komponente bei Hochleistungsbeton ist das Fließmittel, dessen Einsatz und Wirksamkeit ganz entscheidend von der Wahl des Zementes abhängt. Dabei gibt es derzeit eine Vielzahl unterschiedlicher Hochleistungsverflüssiger auf Polycarboxylatether-Basis auf dem Markt, die für die Herstellung von hochfesten Betonen empfohlen werden. Diese unterscheiden sich, wie bereits eingangs erläutert, durch ihre Seiten- und Hauptkettenlängen sowie der Ladungsdichte. Abgesehen von den PCEs verschiedener „Generationen“ wird aber auch teilweise immer noch Naphthalinsulfonat eingesetzt, das zwar eine weniger gut verflüssigende Wirkung besitzt, also höher dosiert werden muss, bei geringerem Konsistenzhaltevermögen, allerdings preiswerter als die anderen Produkte ist. Darüber hinaus lässt es sich einfacher dosieren. Der Wirkungsgrad von Fließmittel richtet sich vor allem nach dem Sulfatangebot des Zementes bzw. wie gut das Fließmittel mit der Sulfatreaktion kon-

kurriert. Je nach Adsorptionsgeschwindigkeit und Zugabemenge der Fließmittel-Moleküle befinden sich mehr oder weniger Sulfationen in der Porenlösung, was wiederum den TOC-Gehalt beeinflusst. Demnach variiert der Gefrierpunkt der Porenlösung in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Porenlösung sowie der Ausbildung der Porenverteilung, die über die Hydratationsgeschwindigkeit gesteuert wird. Untersuchungen anderer Autoren [R9] haben bereits gezeigt, dass Fließmittel je nach Struktur den Hydratationsverlauf unterschiedlich verzögern können. Dabei üben diese in erster Linie einen Einfluss auf die Dauer der Induktionsphase aus. RÖßLER und STARK konnten bei ihren Untersuchungen eine Veränderung der Ettringitmorphologie durch die Anwendung von Verflüssigern beobachten. Andere Autoren berichteten von einer Störung der  $C_3A$ -Hydratation durch Sulfonate [P7], [S35]. Außerdem kann je nach Sulfatgehalt Monosulfat mit unterschiedlicher Morphologie vorliegen, das sich in Versuchen unter Frostbelastung als instabil erwiesen hat und zu Ettringit umgewandelt wird [L10]. Der Einfluss auf die  $C_3S$ -Phasenbildung ist bisher in der Literatur noch nicht explizit geklärt. Daten von RÖßLER und STARK liefern Hinweise, dass auch die  $C_3S$  Hydratation behindert wird. Der Hydratationsgrad kann also aufgrund der verzögernden Wirkung von Verflüssigern unterschiedlich hoch sein, so dass die Menge unhydratisierter Zementpartikel ebenfalls variiert. Fließmittelhaltige Betone weisen dabei häufig höhere Festigkeiten auf als fließmittelfreie Mischungen.

#### **3.4.1.3.1 Einfluss verschiedener Fließmittel auf den Frostwiderstand**

Da der Hydratationsverlauf eng mit der Ausbildung der Porenstruktur zusammenhängt, lag die Frage nahe, inwieweit sich auch Einflüsse auf die Dauerhaftigkeit ergeben. Zur Beantwortung dieser Frage wurden Mischungen gleicher Zusammensetzung aber bei Verwendung verschiedener Fließmittel mit Variation der chemischen Zusammensetzung sowie Entschäumerzugabe hergestellt und analysiert (s. Tabelle A-4). Informationen zur Fließmittelstruktur sind Tabelle A-3 sowie Abbildung A-1 zu entnehmen. Neben verschiedenen PCEs kam auch ein Naphthalinprodukt zur Anwendung. Es wurde über die Dosierung des Fließmittels ein einheitliches Ausbreitmaß von  $50 \pm 2$  cm angestrebt, was sich teilweise als äußerst schwierig herausstellte. Direkte Kompatibilitätsprobleme mit dem verwendeten Referenzzement konnten allerdings im Rahmen von Vorversuchen nicht beobachtet werden. Dennoch erwies sich der Zement vermutlich bei einigen Fließmittel nicht als ideal, da er über einen höheren  $C_3A$ -Gehalt verfügt, der zu einem schnellen Ansteifen des Betons führt. Für die Interaktion zwischen Zement und Fließmittel ist selbstverständlich neben dem reinen  $C_3A$  Gehalt, dessen Morphologie und Zugänglichkeit von Bedeutung, ebenso die Art und Menge des Sulfatträgers, so dass sich hier je nach Fließmittel weitere Beeinflussungen ergeben.

Tabelle 11: Luftporenkenndaten am Festbeton der Serien mit Variation des Entschäumers

Variation	Serienbezeichnung	LP <sub>0 Min</sub> <sup>-</sup> Gehalt [Vol.-%]	LP <sub>30 Min</sub> Gehalt [Vol.-%]	LP <sub>28d</sub> Gehalt Festbeton [Vol.-%]	L300 [Vol.-%]	AF [mm]
Entschäumer A	S035-7-EA	1,3	2,1	1,3	0,12	0,9
Entschäumer B	S035-7-EB	0,9	1,2	0,6	0,20	1,0
Entschäumer C	S035-7-EC	0,5	0,7	1,0	0,15	1,1

Bei der Variation des Entschäumers A (s. Tabelle 11) wurde aus rheologischen Gründen dem Fließmittel vom Hersteller aus 0,5% Luftporenbildner zugesetzt, weshalb hier die Werte anfänglich erhöht sind.

Untersuchungsergebnisse zum Hydratationsverlauf beinhaltet Abbildung 79, die die **Wärmentwicklung** der Betone mit Variation der Fließmittelstruktur während der ersten 24 Stunden zeigt.

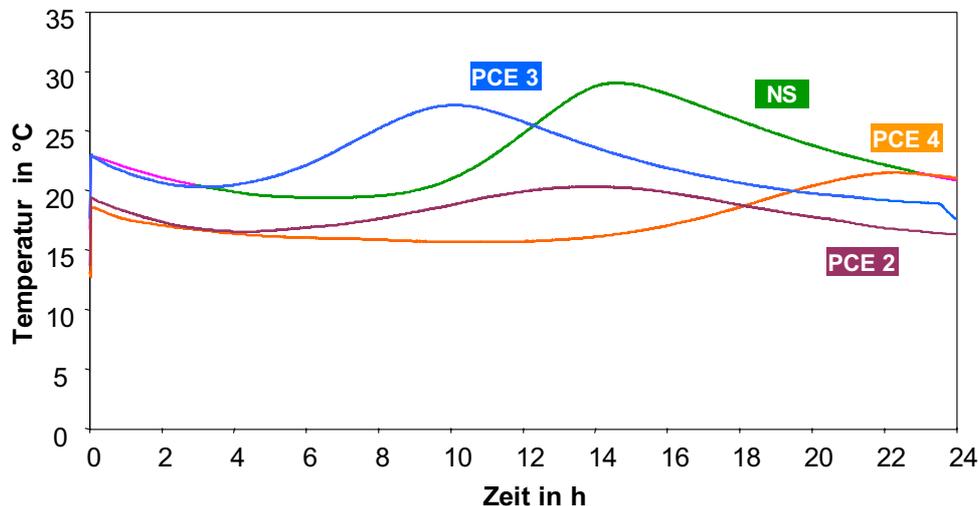


Abbildung 79: Wärmeentwicklung der Serien der 1. Versuchsreihe mit Variation der Fließmittelstruktur während der ersten 24 Stunden nach Herstellung – w/b=0,35+7%Silika.

Die exotherme Reaktion setzt je nach Fließmittelstruktur zu unterschiedlichen Zeitpunkten und mit unterschiedlicher Wärmefreisetzung ein. Das PCE 4 verzögert dabei die Hydratation am stärksten. Dies wirkt sich auch auf die Festigkeitsentwicklung aus. Da dieses Fließmittel eine lange Hauptkette, kurze Seitenketten und eine hohe Ladungsdichte aufweist, wird es gut adsorbiert was z.B. bei dem PCE 2 nicht der Fall ist. Hier kommt es bei der Herstellung zu einer schlechteren Anlagerung an das Zementkorn. Dadurch können allerdings auch noch zu einem etwas späteren Zeitpunkt durch die Zunahme der spezifischen Oberfläche infolge der Zementhydratation Fließmittelmoleküle adsorbiert werden. Die Wirksamkeit von Fließmitteln, die eine kurze Hauptkette aber eine geringe Ladungsdichte aufweisen (PCE 2), hängt stark von der Temperatur ab. Ebenso konnte ein geringeres Ansteifverhalten der Mischung S035-7.2 mit PCE 2 Zugabe beobachtet werden. Bei den anderen Polycarboxylat-Produkten überwiegt hingegen die elektrostatische Wirkung, wodurch höhere Anfangsfestigkeiten sowie höhere Ca-Ionenkonzentration in der Porenlösung erzielt

werden. Durch eine schnellere und stärkere Wärmeentwicklung können allerdings verstärkt Risse im System auftreten. Der sterische Effekt beeinflusst die Zementhydratation hingegen weniger. Bei den Serien mit unterschiedlichem Entschäumer zeichnete sich wie erwartet ein nahezu identischer Verlauf ab, weshalb auf die Darstellung verzichtet wurde (PCE 3b).

Die Ergebnisse der **Druckfestigkeitsentwicklung** lassen ebenfalls auf Änderungen des Hydratationsverlaufes infolge der unterschiedlichen Wechselwirkung zwischen Zement und Fließmittel schließen (s. Abbildung 80). Aus der Literatur ist bekannt, dass Polycarboxylate die Bildung von dicht wachsenden C-S-H-Phasen begünstigen, so dass darauf die höheren Werte für die PCE 4-Serie mit der höchsten Ladungsdichte zurückzuführen ist. Die Auswirkungen des Entschäumers auf die Festigkeitszunahme sind hingegen, wie auch die Temperaturentwicklung ergab, geringer ( $f_{c,56d}$ ).

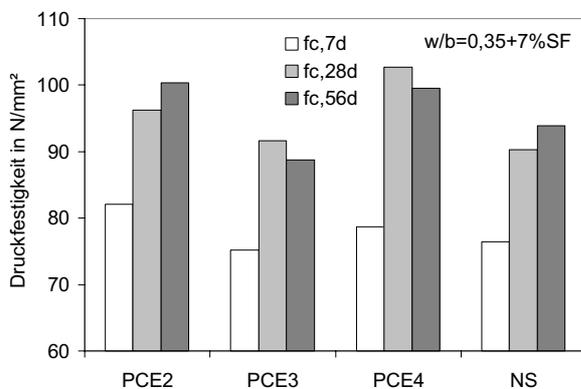


Abbildung 80: Druckfestigkeitsentwicklung der Serien mit  $w/b = 0,35+7\%$  Silika und Zugabe von PCE2-4 sowie einem Naphthalinsulfonat.

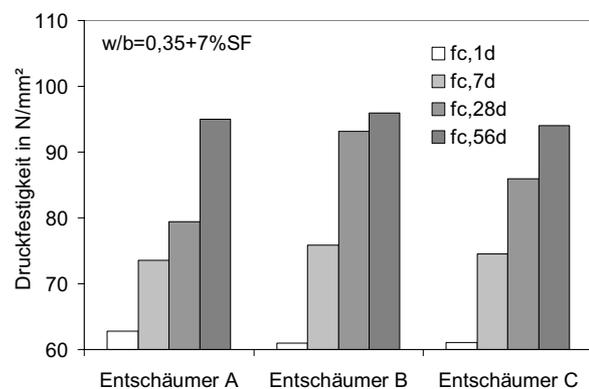


Abbildung 81: Druckfestigkeitsentwicklung der Serien mit  $w/b = 0,35+7\%$  Silika und Zugabe des PCE 3b mit unterschiedlichen Entschäumern.

Die **Frostergebnisse** der Serien mit  $w/b=0,35$  bestätigen diese Unterschiede. Die Gelporosität variiert je nach Fließmittel, da die Sättigungsgeschwindigkeit bei allen Serien unterschiedlich hoch ist. Die Serie, die mit einem Naphthalinsulfonat hergestellt wurde, schneidet dabei vergleichsweise schlecht ab. Es kommt trotz des niedrigen  $w/b$ -Wertes nicht zu einer Verzögerung der Feuchteaufnahme, wie es zum Beispiel bei Verwendung des PCE 2 und 4 der Fall ist. Abgesehen von dem Naphthalinsulfonat liegt bei den anderen drei Fließmitteln der Verlauf der inneren Schädigung nahezu übereinander. Es ist darüber hinaus wahrscheinlich, dass durch die unterschiedliche Ladungsdichte sowie Dosierung und Wirksamkeit der Fließmittel der TOC-Gehalt innerhalb der Porenlösung variiert, was den Gefrierpunkt der Lösung beeinflusst. Bei weniger verzögernden Fließmitteln, wie z.B. dem PCE 2 ist somit mehr Fließmittel in der Porenlösung enthalten, der TOC-Gehalt ist dementsprechend erhöht, der Gefrierpunkt wird herabgesetzt. Eine Analyse der Porenlösung konnte nicht durchgeführt werden, da die Versuche, die Lösung auszupressen, zu keinen nennenswerten Ergebnissen führten und somit abgebrochen werden mussten.

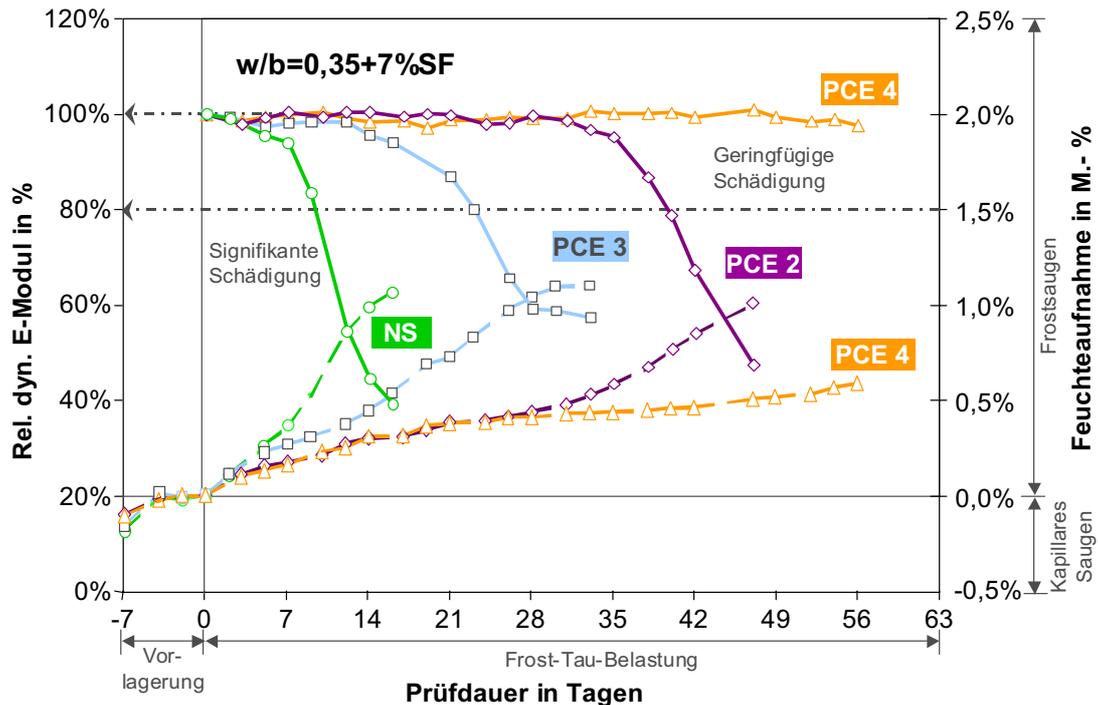


Abbildung 82: E-Modul, Feuchteaufnahme und Testdauer der Betone mit  $w/b$ -Wert = 0,35 +7%Silika bei Verwendung verschiedener PCEs (S035-7P2 - S035-7P4) sowie einem Naphthalin-sulfonat (S035-7NS) als Funktion der Zeit.

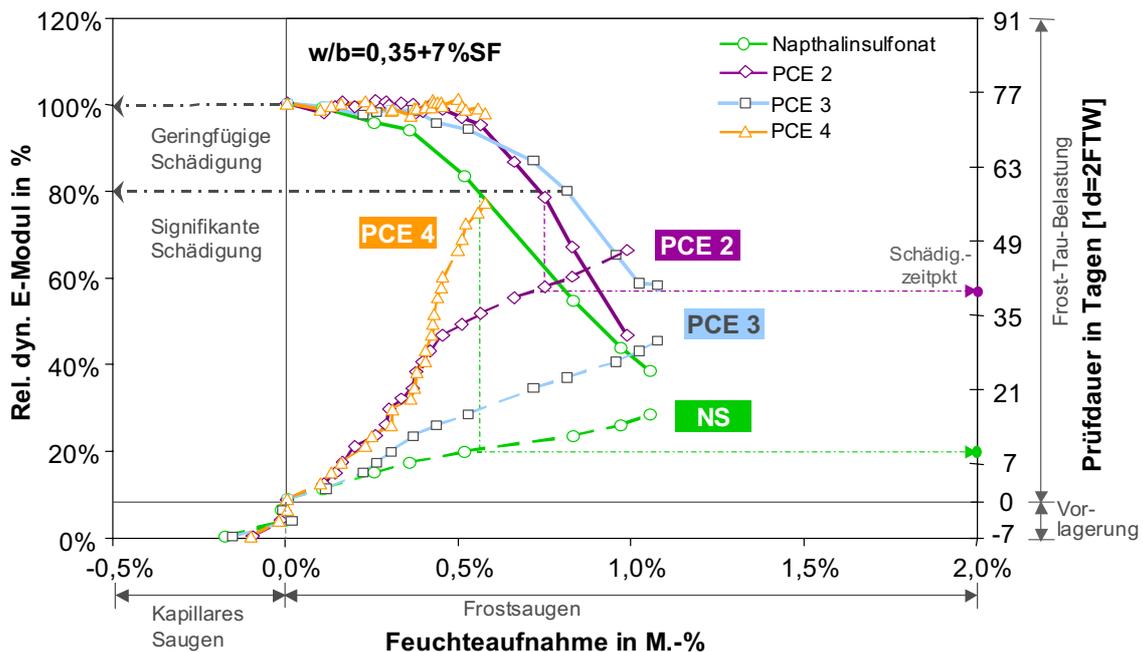


Abbildung 83: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchteaufnahme und Testdauer der Betone mit  $w/b$ -Wert = 0,35 +7%Silika bei Verwendung verschiedener PCEs (S035-7P2 - S035-7P4) sowie einem Naphthalin-sulfonat (S035-7NS).

Bei höheren  $w/b$ -Werten kommt es durch die Wahl des Fließmittels nur zu einer geringfügigen Beeinflussung der Dauerhaftigkeit. Die Serien weisen alle einen ausreichenden bis geringen Frostwiderstand auf. Interessant ist dennoch, dass auch hier das Fließmittel bei der Beurteilung des Frostwiderstandes ausschlaggebend sein kann.

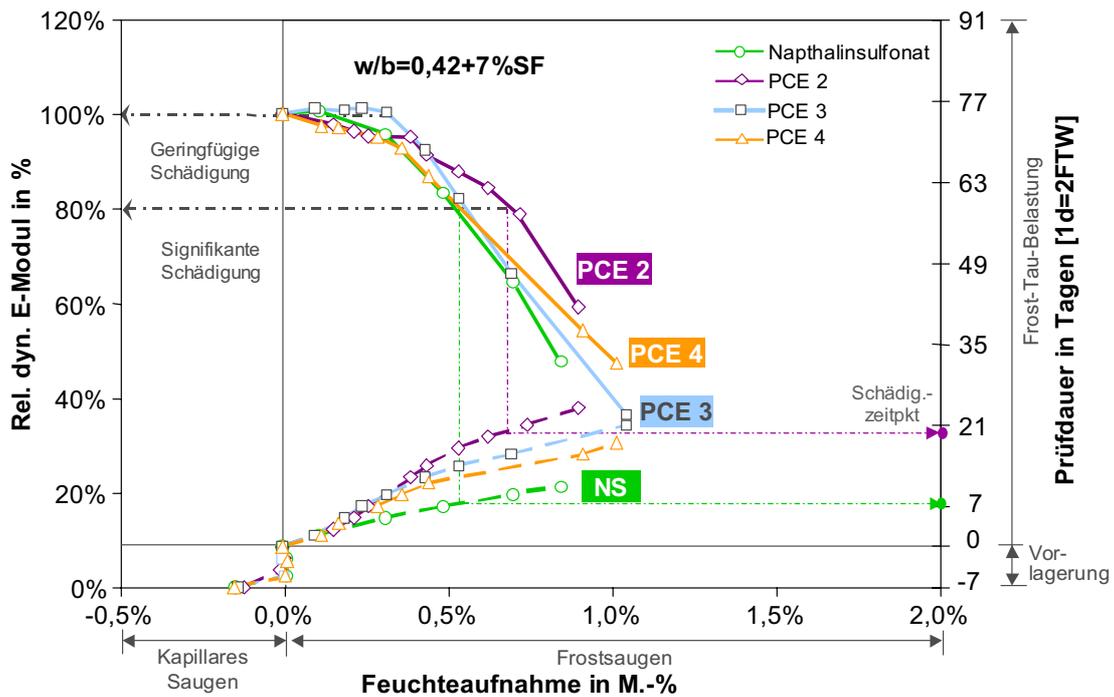


Abbildung 84: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchteaufnahme und Testdauer der Betone mit **w/b-Wert = 0,42 +7%Silika** bei Verwendung verschiedener **PCEs** (S042-7P2 - S042-7P4) sowie einem Naphthalinsulfonat (S042-7NS).

Bei Variation des Entschäumers kommt es trotz niedriger w/b-Werte und damit höheren Fließmitteldosierung zu keiner signifikanten Beeinflussung der Dauerhaftigkeit. Die Abweichungen der Luftporengehalte (s. Tabelle 11) sind dazu zu gering, als dass diese elementare Auswirkungen auf die Feuchteaufnahme und den E-Modulverlauf ausüben könnten.

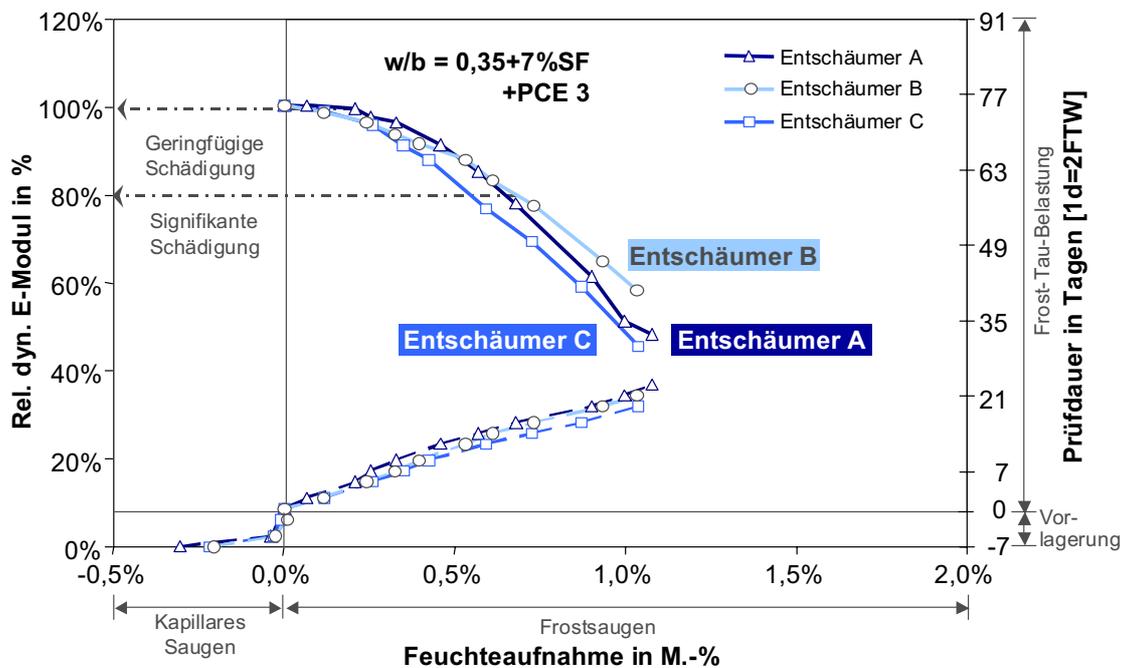


Abbildung 85: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchteaufnahme und Testdauer der Betone mit **w/b-Wert = 0,35 +7%Silika** und Zugabe eines PCEs mit verschiedenen **Entschäumern** (Serien S035-7EA - Serien S035-7EC).

Dass die Variation der Gelporosität verantwortlich für die Änderung des Frostwiderstandes ist, deuten auch die Ergebnisse der **Porenradienverteilung** an. Bei Variation der Fließmittelstruktur d.h. der Ladungsdichte sowie der Haupt- und Seitenkettenlängen, die das Adsorptionsverhalten steuern, kommt es infolge der Verzögerung der Hydratation zu Veränderungen der Gelporenausbildung, was sich in erster Linie bei niedrigen w/z-Werten und höheren Fließmitteldosierungen widerspiegelt. Die Quecksilberdruckporosimetrie-Ergebnisse zeigen je nach Fließmittel verschiedene Maxima im Gelporenbereich. Besonders das Naphthalinsulfonat weist dabei ein zusätzliches Maximum im Mikrokapillarporenbereich auf, wodurch sich die erhöhte Feuchteaufnahme während der Frost-Tau-Wechselbelastung erklären lässt. Aber auch bei den Polycarboxylaten zeigen sich Abweichungen hinsichtlich der Verdichtung des Systems. Bei dem PCE 2 und 4 liegt eine weitere Verschiebung zugunsten kleinerer Porenradien vor, was auf eine dichtere Gelporenstruktur hinweist.

Erneut lässt sich feststellen, dass bei höheren w/z-Werten keine Beeinflussung durch Zusatzmittel im Hinblick auf die Porenradienverteilung eintritt, weshalb auch die Sättigungsgeschwindigkeit innerhalb des CIF-Testes identisch ist.

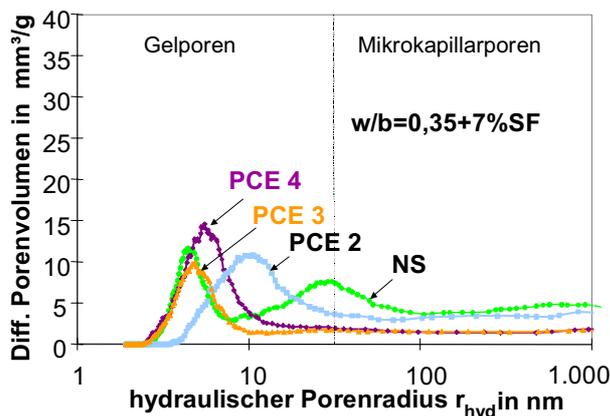


Abbildung 86: Differenzielle Porenradienverteilung der Betone mit **w/b = 0,35+7% Silika** bei Verwendung verschiedener PCEs sowie einem Naphthalinsulfonat (NS).

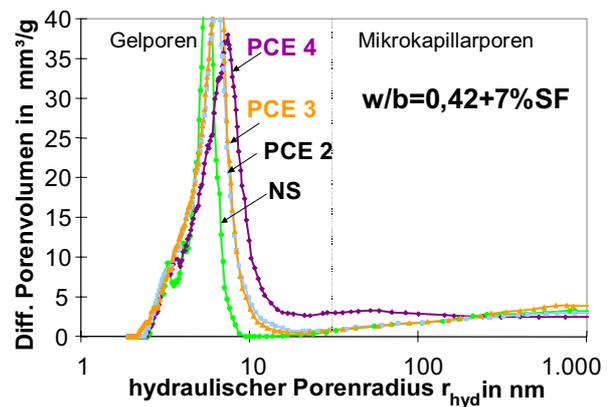


Abbildung 87: Differenzielle Porenradienverteilung der Betone mit **w/b = 0,42+7% Silika** bei Verwendung verschiedener PCEs sowie einem Naphthalinsulfonat (NS).

Bei der Betrachtung der Porengrößenverteilung der Serien, bei denen lediglich der Entschäumer variiert wurde, zeigt sich, dass dieser wie erwartet keinen Einfluss auf die Gelporenstruktur ausübt. Der Beeinflussung ergibt sich vielmehr im Bereich der Kapillar- und Luftporen, die mittels dieser Messmethode nicht erfasst werden. Die Ergebnisse der Bestimmung des Luftporengehaltes mittels Mikroskopie enthält Tabelle 11. Daran lässt sich ablesen, dass der Entschäumer in dem vom Hersteller gewählten Variationsbereich nur geringe Änderungen bezüglich des Luftporengehaltes bewirkt. Daraus ergeben sich auch die geringen Unterschiede im Frostverhalten. Bei höheren Luftporenwerten zeichnen sich hingegen veränderte Transporteigenschaften ab, wie das nachfolgende Kapitel zeigen wird.

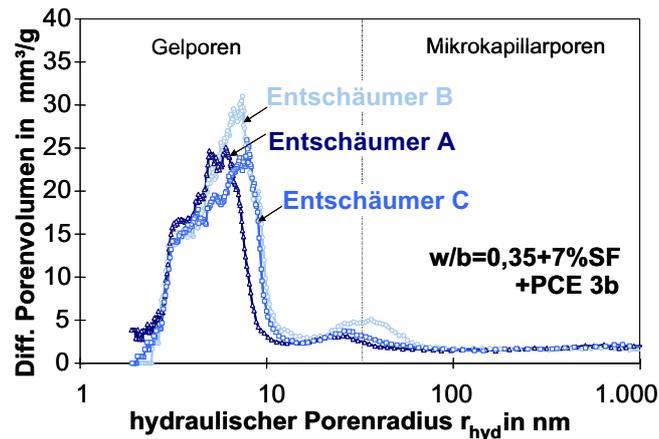


Abbildung 88: Differentielle Porenradienverteilung der Betone mit  $w/b = 0,35 + 7\%$  Silika bei Verwendung eines PCE mit Variation des Entschäumers.

Bei einem abschließenden Vergleich der beiden Versuchsreihen untereinander kann eindeutig geschlussfolgert werden, dass der Entschäumer zumindest in der hier gewählten Variation kaum einen Einfluss auf den Frostwiderstand ausübt, während der Aufbau der Fließmittelstruktur die Dauerhaftigkeit je nach Eingriff in den Hydrationsverlauf beeinträchtigen kann. In Abbildung 89 sind die Ergebnisse der Porenradienverteilung und CIF-Prüfung gegenübergestellt. Es korrelieren Gel- und Kapillarporosität mit der Anzahl an FTW bis zum Erreichen des Schädigungskriteriums von 80% (s. Kapitel 4.2). Man kann annehmen, dass bei niedrigeren  $w/b$ -Werten durch die Beeinflussung der Hydratation und aufgrund des höheren Zementgehalts unterschiedlich hohe Mengen unhydratisierten Zements übrig bleiben bzw. unterschiedliche Mengen Portlandit vorhanden sind, was die puzzolanische Reaktion des Silikas beeinflusst. Dies hat Auswirkungen auf die Gelporosität, was auch schon bei Zugabe von Silikastaub in Verbindung mit niedrigen  $w/b$ -Werten deutlich wurde. Zu Beginn der Befrostung wird somit zum einen der Gehalt an Hydratphasen unterschiedlich hoch gewesen sein, zudem variiert je nach Erstarrungsgeschwindigkeit die Dichtigkeit des Gefüges. Bei optimaler Hydratation und optimalem Calciumsulfatangebot wird während der ersten Stunden ausschließlich Ettringit auf der Oberfläche der Zementpartikel gebildet. Der Zwischenraum weist keine Spuren von Monosulfat oder Sekundärgips auf. Ist dies aber der Fall, wird die Bildung eines hohlraumreicheren Gefüges begünstigt. Dies hängt von der Interaktion zwischen Fließmittel,  $C_3A$ -Gehalt und dem Sulfatträger ab. Ist am Ende der Induktionsperiode noch Sulfat übrig, wird die Bildung von  $C_3A$  weiter beschleunigt. Bei höheren  $w/b$ -Werten können die Unterschiede hinsichtlich des Hydrationsgrades dagegen nicht so groß sein, da Zusatzstoffe auch aufgrund ihrer niedrigeren Dosierung nur eine geringe zusätzliche Verdichtung des Gelporenraumes bewirken.

Es scheinen sich Fließmittel mit einer kurzen Haupt- und langen Seitenkette in Verbindung mit einer geringen Ladungsdichte insofern zu eignen, als dass diese aufgrund ihrer überwiegend sterischen Wirkung den Hydrationsverlauf nur gering beeinflussen. Es kommt bei diesen zu einem langsamen Andocken der Fließmittelmoleküle an das Zementkorn und zwar mit Zunahme der spezifischen Oberfläche. Darüber hinaus werden diese einen höheren TOC-Gehalt innerhalb der Porenlösung

aufweisen, was den Gefrierpunkt der Lösung erniedrigt. Bei dem PCE 4, das eine lange Haupt- und kurze Seitenkette in Verbindung mit einer hohen Ladungsdichte besitzt, kommt es trotz der verzögernden Eigenschaft zu einer dichteren Ausbildung der Porenstruktur. Die Gesamt- bzw. Kapillarporosität ist hier am geringsten, was auch die Festigkeitsergebnisse zeigen. Das Fließmittel wird durch die hohe Ladungsdichte schnell adsorbiert, insbesondere in Verbindung mit einem  $C_3A$ -reicheren Zement. Durch die kurzen Seitenketten ist allerdings die sterische Wirkung geringer, während der elektrostatische Effekt überwiegt. Die Ettringitbildung wird dabei am ehesten verzögert. Dabei scheint die Serie mit PCE 4 vermehrt dicht wachsende C-S-H-Phasen gebildet zu haben. Was aber auch schon die Temperaturentwicklung widerspiegelt ist, dass dieses Polycarboxylat zwar stark verzögernd wirkt, dabei aber keine sehr ausgeprägte Wärmefreisetzung aufzeigt, wodurch zum einen weniger Spannungen auftreten, zum anderen die Hydratation nicht weiter beschleunigt wird. Im Hinblick auf die ermittelten Spektren der Fließmittelanalyse lässt sich feststellen, dass beide Fließmittel (PCE 2 und 4), die bei der Frostprüfung sehr gut abgeschnitten haben, aufgrund der in ihnen enthaltenen funktionellen Gruppen, sowie der Anzahl an Molekülen (Methacrylate) miteinander durchaus vergleichbar sind.

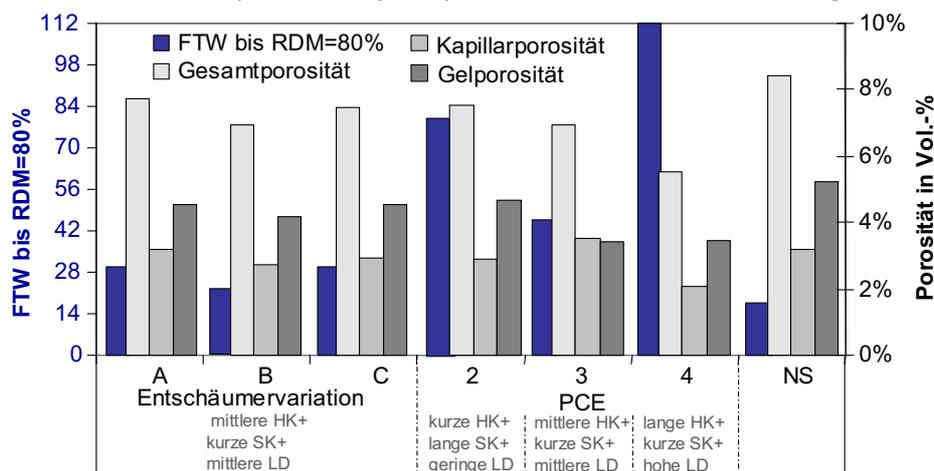


Abbildung 89: Beispielhafter Vergleich des Frostwiderstandes und der Porosität zwischen den beiden Versuchsreihen 1 und 2. mit HK=Hauptkette, SK=Seitenkette, LD=Ladungsdichte.

Abschließend kann festgehalten werden, dass über die Variation der Fließmittelstruktur bei niedrigen  $w/z$ -Werten zunächst die Porenausbildung verändert und letztendlich die Feuchteaufnahme unter Frost-Tau-Wechselbelastung beeinflusst wird, was zur Folge hat, dass der Beton trotz ansonsten gleicher Zusammensetzung und Ausgangsbedingungen nach unterschiedlicher Anzahl an Frost-Tau-Zyklen geschädigt wird.

Je nach Zement bzw.  $C_3A$ -Gehalt und Sulfatträger/-angebot ist die Dauerhaftigkeit somit in Verbindung mit Fließmitteln bei niedrigen  $w/z$ -Werten anhand des Designkonzeptes nur schwer einschätzbar. Auch Kompatibilitätsversuche zur Einstellung der Konsistenz lassen keine Beurteilung der Frostbeständigkeit zu. Solange keine endgültigen Aussagen für den Grund des unterschiedlichen Verhaltens von Fließmitteln in Abhängigkeit der Zementchemie getroffen werden können, sollte die Frostbeständigkeit vor der Anwendung der Mischung nachgewiesen werden.

### 3.4.1.3.2 Einfluss von Luftporenbildner auf den Frostwiderstand von Hochleistungs- beton bzw. Einfluss des Luftporengehaltes

Luftporenbildner wird insbesondere bei Normalbeton zur Gewährleistung eines ausreichenden Widerstandes gegen Frost und Frost-Tausalzangriff zugegeben, auch wenn dies mit mehr oder weniger großen Festigkeitsverlusten verbunden ist. Die eingebrachte Luft unterbricht dabei, Literaturangaben zufolge, die Kapillarporen und gleicht den Gefrierdruck der Eisexpansion aus. Voraussetzung hierfür ist ein geringer Abstandsfaktor sowie ein ausreichender Gehalt an Mikroluftporen. Die Wirkung bei Hochleistungsbeton wird in der Literatur erneut widersprüchlich diskutiert. Einige Autoren berichten von einer verschlechternden Wirkung der Luftporen durch die Klebewirkung von Silikastaub und der daraus resultierenden ungleichmäßigeren Verteilung der Luftporen. Es wird aber auch von Inkompatibilitätsproblemen zwischen Fließmittel und Luftporenbildner gesprochen, die dazu führen, dass der Mikroluftporengehalt nicht ausreichend hoch ist. Die während dieses Prüfprogramms hergestellten Luftporenbetone wiesen in der Regel Gesamtluftporengehalte zwischen 3 und 6% auf. Die charakteristischen Daten des Frisch- und Festbetons sind in Tabelle A-4 im Anhang sowie auszugsweise in Tabelle 12 aufgeführt. Es ist dabei zu erkennen, dass trotz Verwendung von Silikastaub in der Regel ausreichend hohe L300 Gehalte sowie geringe Abstandsfaktoren erzielt werden konnten. Im Vergleich zu den Mischungen ohne Luftporenbildner (S030-7, S042-7) zeigen die Serien mit LP-Mittel wie erwartet deutlich geringere 28 Tage Druckfestigkeiten. Beim Vergleich fällt auf, dass mit jedem Prozent eingebrachter Luft ein Druckfestigkeitsverlust von ca. 4-7 N/mm<sup>2</sup> zu verzeichnen ist. Dies entspricht höheren Festigkeitsverlusten, als in der Literatur berichtet wird.

Tabelle 12: Luftporenkenndaten am Frisch- bzw. Festbeton

Variation/ Mischung	Serienbezeichnung	LP-Gehalt Frischbeton [Vol.-%]	LP-Gehalt Festbeton [Vol.-%]	L300 [Vol.-%]	AF [mm]
w/b=0,30+7%SF	S030-7-LP	4,2	4,9	2,4	0,18
w/b=0,35+7%SF	S035-7-LP	4,5	6,0	2,8	0,17
w/b=0,42+7%SF	S042-7-LP	4,3	5,0	2,4	0,17
w/b=0,35+7%SF	S035-7-LP5.0	5,0	4,95	3,0	0,17
w/b=0,35+7%SF	S035-7-LP4.0	4,0	4,06	0,5*	1,66*

\*Grenzwerte nicht eingehalten

Die erste Abbildung enthält zunächst die CIF-Ergebnisse der in Kapitel 3.4.1.1 vorgestellten Referenzmischungen mit w/b-Werten zwischen 0,30-0,42 und Zugabe von Silikastaub im Vergleich zu den gleichen Mischungen mit LP-Mittel. Die Ergebnisse zeigen deutlich den positiven Einfluss der künstlich eingeführten Luftporen auf den **Frostwiderstand**. Im Vergleich zu Mischungen ohne Luftporenbildner trat in allen Fällen durch das Ausbleiben einer voranschreitenden Sättigung des Probekörpers keine innere Schädigung auf.

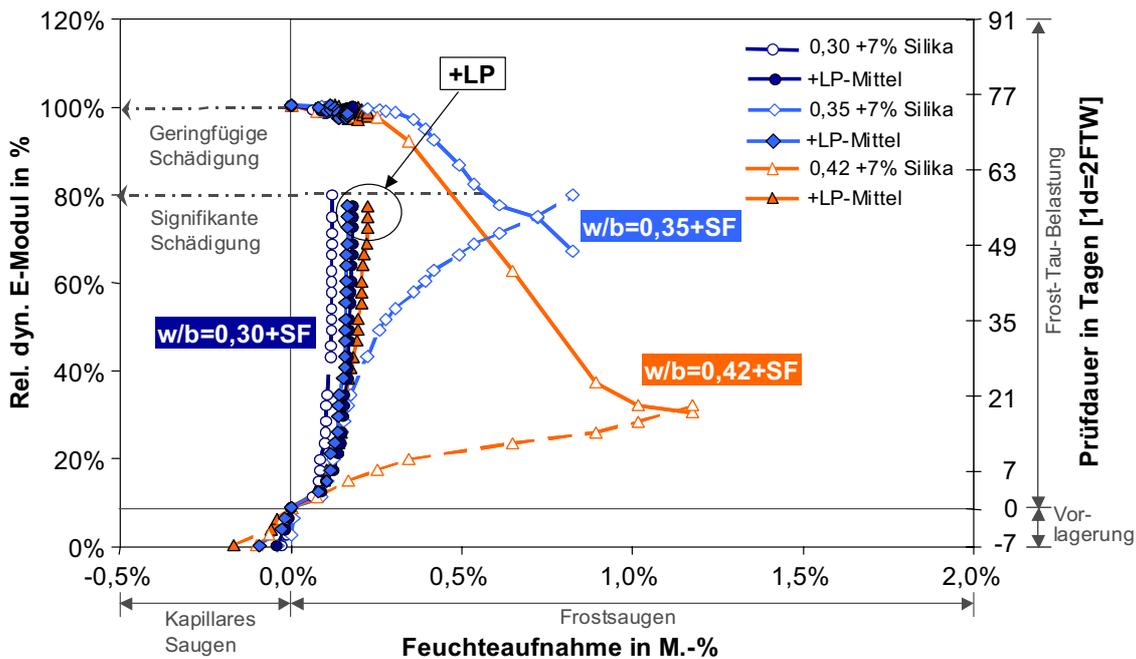


Abbildung 90: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchtaufnahme und Testdauer der Betone mit verschiedenen  $w/b$ -Werten +7%Silika mit und ohne Zugabe von Luftporenbildner.

Dies bedeutet, dass es aufgrund des annähernd gleichen Luftporengehaltes von ca. 4,5% bei allen drei Serien zu keiner erneuten Feuchtaufnahme infolge der Mikroeislinsepumpe während der Befrostung kommt. Vielmehr handelt es sich hierbei um ein System, in dem die eingebrachte Luft die Frostpumpe unterbricht. Wie auch schon von anderen Autoren berichtet, wird die Luft im System eingeschlossen [J11], [G8], was bei hochfesten Betonen durch die dichte Matrix noch stärker der Fall sein dürfte. Unter Frost-Tau-Wechselbelastung wird die eingeschlossene Luft dann während der Frostphase komprimiert und dehnt sich später innerhalb der Tauperiode wieder aus. Infolge dessen wird innerhalb eines FTW kein Wasser zusätzlich nachgesaugt und somit der Beton nicht künstlich gesättigt. Die Luft wirkt dabei wie ein Puffer innerhalb der Poren, so dass die Mikroeislinsepumpe nicht effizient arbeiten kann. Dies begründet die hohe Frostbeständigkeit von LP-Betonen und nicht wie bisher angenommen, der durch die eingebrachten Luftporen zusätzlich zur Verfügung gestellte Expansionsraum. Dennoch spielt selbstverständlich auch für die Unterbrechung der Frostpumpe die Verteilung der Luftporen sowie der LP-Gehalt eine entscheidende Rolle.

Bei einem Vergleich eines Betons mit  $w/b = 0,35$  und 7% Silikazugabe, aber unterschiedlichen **Luftporengehalten**, spiegeln sich die Beobachtungen wieder. Bis zu einem Luftporengehalt von ca. 3% variieren Feuchtaufnahme und Zeitpunkt, zu dem eine innere Schädigung eintritt je nach Zementzusammensetzung und Luftporengehalt, obwohl mit zunehmendem Luftgehalt (zw. 1-2%) keine Gesetzmäßigkeit erkennbar ist, sondern der Einfluss der anderen Zementcharge überwiegt. Oberhalb von 3% Luft kommt es unabhängig von der Zusammensetzung zu einer Stagnation der Feuchtaufnahme, selbst bei Mischungen bei denen der Abstandsfaktor sowie der L300 Gehalt unter den geforderten Grenzwerten von 0,20 mm bzw. 1,5 Vol.-% lag. Demnach ist erst ein entsprechender Luftporengehalt erforderlich, um die Frost-

pumpe als auch die kapillare Wasseraufnahme zu unterbrechen und damit ein Stagnieren der Feuchteaufnahme zu bewirken. Bei höheren Luftporengehalten wird die zu Beginn der Frostbelastung aufgenommene Wassermenge auf ein Minimum reduziert. Dieser Wert entspricht in etwa dem des kapillaren Saugens während der Vorlagerung und scheint sich nur in den Randzonen des Probekörpers abzuspielen.

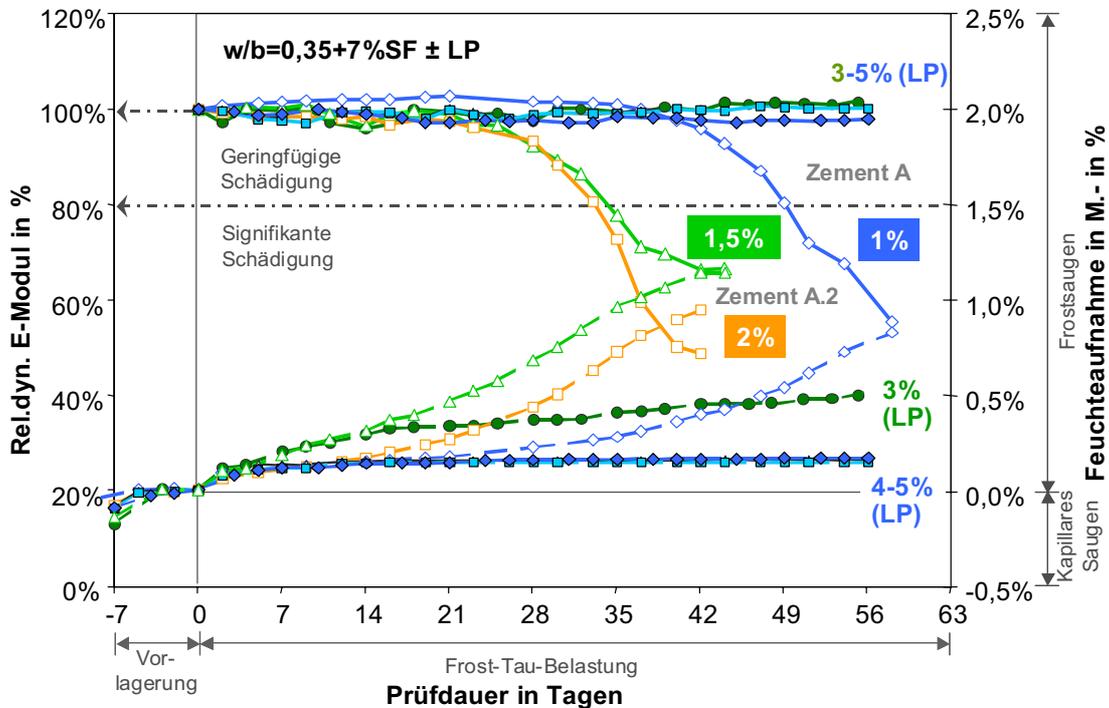


Abbildung 91: E-Modul, Feuchteaufnahme und Testdauer der Betone mit **w/b=0,35 +7%Silika** mit verschiedenen Luftporengehalten sowie mit und ohne Zugabe von Luftporenbildner (LP) als Funktion der Zeit. Bei den Serien mit 1,5 und 2% Luftporengehalt wurde eine andere Zementcharge (Zement A.2) verwendet.

Unter Berücksichtigung des Druckfestigkeitsverlustes infolge des Luftporeneintrags kann somit auch in Verbindung mit Zusatzstoffen wie Flugasche und Silika eine entscheidende Verbesserung des Frostwiderstandes durch Luftporenbildner erzielt werden. Negative Einflüsse durch Silikastaub auf die Verteilung der Luftporen konnten nicht beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass ab einem Luftporengehalt von 3% die Mikroeislinsepumpe unterbrochen wird und eine kritische Sättigung in der Regel ausbleibt. Damit lässt sich auch bei grenzwertigen Betonzusammensetzungen ein ausreichender Frostwiderstand in der Praxis erzielen.

### 3.4.2 Variation der Randparameter – Einfluss auf den Frostwiderstand und die Porenstruktur von Hochleistungsbeton im Vergleich zu Normalbeton

#### 3.4.2.1 Prüfalter und Nachbehandlung

Bei Normalbetonen konnte in der Vergangenheit häufig von einer positiven Beeinflussung des Prüfalters auf den Frost- und Frost-Tausalzwiderstand berichtet werden, obwohl in den meisten Fällen lediglich die Abwitterung zur Beurteilung herangezogen wurde und die Untersuchungen an Normalbeton durchgeführt wurden. Gemäß der Annahme, dass Zusatzstoffe einen langsameren Hydratationsverlauf als Zement aufweisen, wird häufig ein späterer Prüfbeginn silika- oder flugaschehaltiger hochfester Betone gefordert, um eine vergleichsweise dichte Porenstruktur zu erhalten. Literaturangaben zufolge wird deshalb bei Hochleistungsbeton mit Zusatzstoffen ein Prüfbeginn von 56 Tagen oder später empfohlen. Um dieser Forderung zu entsprechen und den Einfluss der Alterung auf den Frostwiderstand zu untersuchen, wurden innerhalb dieses Prüfprogramms Proben ebenfalls längere Zeit unter Laborklima gelagert und erst zu einem späteren Zeitpunkt der Befrostung ausgesetzt um einen höheren Hydratationsgrad zu erreichen. Darüber hinaus wurden Untersuchungen an 3 Jahre ausgelagerten Proben derselben Serie durchgeführt, wobei diese einem eher mäßigen Klima ausgesetzt waren mit einer Durchschnittstemperatur von 10°C und maximal 10 Frost-Tau-Wechseln pro Winter, wobei eine Minimaltemperatur von -5°C erreicht wurde. Ultraschallmessungen ergaben nach diesen 3 Jahren Auslagerung keinerlei Hinweise auf eine eingetretene Schädigung. Die anschließend mittels CIF-Test gewonnenen Werte wurden später mit denen der 28 Tage alten geprüften Betone verglichen. Untersuchungen der Porenstruktur wurden begleitend durchgeführt. Der Anhang enthält die Kenndaten der nachfolgend auszugsweise vorgestellten Ergebnisse.

Die in Abbildung 94 aufgeführten CIF-Ergebnisse der Mischungen mit **Silika** bei verschiedenen w/b-Werten im Alter von 28, 180 Tagen sowie nach 3 Jahren Freilagerung, zeigen eine mit zunehmendem Prüfalter abnehmende **Frostbeständigkeit**. Dies geschieht durch eine Veränderung der Feuchteaufnahme infolge der Alterung der Proben. Während die Serie S030-7 im Alter von 28 Tagen trotz der Frost-Tau-Wechselbelastung eine Stagnation der Wasserzunahme direkt zu Beginn der Prüfung und damit ein Ausbleiben einer inneren Schädigung zeigte, konnte nach längerer Lagerung eine kontinuierliche Sättigung durch die Frostpumpe festgestellt werden.

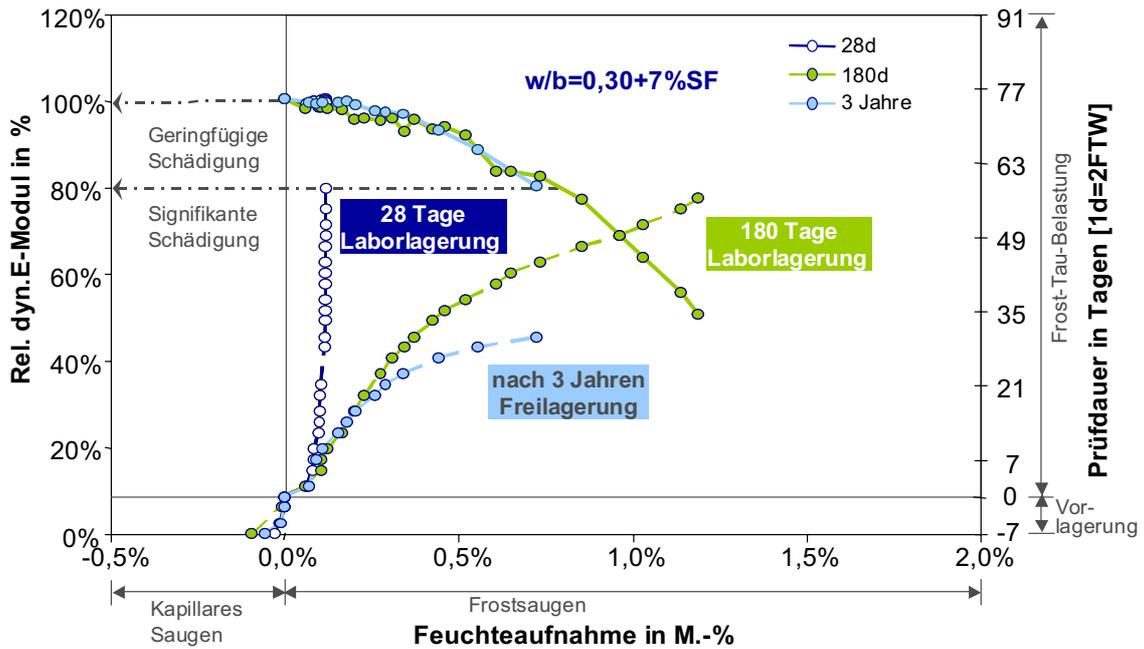


Abbildung 92: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchtaufnahme und Testdauer - CIF-Prüfung von Betonen mit  $w/b = 0,30 + 7\%$  Silika im Alter von 28 Tagen, 180 Tagen sowie nach 3 jähriger Freilagerung (10 FTW, E-Modul 100%).

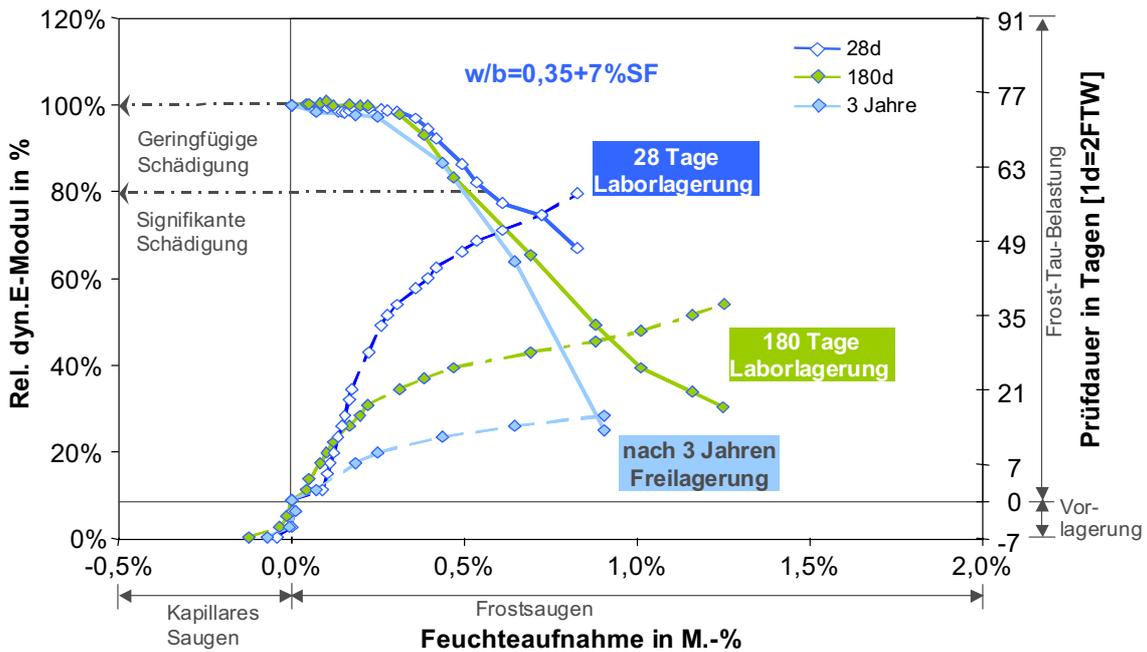


Abbildung 93: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchtaufnahme und Testdauer - CIF-Prüfung von Betonen mit  $w/b = 0,35 + 7\%$  Silika im Alter von 28 Tagen, 180 Tagen sowie nach 3 jähriger Freilagerung (10 FTW, E-Modul 100%).

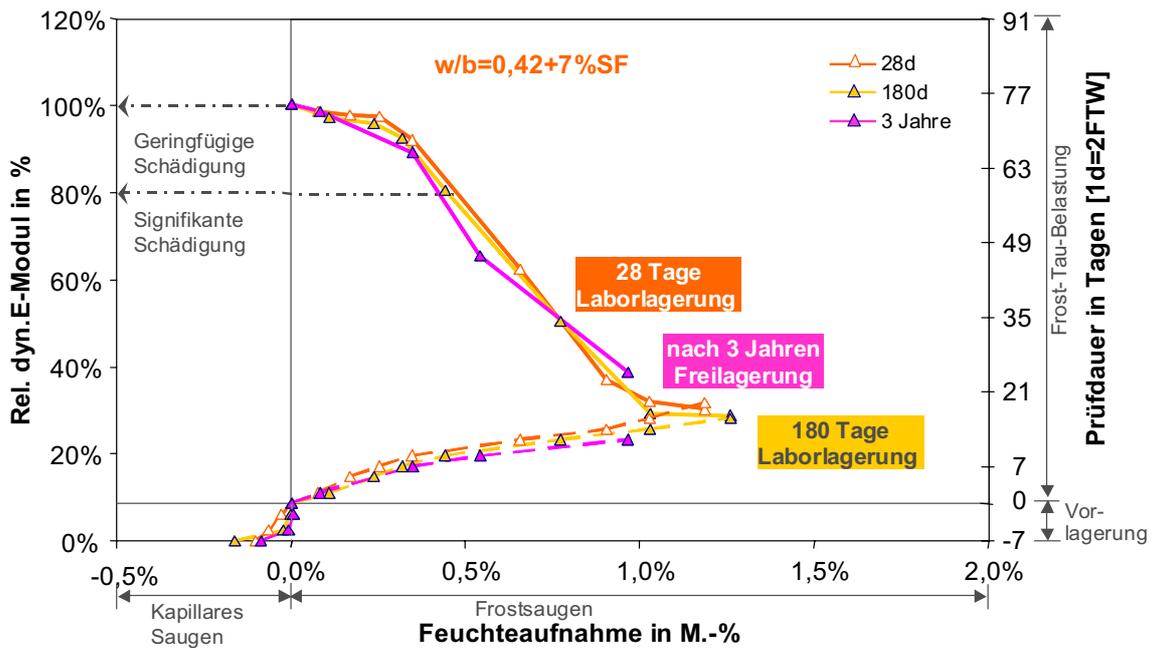


Abbildung 94: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchtaufnahme und Testdauer - CIF-Prüfung von Betonen mit  $w/b = 0,42 + 7\% \text{ Silika}$  im Alter von 28 Tagen, 180 Tagen sowie nach 3 jähriger Freilagerung (10 FTW, E-Modul 100%).

Effekte wie die zunehmende Entstehung von Rissen durch die erhöhte innere Selbstaustrocknung bis in die Randbereiche hinein sowie Dichtigkeit der Matrix spielen bei längerer Lagerung eine entscheidende Rolle und beeinflussen das Schadensverhalten älterer Proben negativ. Dies geschieht durch die erhöhte Feuchtaufnahme älterer Proben, da die Mikroeislinsepumpe den Probekörper effektiver sättigen kann. Im Gegensatz zu 28 Tage alten Proben kommt es dann zu einem früheren Schadenseintritt. Ein weiterer Grund für dieses Verhalten ist die Verdichtung der Gelporenstruktur infolge Alterung durch die nachträgliche puzzolanische Reaktion des Silikastaubes, wie sie Abbildung 97 zeigt. Dies führt dazu, dass sich die Sprödigkeit des Systems erhöht und Spannungen innerhalb der Matrix durch die Behinderung von Wasserumverteilungen zunehmen. Der bei den Serien mit  $w/b = 0,30$  und  $0,35$  trotz unterschiedlichen Prüfaltes nahezu identische E-Modulverlauf deutet darauf hin, dass kaum mehr Veränderungen der Porosität mit zunehmendem Alter eintreten, so dass eine kritische Sättigung bei ungefähr gleichem Sättigungsgrad eintritt. Lediglich die Sättigungsgeschwindigkeit bzw. Saugrate variiert in Abhängigkeit des Prüfaltes. Es ist darüber hinaus denkbar, dass die in den Schrumpfporen befindliche Luft durch die höhere Feuchtaufnahme von der Wasserfront verdrängt wird, was aus Grundlagenuntersuchungen zum kapillaren Saugen von VOLKWEIN hervorgeht [V1]. So kann diese nicht mehr wie ein Puffer wirken und die Frostpumpe unterbrechen.

**Ohne Zusatzstoffzugabe** (Abbildung 95) zeigt sich dagegen kaum eine Beeinflussung des Frostwiderstandes durch die Alterung. Zwar erhöht sich bei  $w/b < 0,42$  mit dem Prüfaltes die Menge gefrierbaren Wassers im System (Serie R030), dennoch tritt keine tatsächliche innere Schädigung im Verlauf der Prüfung ein (Abfall auf 95-85%). In erster Linie trocknen durch die längere Lagerung infolge Selbstaustrocknung die Randbereiche aus, wodurch die kapillare Wasseraufnahme begünstigt wird. Die

Abnahme des E-Moduls auf 85% (180d, 3 Jahre) ist lediglich darauf zurückzuführen, dass die in den Randzonen befindliche Luft, entgegen der eindringenden Wasserfront verdrängt bzw. voran geschoben wird [V1]. Dadurch nimmt die Ultraschalllaufzeit nach einer gewissen Anfangsphase (bis zum Messbereich von 35 mm Höhe) aufgrund der geringeren Ultraschallgeschwindigkeit in Luft zu und lässt Mikrorisse vermuten, die allerdings, wie gleichzeitige Messungen mit Hilfe der Resonanzfrequenz belegten, nicht wirklich entstanden sind. Der mittels Biegeschwingung ermittelte E-Modul lag auch nach 112 FTW bei 100%.

Bei Mischungen mit  $w/b \geq 0,42$ , die im Alter von 28 Tagen bereits einen mittleren bis geringeren Frostwiderstand aufwiesen, kann nach längerer Lagerung der Zeitpunkt des Überschreitens des Schädigungskriteriums in einen je nach Anwendungsfall kritischen Bereich fallen, so dass der Frostwiderstand als unzureichend einzustufen ist.

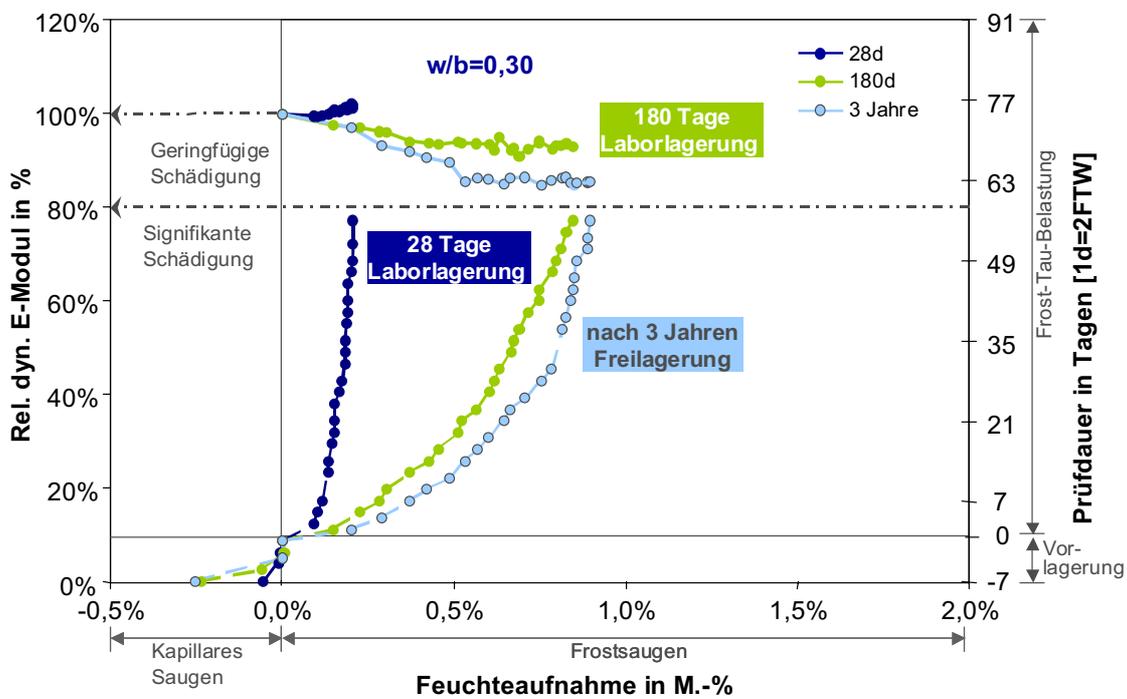


Abbildung 95: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchteaufnahme und Testdauer - CIF-Prüfung der Referenzbetone mit  $w/b = 0,30$  (R030) im Alter von 28 Tagen, 180 Tagen sowie nach 3 jähriger Freilagerung (10 FTW, E-Modul 100%).

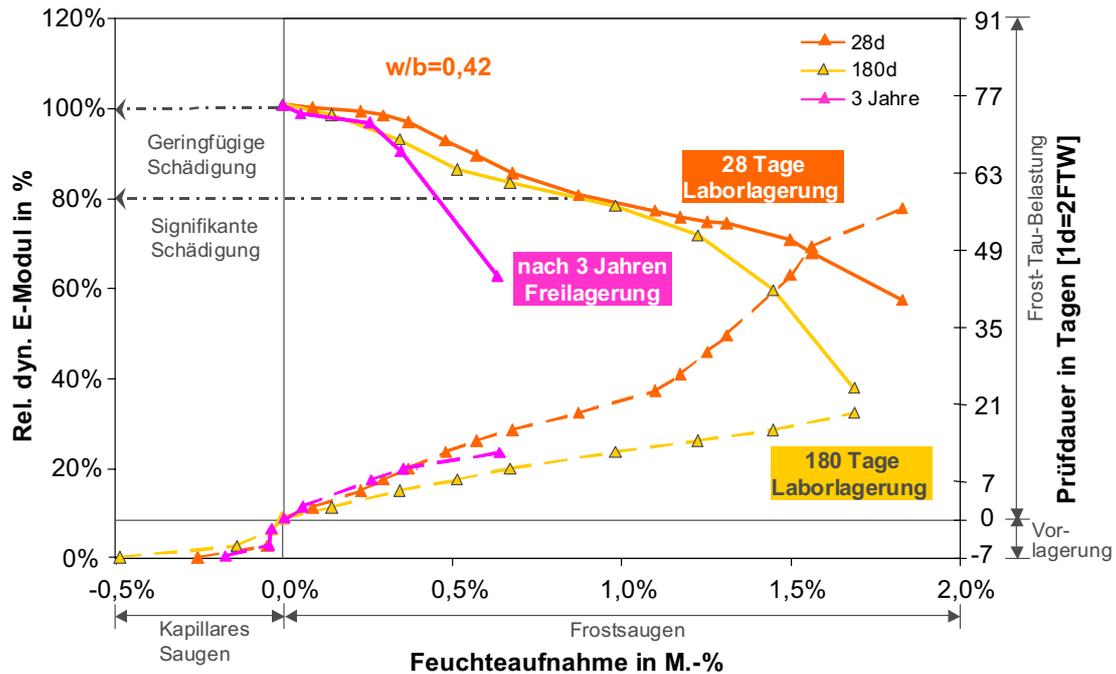


Abbildung 96: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchteaufnahme und Testdauer - CIF-Prüfung der Referenzbetone mit  $w/b = 0,42$  (R042) im Alter von 28 Tagen, 180 Tagen sowie nach 3 jähriger Freilagerung (10 FTW, E-Modul 100%).

Die **Porenradienverteilungen** der Silikamischungen (s. Abbildung 97, Abbildung 98) zeigen, wie oben bereits erwähnt, zum einen teilweise eine Verfeinerung der Mesogelporenstruktur, gleichzeitig nimmt die Menge des eingedrungenen Quecksilbers im Mikrokapillarporen mit dem Alter zu. Durch das veränderte Verhältnis Gel- zu Kapillarporen wird die Wirkung der Frostpumpe zusätzlich zu einer möglichen Rissbildung an der Oberfläche verstärkt.

Bei höheren  $w/b$ -Werten (S042-7) sind die Einflüsse der Alterung auf die Porenradienverteilung geringer. Trotz einer leichten Zunahme der Kapillarporosität unterschied sich die Sättigungsgeschwindigkeit innerhalb der CIF-Prüfung je nach Alter der Probe kaum voneinander (Abbildung 99).

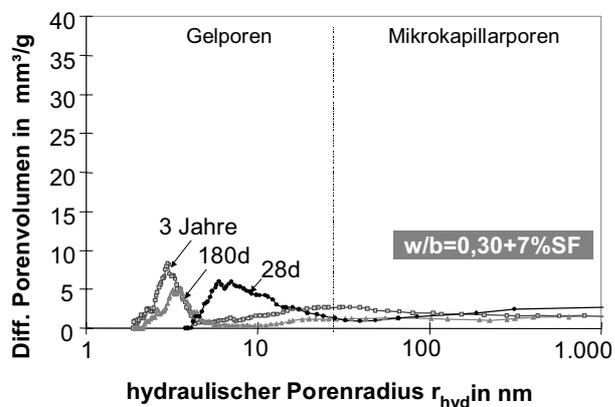


Abbildung 97: Differentielle Porenradienverteilung der Silikabetone im Alter von 28, 180 Tagen sowie nach 3 Jahren mit  $w/b = 0,30$ .

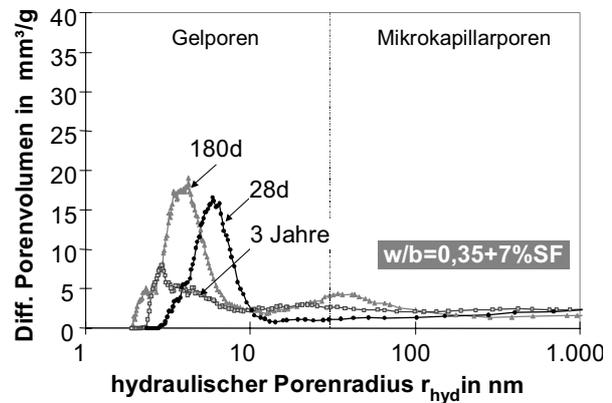


Abbildung 98: Differentielle Porenradienverteilung der Silikabetone im Alter von 28, 180 Tagen sowie nach 3 Jahren mit  $w/b = 0,35$ .

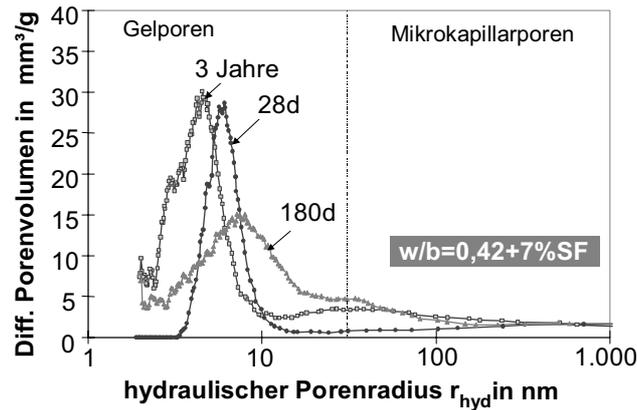


Abbildung 99: Differentielle Porenradienverteilung der Silikabetone im Alter von 28, 180 Tagen sowie nach 3 Jahren mit  $w/b = 0,42$ .

Beispielhaft sei in Abbildung 100 die verstärkte Neigung von Silikabetonen zur Rissbildung anhand von Mikroskopaufnahmen an einem Beton mit  $w/b = 0,35$  mit und ohne Silikastaub dargestellt. Es konnte an den Proben der Serie S035-7 eine vergleichsweise stärkere Mikrorissbildung bereits im Alter von 56 Tagen im Vergleich zu 28 Tage alten Proben festgestellt werden. Die Rissentstehung liegt in der Übergangszone, wobei die Risse zum nächst liegenden Korn verlaufen. Somit scheint die Kontaktzone trotz Zusatzstoffen eine Schwachstelle im System darzustellen, die z.B. infolge Selbstaustrocknung oder autogenem Schwinden zur Rissbildung neigt.

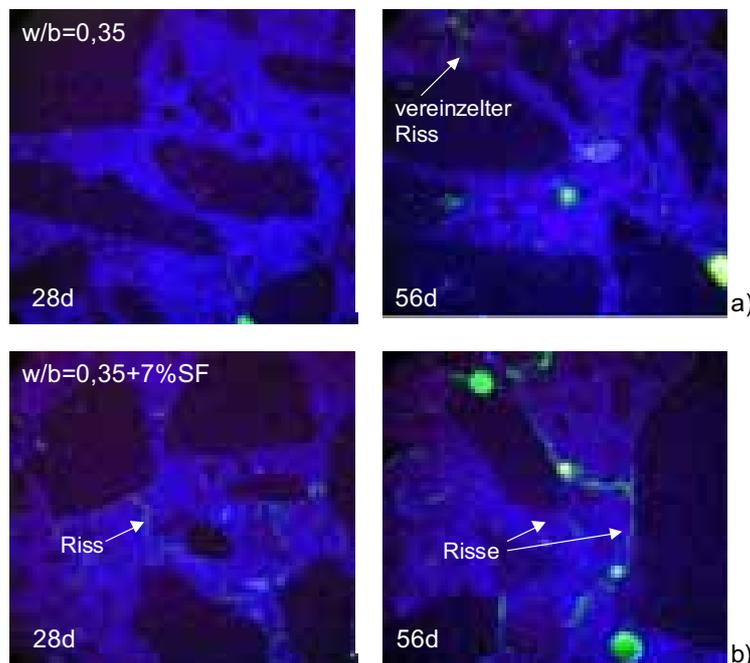


Abbildung 100: Vergleich von Lichtmikroskop- Aufnahmen eines Betons mit a)  $w/b = 0,35$  (R035) und b)  $w/b = 0,35 + 7\%$  Silika (S035-7) im Alter von 28 und 56 Tagen nach 7 Tagen Lagerung im Wasserbad und anschließender Klimakammeraufbewahrung.

In Kombination mit **Flugasche** konnte wiedererwartend durch die längere Lagerung der Probekörper keine Verbesserung des Frostwiderstandes festgestellt werden. Der Einfluss von Silika und die damit verbundene stärkere innere Selbstaustrocknung und erhöhte Rissbildung überwiegen in diesem Falle. Auffällig ist dennoch, dass sich

im Vergleich zu den reinen Silikamischungen die kritische Sättigung im Laufe der Zeit verändert. Dies bedeutet ebenso, dass die Porosität (einschließlich der Schrumpfporen) durch die Alterung bei Flugaschebetonen zuzunehmen scheint.

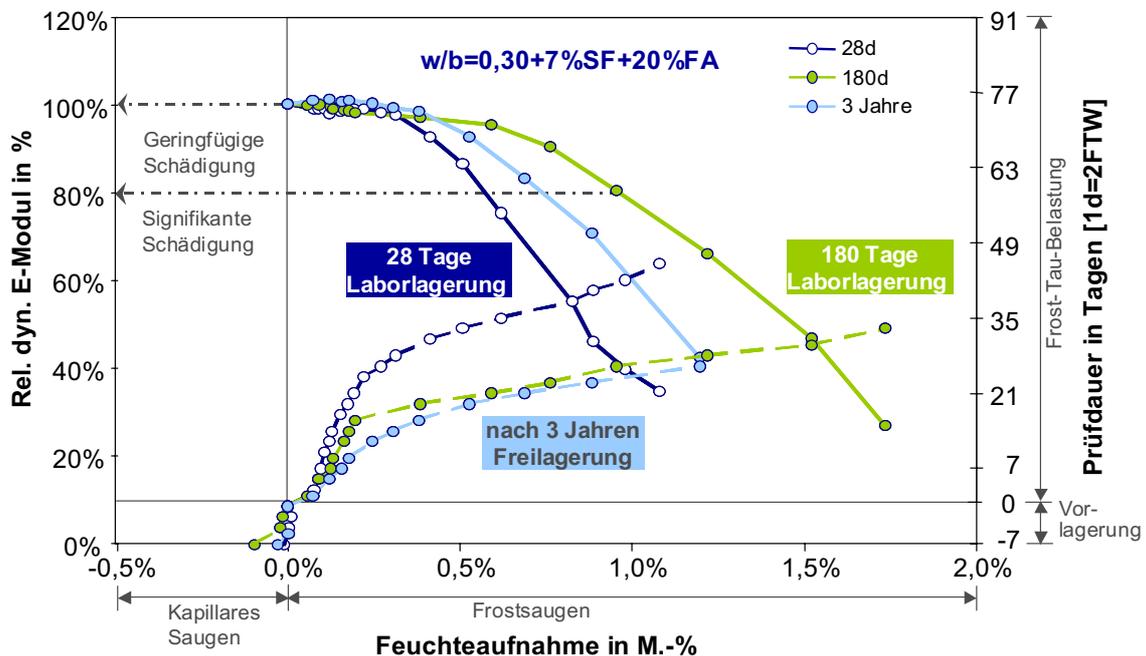


Abbildung 101: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchteaufnahme und Testdauer der Betone mit  $w/b = 0,30$  (FS030-20) in Kombination mit **Flugasche** und **Silika** im Alter von 28 Tagen, 180 Tagen sowie nach 3 jähriger Freilagerung (10 FTW, E-Modul=100%).

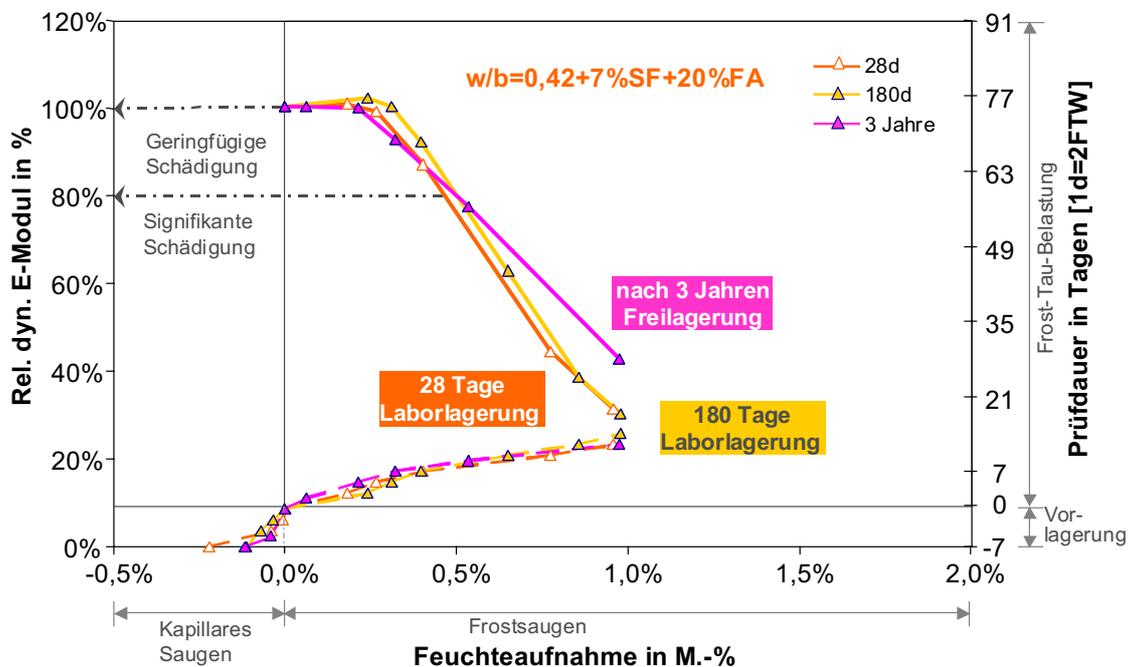


Abbildung 102: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchteaufnahme und Testdauer der Betone mit  $w/b = 0,42$  (FS042-20) in Kombination mit **Flugasche** und **Silika** im Alter von 28 Tagen, 180 Tagen sowie nach 3 jähriger Freilagerung (10 FTW, E-Modul=100%).

Eine positive Beeinflussung des Frostwiderstandes silika- und flugaschehaltiger Betone konnte allerdings mit einer an das Betonieren anschließenden längeren **Wasser-** oder **Wärmelagerung** erreicht werden. Proben der Serie mit  $w/b=0,35$  und

Silikastaub sowie 20% Flugaschezugabe (FS035-20), die einer Lagerung unter Wasser bis zum 56. Tag (+ 7 Tage Trocknung) oder einer Wärmebehandlung bei 30°C vor der CIF-Prüfung ausgesetzt waren, nahmen während der Befrostung weniger Feuchte auf, als die Proben, die einer reinen Klimakammer- oder kürzeren Wasserlagerung ausgesetzt waren (s. Abbildung 103). Es unterschieden sich die Sättigungsgeschwindigkeit sowie der Grad der kritischen Sättigung, so dass es durch die Nachbehandlungsvariation sowohl zu Veränderungen der Porosität als auch der Porenradienverteilung gekommen ist. Abbildung 104 enthält eine REM Aufnahme einer Probe nach der Wärmebehandlung. Im Gegensatz zu den Flugaschebetonen, die in der Klimakammer lagerten (s. Abbildung 57) und bei denen die unreaktierten Flugaschekugeln keine Anzeichen einer puzzolanischen Reaktion an der Oberfläche aufwiesen, bewirkt die Wärmebehandlung im Alter von 28 Tagen einen scheinbar besseren Verbund der Partikel mit der Zementsteinmatrix, da es zu einer Beschleunigung der Hydratation gekommen ist, wobei die Flugaschekugeln verstärkt als Keimbildner dienten. Es können in Abbildung 104 verstärkt C-S-H-Phasen auf den Kugeloberflächen beobachtet werden. Darüber hinaus ist anzunehmen, dass auch der Grad der puzzolanischen Reaktion durch die Nachbehandlung erhöht werden konnte (s. auch [F5]). Damit ließen sich die verzögerte und langsamere Feuchtaufnahme sowie der E-Modulverlauf der Serie mit Wärmebehandlung erklären. Ähnliche Beobachtungen konnten auch an den Proben der längeren Wasserlagerung gemacht werden (s. Abbildung 105).

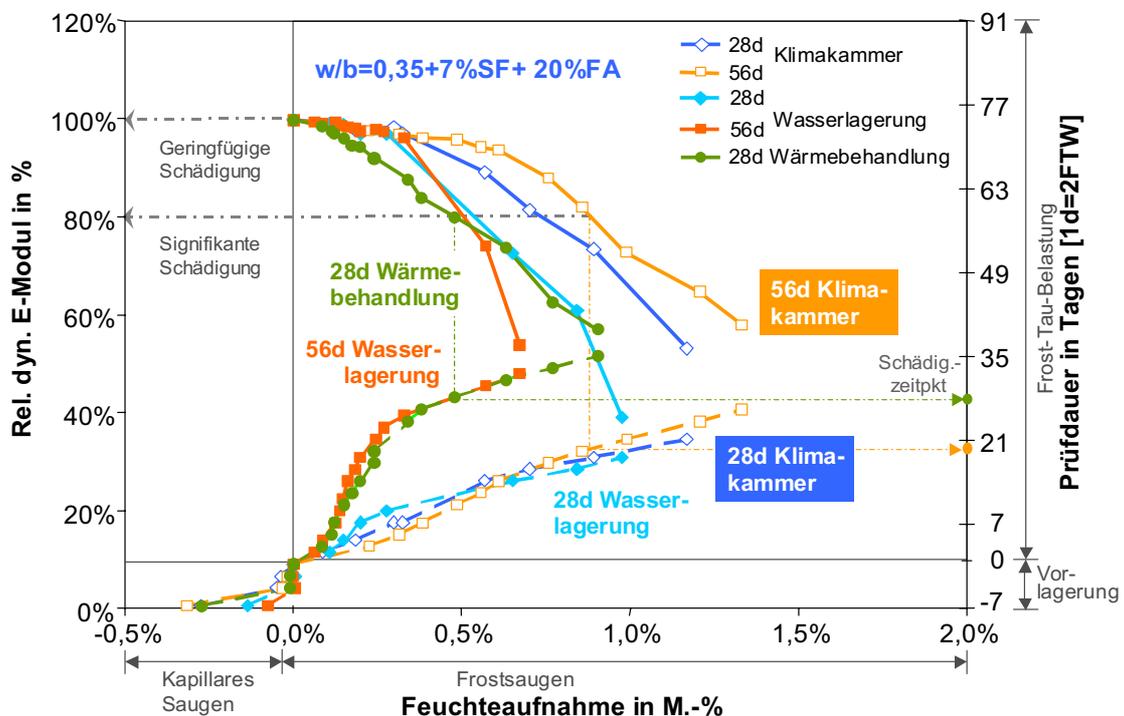


Abbildung 103: Kombinationsdiagramm - E-Modul, Feuchtaufnahme und Testdauer von Flugaschebetonen in Kombination mit Silika nach unterschiedlicher Nachbehandlung bzw. Vorlagerung. Betone mit  $w/b = 0,35$  und 7% Silika sowie 20% Flugasche (FS035-20).

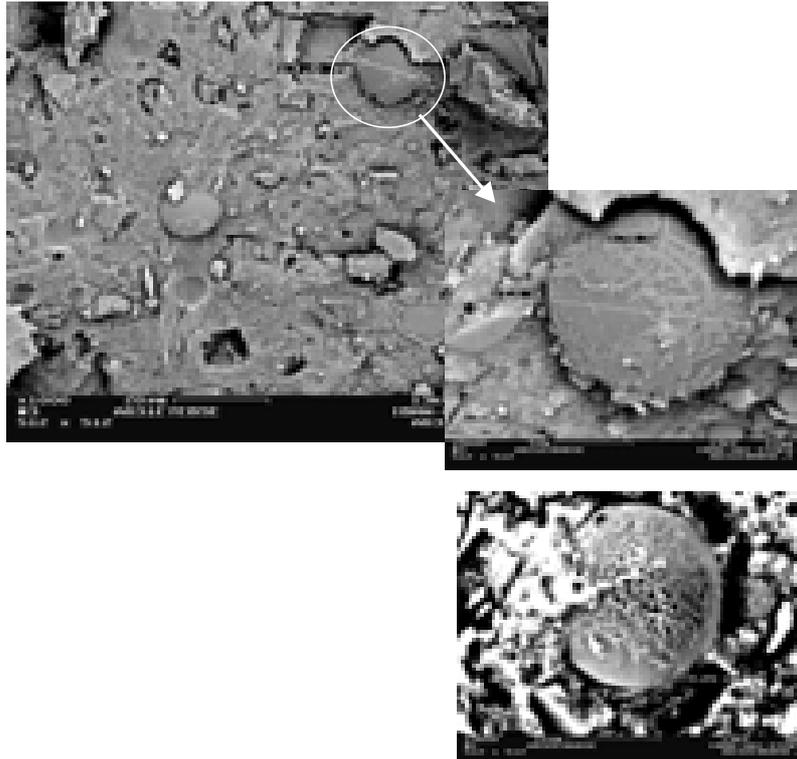


Abbildung 104: REM Aufnahme an einer Betonprobe der Serie mit  $w/b = 0,35$  und 7% Silika sowie 20% Flugasche (FS035-20), die nach der Herstellung eine Wärmebehandlung bei 30°C im Wärmeschrank erfahren hat. Hydratationsprodukte auf der Oberfläche der Flugaschekugeln sowie Verbesserungen des Verbundes sind zu erkennen. 1000 und 5000 fache Vergrößerung.

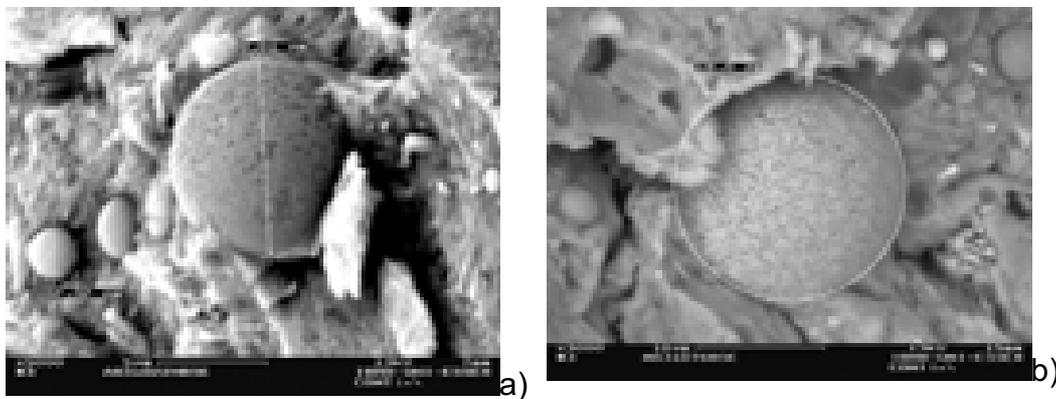


Abbildung 105: REM Aufnahme an einer Betonprobe der Serie **FS035-20**, die nach der Herstellung 56 Tage unter Wasser gelagert wurde. 5.000 und 3.000 fache Vergrößerung. Hydratationsprodukte auf der Oberfläche der Flugaschekugeln sind zu erkennen.

Bei **Luftporenbetonen** in Verbindung mit Silikastaub konnte kein Einfluss des Prüfalers auf die innere Schädigung beobachtet werden. Es stellte sich zwar ebenfalls eine leichte Erhöhung der Feuchteaufnahme (0,25 - 0,3 M.-%) ein, diese führte dennoch zu keiner kritischen Sättigung. Die Frostpumpe wird erneut aufgrund des hohen LP-Gehaltes unterbrochen, so dass eine tatsächlich eintretende Schädigung ausbleibt. Auch nach 3 jähriger Auslagerung konnte bei den Luftporenbetonen keine tatsächliche Abnahme des E-Moduls festgestellt werden. In allen Fällen stagnierte der E-Modul, berechnet aus der Ultraschallaufzeit, bei Werten zwischen 95 und 85%, wohingegen die Werte der Resonanzfrequenz bei 100% lagen. Die Abnahme des E-

Moduls ist wiederholt auf die Verdrängung der Luft, entgegen der eindringenden Wasserfront zurückzuführen, wodurch sich lediglich das Ultraschallsignal verändert.

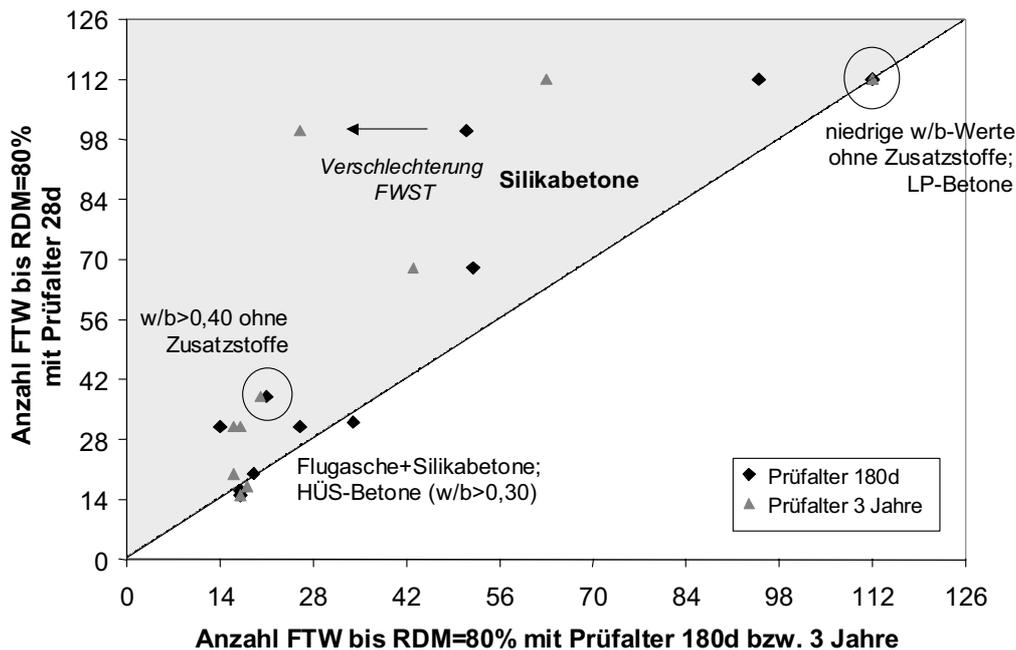


Abbildung 106: Vergleich Frostwiderstand (Anzahl FTW bis RDM =80%) verschiedener Betone mit Prüfalter 28 Tage im Vergleich zu 180 Tage bzw. 3 Jahre. Verschlechterung des Frostwiderstandes silikahaltiger Betone nach längerer Lagerung deutlich erkennbar.

Bei einem abschließenden Vergleich des Frostwiderstandes nach 28 und 180 Tagen Prüfung (s. Abbildung 106), zeigt sich, dass die Alterung bei zusatzstoffhaltigen Betonen insbesondere in Verbindung mit Silika und niedrigen w/b-Werten durch scheinbar zunehmende Rissbildung infolge innerer Selbstaustrocknung sowie der Veränderung der Porenradienverteilung einen negativen Einfluss auf den Frostwiderstand ausüben kann. Die Abnahme der inneren Feuchte, die sich positiv auf das Gefrierverhalten auswirken sollte, scheint durch andere Faktoren überlagert zu werden. Somit können Hochleistungsbetone mit einem anfänglich hohen Frostwiderstand nach wenigen Jahren in der Praxis Schädigungen aufweisen, die auf einen plötzlich erhöhten Wasserzutritt zurückzuführen sind.

Insbesondere im w/b-Bereich um 0,35 ist der Einfluss der Alterung entscheidend. Unterhalb dieses w/b-Wertes kann es aber auch in Verbindung mit einem anderem Zementtyp infolge des höheren Prüfalters wesentlich früher zu einem Unterschreiten des Schädigungskriteriums kommen. Bei höheren w/b-Werten wirkt sich trotz Zusatzstoffzugabe das höhere Prüfalter in den meisten Fällen nicht auf den Frostwiderstand aus. Luftporenbetone werden durch die Alterung hingegen unabhängig von der Zugabe an Zusatzstoffen und w/b-Wert nicht beeinflusst. Eine entsprechende Nachbehandlung zusatzstoffhaltiger Betone wie Wasserlagerung oder Wärmebehandlung kann den Frostwiderstand verbessern.

Dies bestätigt die in der Literatur zu findenden Aussagen. Durch die verstärkte Austrocknung der Randbereiche tritt eine höhere kapillare Feuchteaufnahme bei Wasserlagerung ein [B13]. FAGERLUND berichtete in seinen Untersuchungen mittels DSC

ebenfalls von einer mit der Zeit zunehmenden Erhöhung der gefrierbaren Wassermenge (s. Kapitel 2.5.1.2, [F3]). CWIRZEN und PENTTALA [C8] fanden in ihren Untersuchungen an silikahaltigen hochfesten Betonen heraus, dass sich die chemische Zusammensetzung der Kontaktzone nach längerer Lagerung verändert und die Rissbreiten innerhalb der Übergangszone infolge Selbstaustrocknung zunehmen.

Die Alterung ist aufgrund der gewonnenen Ergebnisse in die Bemessung mit einzubeziehen. Reine Silikamischungen sollten, je nach Zement bzw. Klinkeranteilen und Mahlfeinheit, für frostbelastete Bauteile nur in Verbindung mit einem w/b-Wert  $\ll 0,35$  verwendet werden, da andernfalls das Schädigungskriterium mit zunehmendem Alter frühzeitig unterschritten werden kann. Weitere Untersuchungen sind anzustreben.

### **3.4.3 Einfluss von Randeffekten**

#### **3.4.3.1 Selbstheilung bei Hochleistungsbeton im Vergleich zu Normalbeton**

Wie in Kapitel 2.5.2 erläutert, kann bei Hochleistungsbeton nach der Befrostung ein scheinbarer Rückgang der Schädigung, ausgedrückt durch eine Zunahme der US-Geschwindigkeit, beobachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Untersuchung dieses Phänomens verschiedene Hochleistungsbetonserien ebenfalls nach der Befrostung dem reinen kapillaren Saugen ausgesetzt und in Einzelfällen wiederholt befrosten. Dabei wurden begleitend die Druck- und Biegezugfestigkeit gemessen, um die eventuelle Zunahme der Festigkeit zu dokumentieren, sowie mikroskopische Untersuchungen durchgeführt, die ein mögliches Schließen von Rissen durch Hydrationsprodukte bestätigen sollten.

Untersuchungen an verschiedenen Hochleistungsbetonen bzw. Betonen mit Zugabe von Zusatzstoffen wie Silika und Flugasche bestätigten die Aussagen, die in der Literatur zu finden sind. In allen Fällen wies der E-Modul eine Zunahme während der wiederholten Feuchte- aber auch Klimakammerlagerung auf und zwar um so mehr, je größer die innere Schädigung am Ende der Befrostung war. Dies bedeutete andererseits, dass bei einer größeren Schädigung infolge Befrostung, die nachher wieder erreichten Werte durch Selbstheilung geringer ausfielen. Nach wenigen Tagen stagnierte der E-Modul je nach Vorschädigung bei einem bestimmten Wert, d.h. nicht in jedem Fall erreichte der E-Modul nach der erneuten Feuchtlagerung wieder den Ausgangswert von 100%.

Die Untersuchungen erfolgten fast ausschließlich an Balken mit den Abmessungen 250x70x70 mm. Da diese für die CIF-Prüfung mit Epoxidharz abgedichtet wurden, ergab sich ein von den bisher vorgestellten Ergebnissen trotz gleicher Zusammensetzung leicht abweichender Verlauf der Feuchteaufnahme und somit der inneren Schädigung. Die visuelle Begutachtung ergab, dass durch das sprödere Bruchverhalten Abplatzungen der Abdichtung an den Seitenflächen zu einer etwas höheren Feuchteaufnahme führten. Für die Interpretation der Ergebnisse in bezug auf den Selbstheilungseffekt sollte dies jedoch keine Rolle spielen.

Abbildung 109 zeigt exemplarisch den E-Modulverlauf, sowie die Feuchtaufnahme und Änderung der Biegezugfestigkeit von Serien mit unterschiedlichem w/b-Wert und Zugabe von Zusatzstoffen, wobei die oben beschriebenen Beobachtungen bestätigt werden. Die Biegezugfestigkeit, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessen wurde, nimmt im Gegensatz zur Ultraschallgeschwindigkeit wesentlich schwächer zu, obwohl dennoch ein Anstieg erkennbar ist. Bei der Prüfung lag die Prüflfläche stets in der Zugzone.

Die Feuchtelagerung macht deutlich, dass bei den Serien mit niedrigerem w/b-Wert im Vergleich zu Mischungen ohne Zusatzstoffe und mit höherem w/b-Wert eine Abnahme des Gewichtes infolge Oberflächentrocknung auftritt. Durch die dichte Struktur kann wiederum nur in den äußeren Randzonen Wasser verdunsten, während im Kern die Feuchtigkeit gespeichert wird. Aufgrund dessen findet ein Selbstheilungseffekt unabhängig von einem äußeren Feuchteangebot auch unter normalem Labor-klima statt.

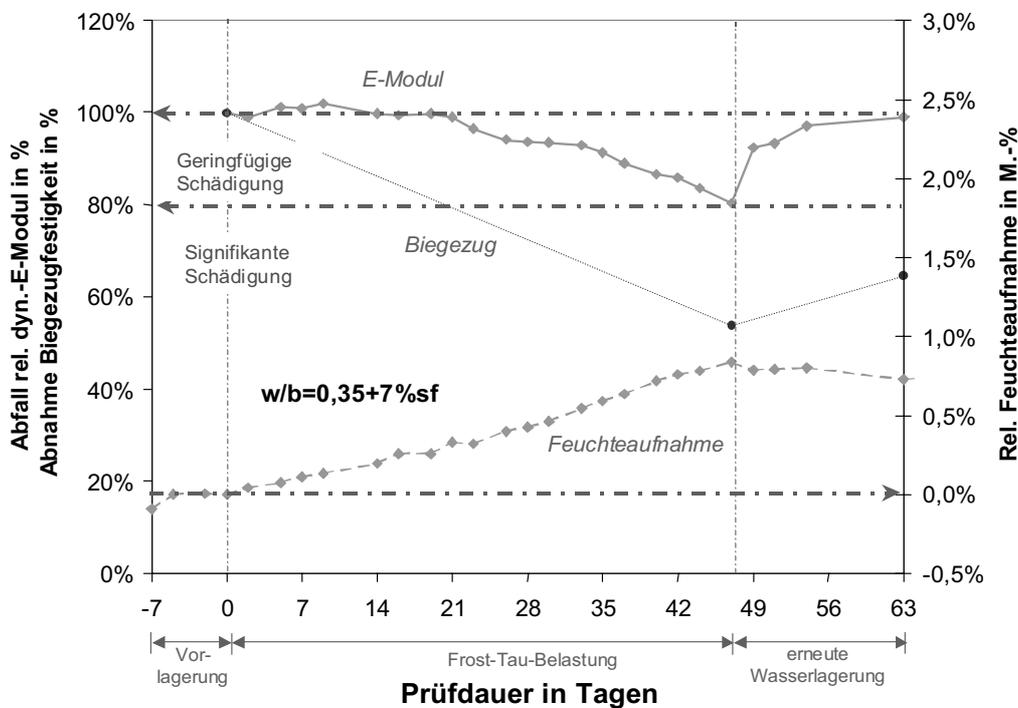


Abbildung 107: E-Modulverlauf und Biegezugfestigkeit vor bzw. während des CIF-Testes und anschließender Feuchtelagerung ohne Temperaturbelastung mit **w/b = 0,35** und **7% Silika (S035-7)**.

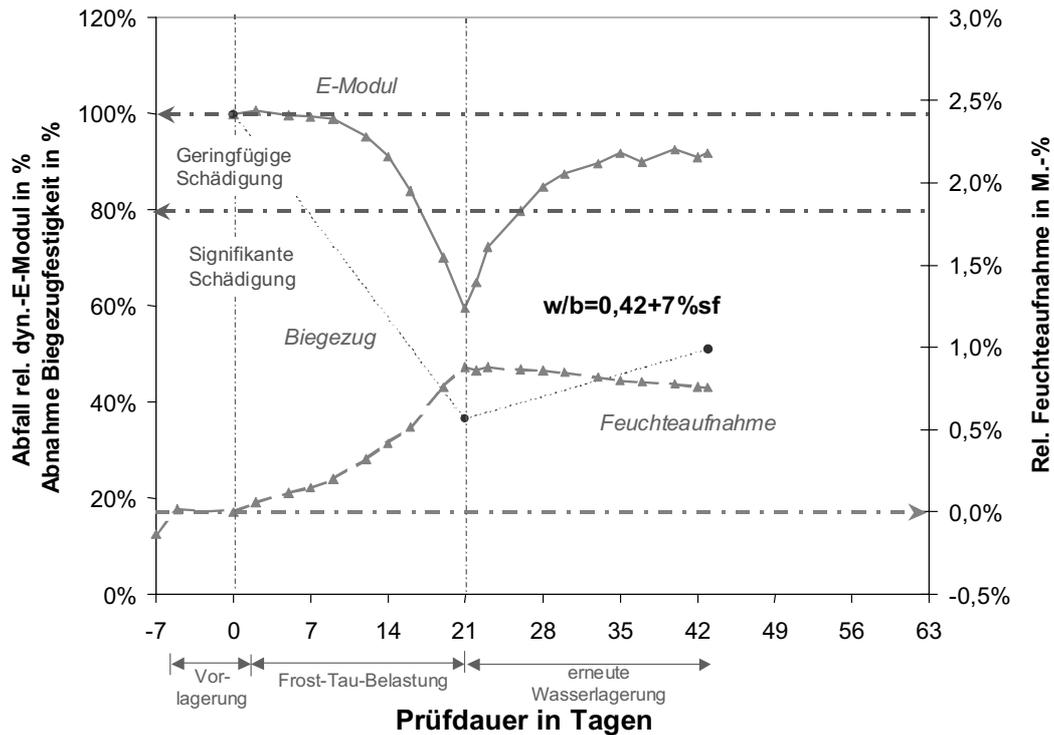


Abbildung 108: E-Modulverlauf und Biegezugfestigkeit vor bzw. während des CIF-Testes und anschließender Feuchtelagerung ohne Temperaturbelastung mit  $w/b = 42$  und **7%Silka** (S042-7).

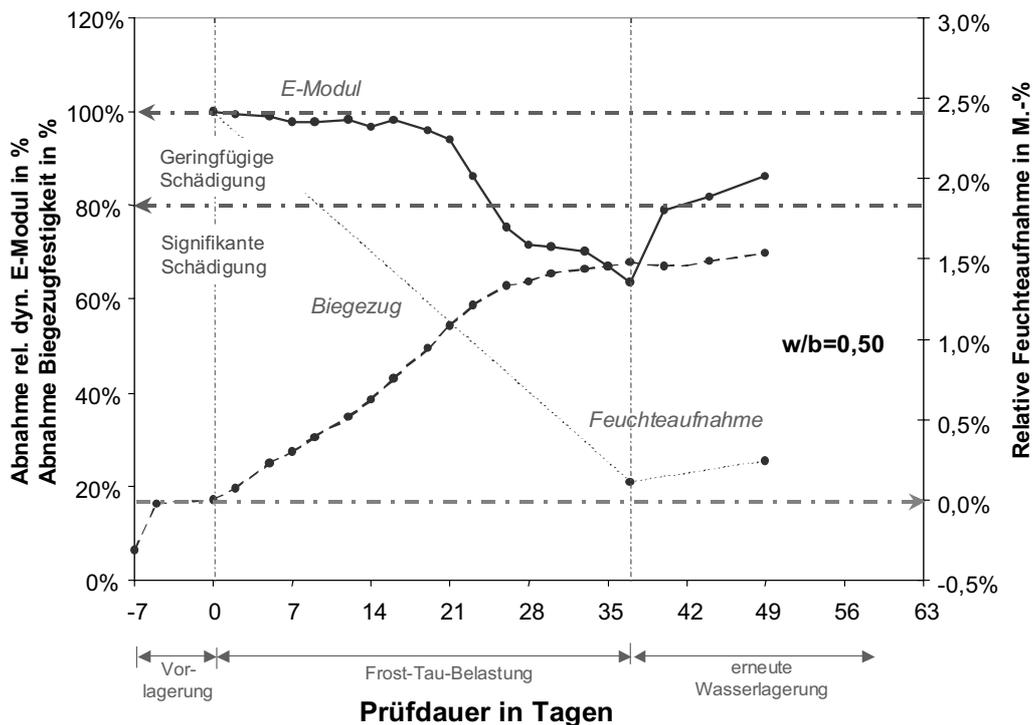


Abbildung 109: E-Modulverlauf und Biegezugfestigkeit vor bzw. während des CIF-Testes und anschließender Feuchtelagerung ohne Temperaturbelastung mit  $w/b = 0,50$  (R050).

Die Zunahme des E-Moduls hängt dabei entscheidend vom Grad der Schädigung ab, die durch die Frost-Tau-Wechselbelastung entstanden ist. Wie der nachfolgend dargestellte Vergleich sämtlicher geprüfter Betonserien zeigt, ist die Selbstheilung bei den Serien ausgeprägter, bei denen zuvor eine stärkere Rissbildung eingetreten ist.

Der Feuchtegehalt innerhalb der Probe spielt dabei ebenfalls eine Rolle. Über die entstandenen Risse kann mehr Wasser mittels Mikroislinsenpumpe während der CIF-Prüfung aufgenommen werden, welches später die Bildung neuer Hydratationsprodukte verstärkt. Der nachher erreichte Wert, bei dem der E-Modul ohne äußere Belastung wieder stagniert, korreliert dementsprechend ebenfalls mit dem Grad der zuvor erfahrenen Schädigung. Der Anstieg des E-Moduls ist aufgrund der Rissbreite also begrenzt. Je nach Zusammensetzung ist im Durchschnitt eine Zunahme der Ultraschallgeschwindigkeit von ca. 20-30% zu erwarten.

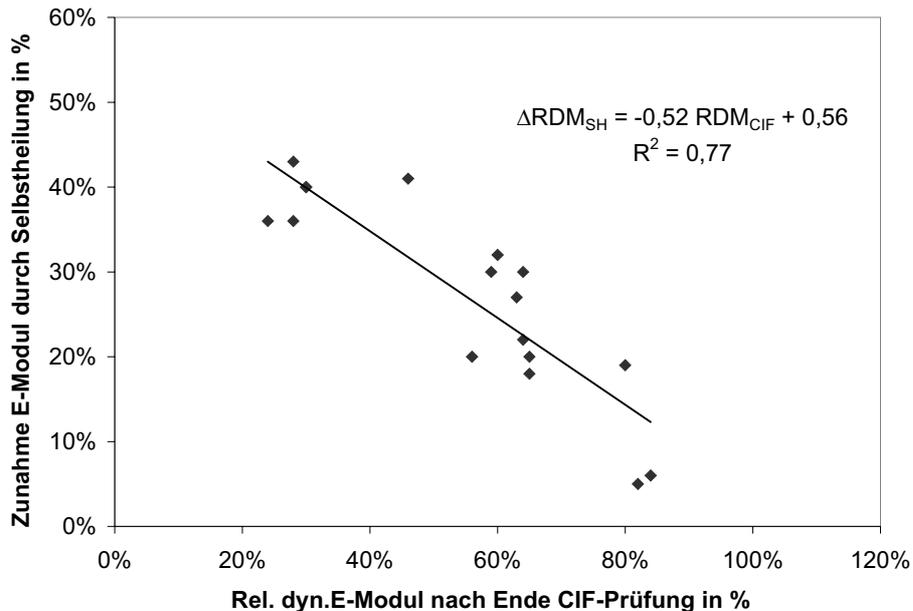


Abbildung 110: Vergleich des rel. dyn. E-Moduls nach Ende der CIF-Prüfung und Zunahme des E-Moduls nach erneuter Feuchtelagerung (Selbstheilung) in %.

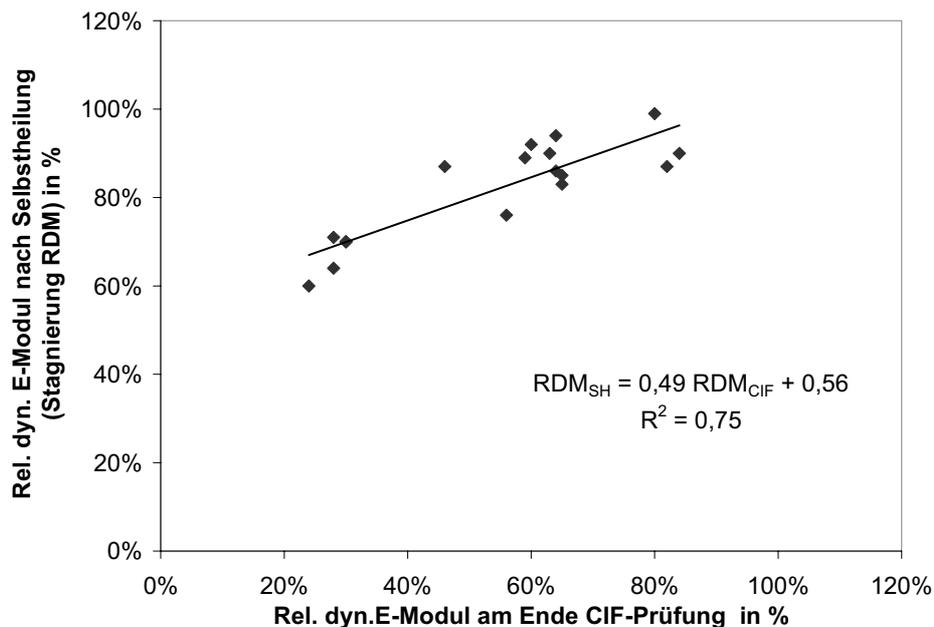


Abbildung 111: Rel. dyn. E-Modul nach Ende CIF-Prüfung im Vergleich zu den erreichten Werten nach erfolgter Selbstheilung in %.

Werden die Ergebnisse der **Quecksilberdruckporosimetriemessungen** vor und nach der Selbstheilung miteinander verglichen, wird eine Verschiebung des Maximalpeaks in Richtung der Gelporen deutlich. Obwohl es nach der Befrostung durch die Eisexpansionen und somit durch Rissbildung zu einer erhöhten Porosität innerhalb der Matrix gekommen ist, führt das teilweise Überbrücken der Risse und Hineinwachsen von C-S-H-Nadeln zu einer scheinbar dichteren Porenstruktur. Der Einfluss auf die spätere Feuchteaufnahme unter Befrostung und die Festigkeit ist aber verglichen mit einem ungeschädigten Beton geringer.

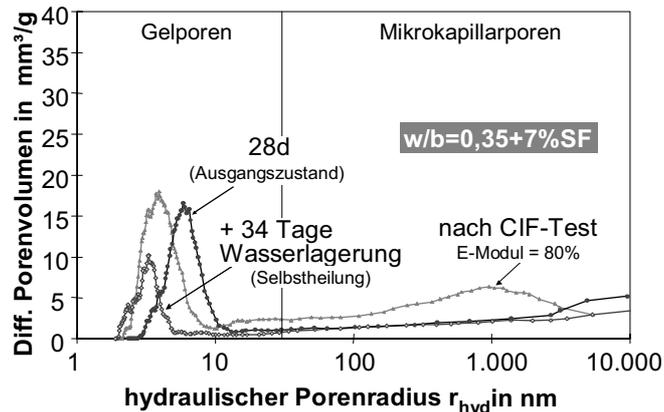


Abbildung 112: Differentielle Porenradienverteilung nach Ende der CIF-Prüfung sowie nach erneuter Feuchtelagerung (Selbstheilung) der Betone mit  $w/b = 0,35 + 7\%SF$ .

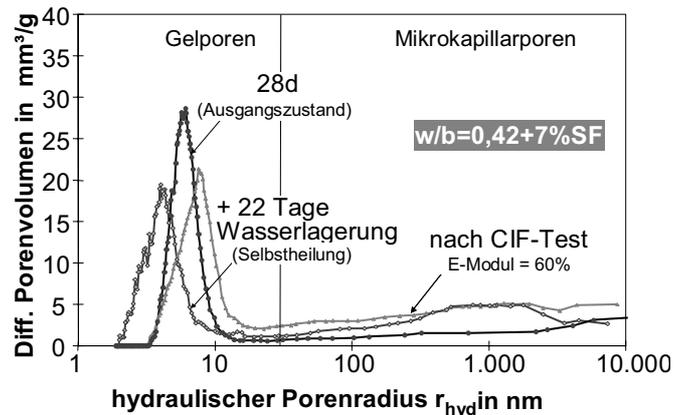


Abbildung 113: Porenradienverteilung nach Ende der CIF-Prüfung sowie nach erneuter Feuchtelagerung (Selbstheilung) der Betone mit  $w/b = 0,42 + 7\%SF$ .

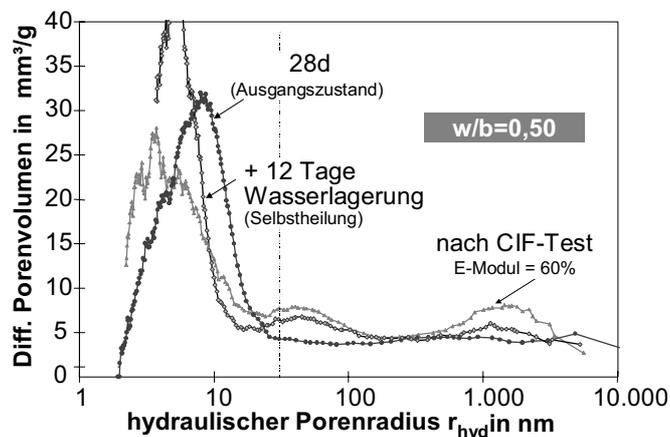


Abbildung 114: Porenradienverteilung nach Ende der CIF-Prüfung sowie nach erneuter Feuchtelagerung (Selbstheilung) der Betone mit  $w/b = 0,50$  (Referenz).

Dass das Schließen der Risse mit Hydratationsprodukten lediglich zu einer besseren Übertragung des Ultraschallsignals führt, verdeutlichen **Mikroskopuntersuchungen** mittels ESEM oder REM. Abbildung 115 und Abbildung 116 zeigen jeweils einen Riss vor und nach der Befrostung. Nach der Befrostung und Feuchtelagerung sind innerhalb der Risse neue Hydratationsprodukte entstanden. Abbildung 115d bestätigt, dass es sich bei dem Schließen der Risse lediglich um einige wenige C-S-H-Nadeln handelt, die den Riss tatsächlich überbrücken. Abgesehen davon, entstehen vermehrt C-S-H-Säume, die in den Riss zwar hineinwachsen, diesen aber nicht schließen (s. auch Abbildung A-3 und A-4 im Anhang). Damit ist auch die Streuung der Ergebnisse zu erklären, da das C-S-H-Wachstum innerhalb der Durchschallungsachse unterschiedlich ausgebildet sein kann. Diese Rissüberbrückung trägt zwar geringfügig zu einer Steigerung der Festigkeit bei, dennoch kann nicht von einem stabilen, festen Verbund ausgegangen werden. In Abhängigkeit der Rissbreite korrelieren E-Modulzuwachs und Biegezugfestigkeitsanstieg immer weniger miteinander.

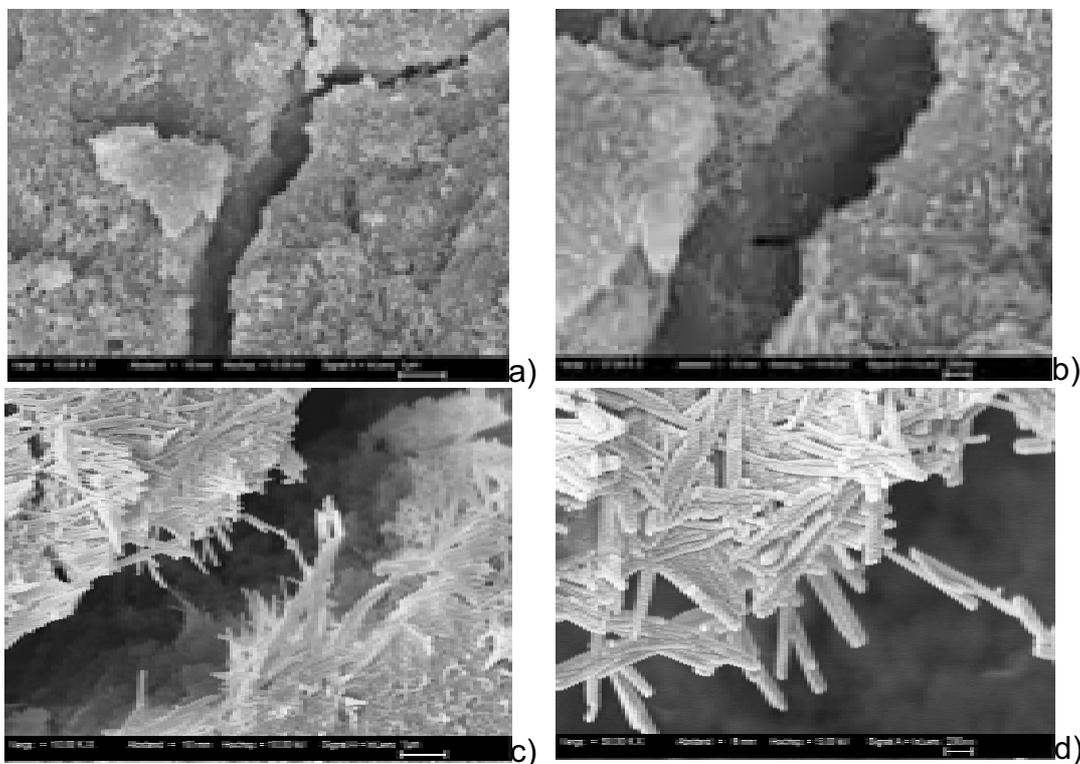


Abbildung 115: ESEM -Aufnahmen an Probekörpern mit  $w/b = 0,42$  und 7% Silika (S042-7); (a), (b) Riss direkt nach der Befrostung (10.000 – 28.000 fache Vergrößerung); (c), (d) Riss nach anschließender Feuchtelagerung mit neuen Hydratationsprodukten (10.000 - 30.000 fache Vergrößerung).

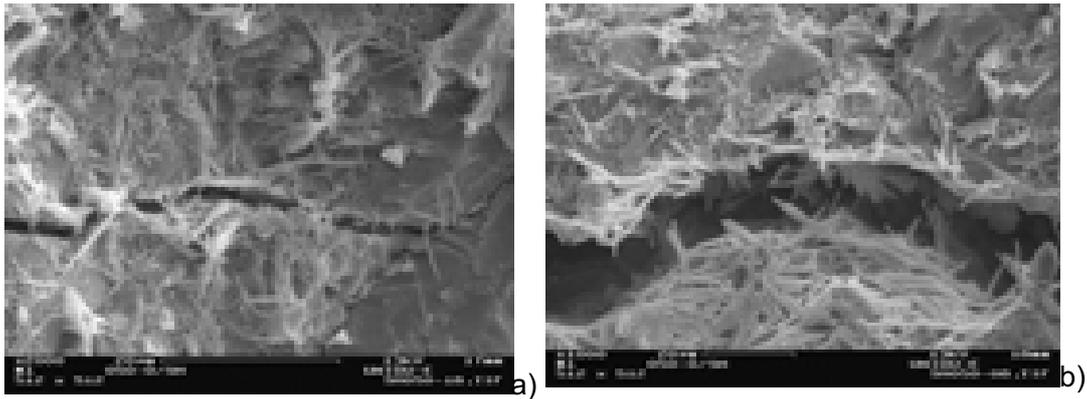


Abbildung 116: REM Aufnahmen eines C-S-H-Saums entlang eines Risses. Beton mit  $w/z = 0,50$  (R050); a) 2.000 fache Vergrößerung, b) 1.000 fache Vergrößerung.

Die Tendenz zur Selbstheilung hängt bei abschließender Betrachtung der Ergebnisse nicht allein von der Menge an Zusatzstoffen ab, sondern tritt auch bei Normalbeton auf. Zusatzstoffe sowie niedrige  $w/b$ -Werte begünstigen durch den geringeren Hydrationsgrad i.d.R. die Selbstheilung. Ausschlaggebend ist aber vielmehr die Feuchtemenge im System sowie die durch Frostschädigung eingetretene Rissbildung und die Rissbreite. Bei geringen Rissbreiten kann der Riss, wie auch schon JACOBSEN et. al. [J5] annahm, teilweise überbrückt werden, was dazu führt, dass die US-Geschwindigkeit wieder annähernd die Werte zu Beginn der Prüfung erreicht. Hinsichtlich der Festigkeit stellen diese Neubildungen allerdings keine festigkeitssteigernde Verbindung dar. Wie die Biegezuguntersuchungen ergaben, werden die Werte des ungeschädigten Zustandes bei weitem nicht wieder erreicht. Dies verdeutlichen auch die Messungen mittels Resonanzfrequenz. Die Zunahmen des darüber ermittelten E-Moduls fallen verglichen mit den Ultraschallwerten geringer aus, wenn auch die prozentuale Zunahme vergleichbar ist.

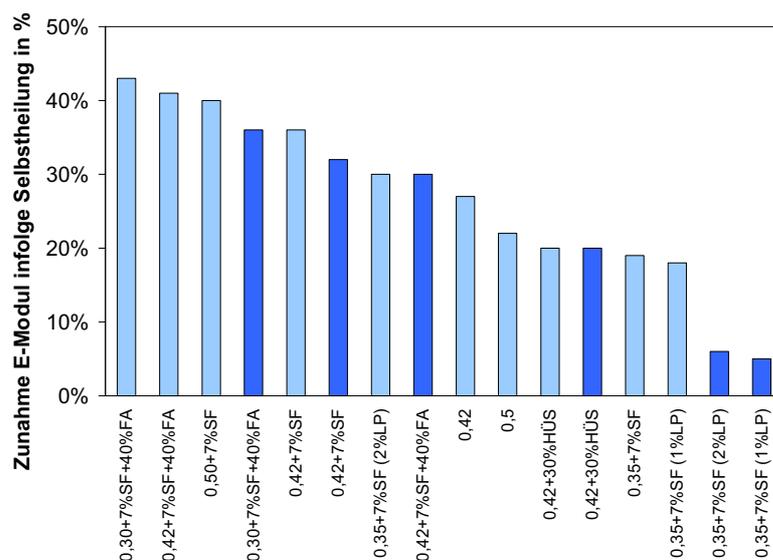


Abbildung 117: E-Modulzunahme durch Selbstheilung verschiedener Betone in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Die dunkler markierten Balken stellen Wiederholprüfungen der gleichen Serien dar und verdeutlichen die Streuung des Selbstheilungspotentials.

Selbstheilungseffekte sollten somit eine Rolle bei der Abschätzung der Lebensdauer spielen, dennoch ist deren Bedeutung für die Dauerhaftigkeit verglichen mit anderen Einflussfaktoren geringer. Für die Praxis bedeutet dies, dass Ultraschalluntersuchungen an Bauteilen zu irreführenden Ergebnissen und Schlussfolgerungen führen können. Sicherlich wird durch die im Laufe der Zeit immer wiederkehrende Sekundärhydratation eine gewisse Verlängerung der Lebensdauer erreicht, insbesondere durch die verlangsamte Feuchtaufnahme. Dies bestätigten auch Messungen an ausgelagerten Proben, bei denen während der Sommermonate eine Abnahme der Ultraschalllaufzeit beobachtet werden konnte. Ausgehend von Ultraschallwerten ist dann eine plötzlich eintretende starke Schädigungen schwierig vorherzusagen, da nur scheinbar eine Selbstheilung stattgefunden hat und die entstandenen Verbindungen keinen dauerhaften und dichten Verbund darstellen.

## 4 Resumee

### 4.1 Korrelation der Ergebnisse - Feuchteaufnahme und innere Schädigung

In den vorherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass innere Schädigung und Feuchteaufnahme direkt miteinander korrelieren, was sowohl für Hochleistungsbeton als auch für Normalbeton gilt. Darüber hinaus aber unterscheidet sich das Schadensverhalten von Hochleistungsbeton gegenüber herkömmlichen Betonen gravierend. Dies resultiert, wie bereits in Kapitel 3.3.3 dargestellt, aus einem veränderten Feuchteaufnahmeverhalten, wie es bei niedrigeren  $w/z$ - bzw.  $w/b$ -Werten in Verbindung mit Zusatzstoffen und Zusatzmitteln der Fall ist. Bei Normalbeton wird der Probekörper durch die höhere Porosität und das zusammenhängende Porennetz kontinuierlich gesättigt, weshalb ein kontinuierlicher Feuchteverlauf während der Befrostung vorliegt. Der E-Modul-Verlauf ist entsprechend ebenfalls von Beginn der Befrostung an langsam abnehmend. Der Zeitpunkt der kritischen Sättigung lässt sich schwerer bestimmen, da es hier i.d.R. keinen ausgeprägten Knickpunkt gibt (s. Abbildung 118). Der Beton wird also gemäß der eindringenden Wärme- und Feuchtefront stetig gesättigt und somit mehr und mehr geschädigt. Bei Hochleistungsbeton ist dies nicht der Fall. Hier kommt es insbesondere bei  $w/b$ -Werten unterhalb von 0,35 und Zusatzstoffen wie Silika aufgrund des extrem dichten Systems zu einer verzögerten Feuchteaufnahme während der ersten Frost-Tau-Wechsel. Der sich hier einstellende „Transportwiderstand“ führt zu einer deutlich verlangsamten Feuchteaufnahme. Während dieser Zeit bleibt eine innere Schädigung im Kern des Probekörpers zunächst aus. Bei Auftragung und Gegenüberstellung verschiedener E-Modulverläufe in Abhängigkeit der Zeit lässt sich dieses Verhalten anhand des  $y$ -Achsenabschnittes der Schädigungstrendlinie verdeutlichen (Abbildung 118). Während bei Normalbeton die Trendlinie im wesentlichen nahe des 100% Punktes liegt, schneidet diese bei Hochleistungsbeton die  $y$ -Achse oberhalb von 160%. Dies ist kennzeichnend für den zwar später, dafür aber plötzlich einsetzenden und rasch voranschreitenden Schädigungsprozess bei Betonen mit Zusatzstoffen und niedrigeren  $w/b$ -Werten.

Entsprechend lassen sich auch unterschiedliche Bereiche der Feuchteaufnahme während der zyklischen Temperaturbelastung in Abhängigkeit der Zugabe an Zusatzstoffen und Zusatzmitteln finden und charakterisieren. Die verschiedenen Phasen bzw. Feuchtebereiche, d.h. ihre Dauer sowie deren Auftreten, sind zwar in erster Linie  $w/z$ -Wert abhängig, werden aber von der Art und Menge an Zusatzstoffen und Zusatzmitteln ganz entscheidend beeinflusst.

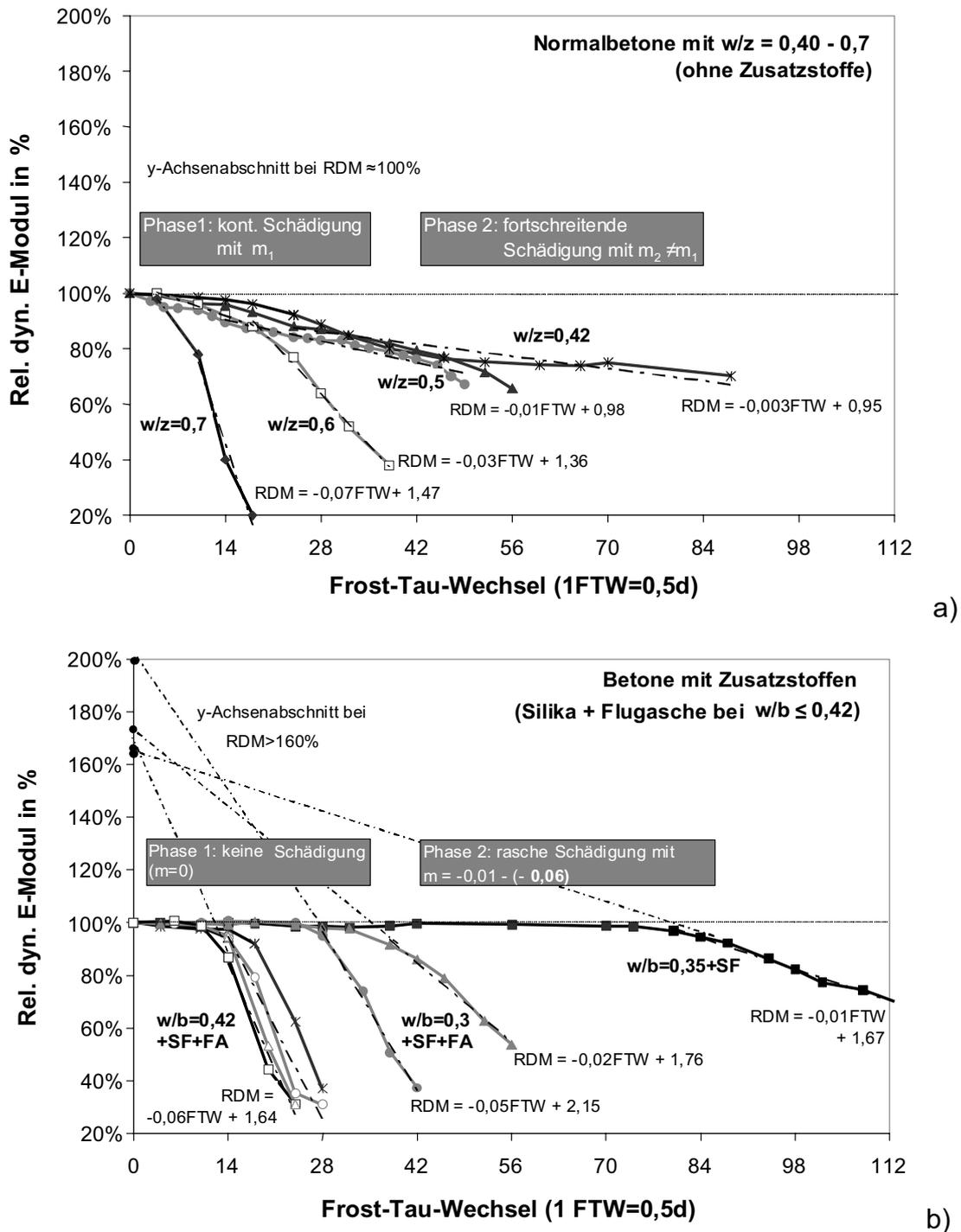


Abbildung 118: Gegenüberstellung der E-Modul Kurvenverläufe über die Zeit von **Normalbeton** (a) mit denen von **Hochleistungsbeton** bzw. Betonen mit Zusatzstoffen und niedrigen  $w/b$ -Werten (b).

#### 4.1.1 Einteilung der Betone in Schädigungstypen in Abhängigkeit des Feuchteaufnahmeverhaltens

Bei einem Vergleich sämtlicher geprüfter Betone stellte sich eindeutig heraus, dass in Abhängigkeit des Feuchteaufnahmeverhaltens drei Schädigungstypen unterschieden werden können. Alle untersuchten Betone wiesen dabei einen der drei nachfolgenden dargestellten Feuchteverlaufstypen auf. Eine Zusammenfassung der ver-

schiedenen Feuchtaufnahmestadien und deren Merkmale wird in Tabelle 13 gegeben.

### Typ 1 – sehr hoher Frostwiderstand

Die in Abbildung 119 exemplarisch dargestellte Wasseraufnahme einiger Betone während der CIF-Prüfung, die ganz charakteristisch für bestimmte Zusammensetzungen ist (s. Tabelle 14), ist verbunden mit einem extrem hohen Frostwiderstand. Eine innere Schädigung infolge Befrostung tritt zu keiner Zeit ein.

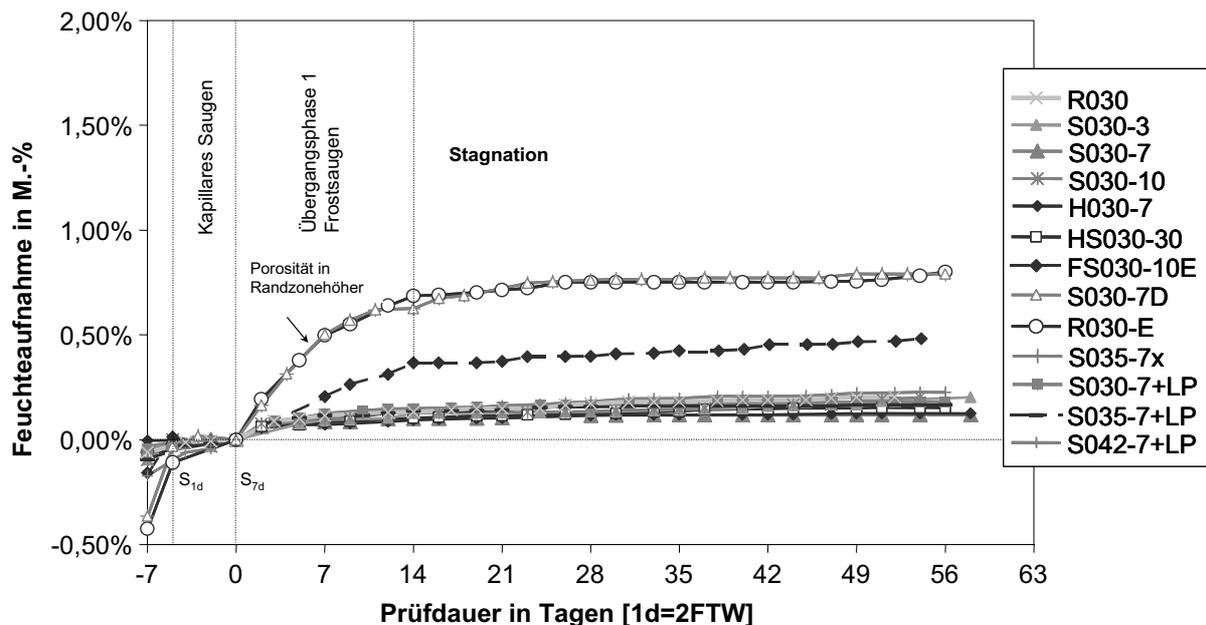


Abbildung 119: Beispiele Feuchtaufnahme Typ 1 – Betone mit sehr hohem Frostwiderstand.

Wie Abbildung 120 im Detail zeigt, ist bei dieser Gruppe von Betonen schon innerhalb des kapillaren Saugens der Sättigungsgrad  $S_{1d}$  nahezu identisch mit dem Wert nach 7 Tagen ( $S_{7d}$ ), was diesen Bereich ebenfalls von dem bei Normalbeton unterscheidet. Nach Beginn der zyklischen Belastung tritt nach einer extrem kurzen Übergangsphase, während der nur das kapillar aufgenommene bzw. in größeren Poren vorhanden Porenwasser in den randnahen Bereichen gefriert und zu einem kurzzeitigen Nachsaugen von Wasser führt, ein Stagnieren der Wasseraufnahme ein (Phase II). Während dieser Phase entspricht die Feuchtaufnahme einem nahezu geradlinigen Verlauf. Ursache hierfür ist zum einen das Ausbleiben einer Eisbildung aufgrund der geringen Porenradien, die durch Oberflächenkräfte ein Gefrieren der Porenlösung verhindern und zudem durch eine erhöhte innere Selbstaustrocknung einen äußerst geringen Feuchtegehalt aufweisen. Zum anderen werden Transportvorgänge extrem erschwert, was ebenfalls auf die Porenradienverteilung zurückzuführen ist, wie nachfolgend noch gezeigt werden wird. Darüber hinaus ist denkbar, dass auch die Schrumpfporen bzw. der luftgefüllte Porenraum durch die dichte umgebende Matrix nicht entweichen kann und wie ein Puffer wirkt, ähnlich also dem Verhalten wie es bei Luftporenbetonen der Fall ist. Bei diesem Schädigungstyp wird zu keinem Zeitpunkt eine kritische Sättigung erreicht, der Beton wird nicht geschädigt. Aufgrund dessen zeichnete sich in fast allen Fällen eine äußerst geringe Endfeuchte nach 112 FTW ab.

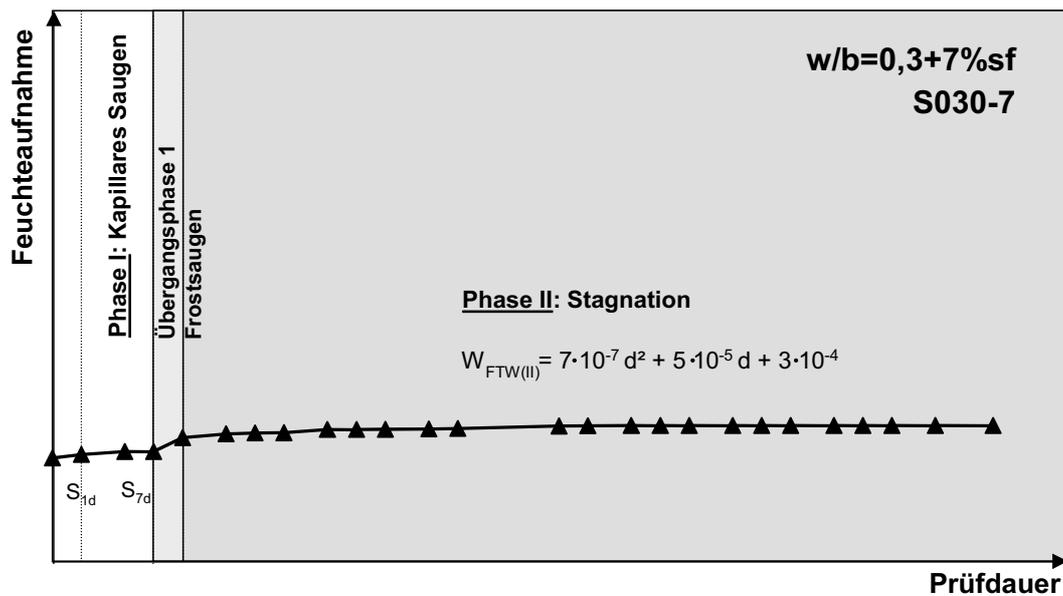


Abbildung 120: Beispiel Feuchteverlauf Typ1 – Beton mit  $w/b=0,3+7\%SF$ .

Die bei einigen der geprüften Betone zu Beginn der Befrostung beobachtete erhöhte Feuchtezunahme (hier ausgeprägte Übergangsphase 1) korreliert mit einer geringen Anfangsabwitterung der äußeren Randzone aufgrund von Karbonatisierungseffekten (z.B. bei CEM III Betonen).

Neben Betonen mit sehr niedrigen  $w/b$ -Werten konnten vor allem Luftporenbetone diesem Feuchteaufnahmetyp zugeordnet werden, da wie in Kapitel 3.4.1.3 erläutert die im Innern des Betons befindlichen Luft die Mikroislinsenpumpe unterbricht. Die Frostpumpe kommt also bei LP-Betonen sowie Betonen mit sehr dichter Porenstruktur bzw. entsprechender Porenverteilung (s. n. Kapitel) nicht zum Tragen.

### **Typ 2 – hoher bis ausreichender Frostwiderstand**

Eine Vielzahl an Betonen mit Zusatzstoffen wies einen mittleren Frostwiderstand auf, der sich insbesondere bei Einfluss weiterer Randbedingungen wie der Alterung oder Variation des Zementes durch ein verzögertes Feuchteaufnahmeverhalten einstellte. Bei dieser Gruppe von Betonen wird ähnlich wie bei dem vorherigen Schädigungstyp ein Nachsaugen von Wasser während der ersten Frost-Tau-Zyklen durch die Mikroislinsenpumpe verhindert. Es kann von einem Transportwiderstand gesprochen werden, der erst zu einem späteren Zeitpunkt überwunden wird.

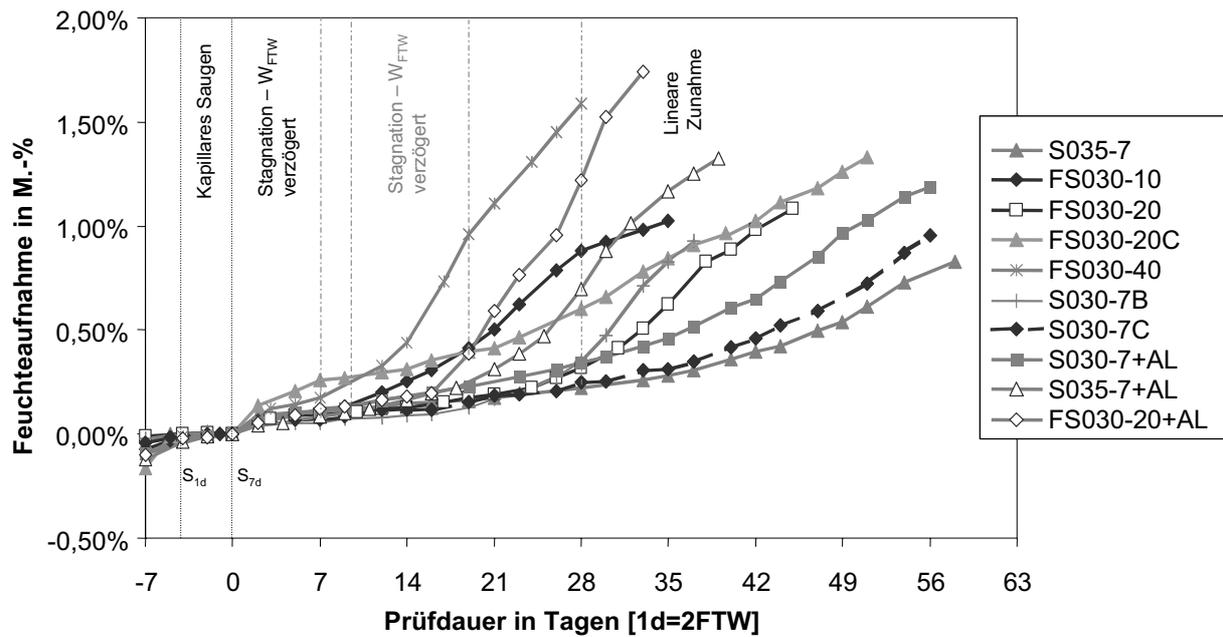


Abbildung 121: Beispiele Feuchteaufnahme **Typ 2** – Betone mit hohem bis ausreichendem Frostwiderstand.

Zur Verdeutlichung des Feuchteaufnahmeverhaltens der Gruppe 2 der Betone sei die Serie mit  $w/b = 0,3$  und 7% Silika sowie 20% Flugasche herausgegriffen (Abbildung 122). Während der ersten Zeit der Befrostung ist der Verlauf nahezu identisch mit dem des Typ 1 (Abbildung 119). Das nicht gefrierbare Wasser, was in den Gelporen vorliegt, kann aufgrund der dichten Zementsteinstruktur nicht zu den Eislinsen hinwandern. Hinzu kommen die wesentlich längeren Transportwege, da die Anzahl an größeren Poren entsprechend gering ist. Erschwerend wirkt sich bei Anwesenheit von Zusatzstoffen wie Silikastaub oder Flugasche zu dem noch der so genannte „*pore-blocking*“ Effekt aus, da sich diese Stoffe vorwiegend in Poreneingängen ansiedeln. Nach einer gewissen Anzahl an Frostzyklen geht allerdings die vorher nahezu konstante Wasseraufnahme in eine lineare Zunahme über. Erste Anzeichen für eine beginnende erhöhte Feuchtezunahme lassen sich durch die Übergangsphase 2 finden. Zeitlich verzögerte Wasserumverteilungen innerhalb des Probekörpers durch die Entstehung kleinster Eislinsen sowie feinste Mikrorisse infolge des durch den höheren Anteil an Gelporen bestehenden stärkeren Potentialunterschied führen dazu, dass die Mikroeislinsepumpe nun in vollem Umfang zum Tragen kommt. Eine kritische Sättigung wird schon bei äußerst geringen Werten erreicht. Das System wird instabil, die Porosität nimmt zu. Das Wasser aus den Gelporen ist nun in der Lage zu den Eislinsen in den größeren Poren oder Fehlstellen hin zu wandern, so dass während des Tauens externes Wasser von außen nachgesaugt werden kann. Diese Möglichkeit führt zu einer exponentiell ansteigenden Feuchtezunahme, mit gleichzeitig rasch voranschreitendem E-Modulverlust (s. Abbildung 123). Unabhängig von der ursprünglich niedrigeren Porosität werden bei Fortführung der Prüfung Werte ähnlich derer von Normalbeton erreicht. Dabei ist zu beachten, dass die Randzone schon eher geschädigt wird, als es im Kern des Probekörpers der Fall ist.

Ebenfalls denkbar ist, dass die bei Hochleistungsbeton im Innern eingeschlossene Luft die Mikroislinsepumpe ähnlich wie bei Luftporenbetonen unterbricht. Wie in der Literatur berichtet [M4], [V1] reichen schon kleinste Inhomogenitäten an der Oberfläche oder innerhalb der Porenstruktur aus, Luft entgegen dem eindringenden Wasser entweichen zu lassen. Dies könnte bedeuten, dass zu einem späteren Zeitpunkt die Luft aus den Randbereichen verdrängt und somit die Frostpumpe aktiviert wird.

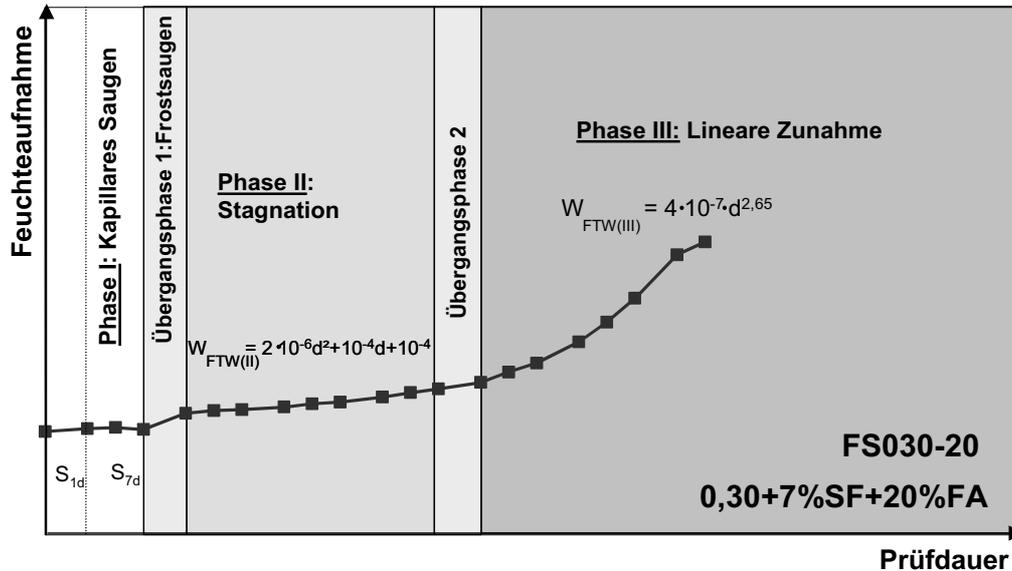


Abbildung 122: Beispiel Feuchteverlauf **Typ 2** – Beton mit w/b=0,30+SF+FA.

Die Korrelation zwischen innerer Schädigung und Feuchteaufnahme mit den verschiedenen Feuchtebereichen zeigt Abbildung 123. Deutlich zu erkennen ist die so genannte „Inkubationszeit“, bis zu der der Probekörper keine Schädigung erfährt. Durch diese ist die Nutzungsdauer entsprechend verlängert.

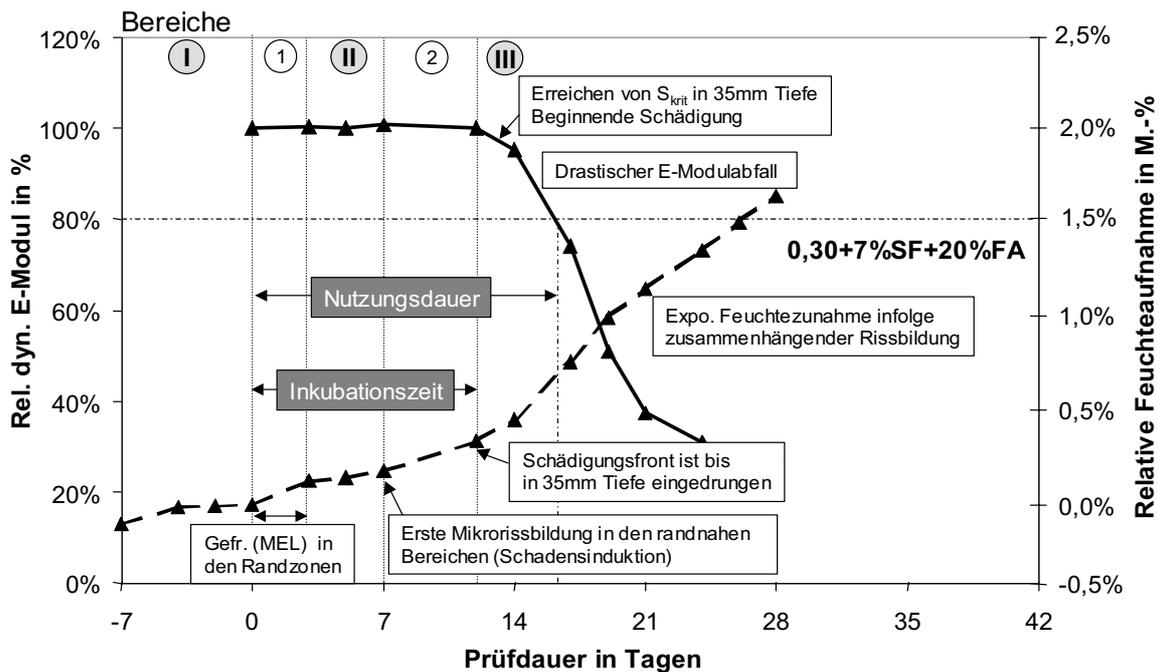


Abbildung 123: Beispiel Korrelation E-Modul und Feuchteverlauf – Betone des **Typ 2**.

Die Dauer der „Inkubationsphase“ hängt von verschiedenen Faktoren ab. Hauptursache sind vor allem die veränderte Porenstruktur sowie eine mögliche Mikrorissbildung infolge autogenem Schwinden.

### **Typ 3 – ausreichender bis geringer Frostwiderstand**

Bei der 3. Gruppe der Betone hinsichtlich des Feuchteaufnahmeverhaltens spielt die Kapillar- und Mesogelporosität eine größere Rolle. Betone mit entsprechendem Kapillarporensystem, wie es bei höheren w/b-Werten oder Ersatz von Zement durch Flugasche ( $k_F=1,0$ ) der Fall ist, kommt es direkt nach Beginn der Befrostung zu einer kontinuierlichen Feuchteaufnahme mit ebenso rasch eintretender und fortschreitender inneren Schädigung.

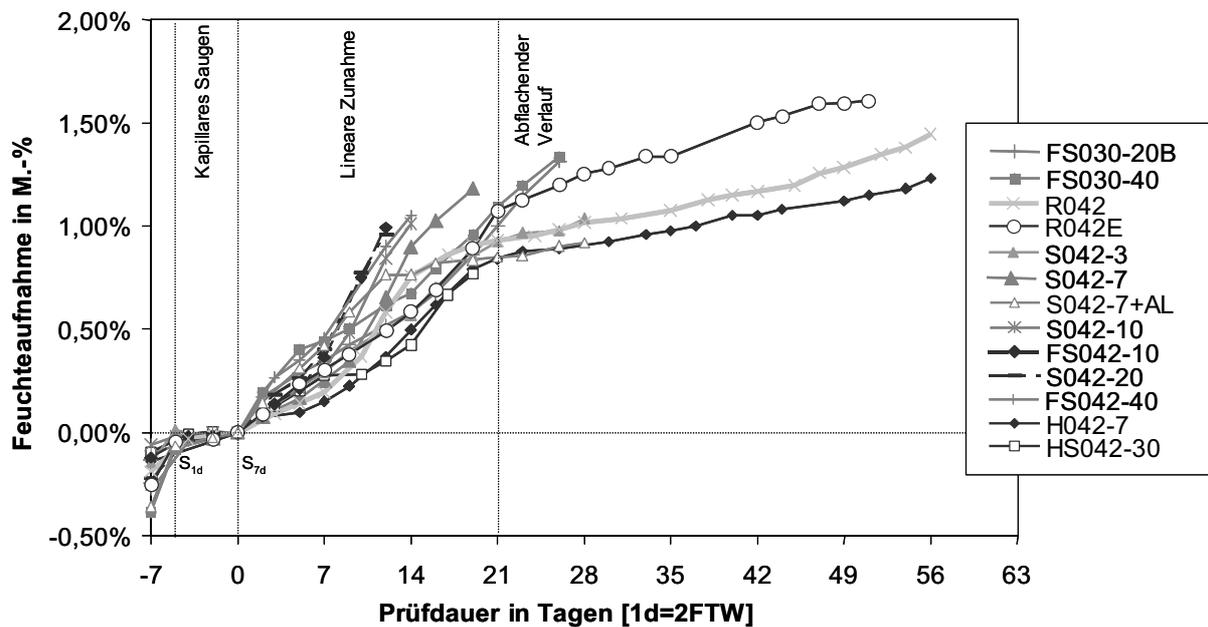


Abbildung 124: Beispiele Feuchteaufnahme Typ 3 – ausreichender bis geringer Frostwiderstand.

Die Kurven zeigen alle wie Abbildung 124 und Abbildung 125 beispielhaft verdeutlichen ein ähnliches Verhalten. Bei vielen Serien dieser Gruppe musste die Prüfung wegen der hohen inneren Schädigung frühzeitig abgebrochen werden. Bei einigen konnte die Prüfung allerdings bis 112 FTW weitergeführt werden. Bei ihnen zeigt sich eine weitere Phase IV, während der es bei Normalbetonen häufig zu einem Abflachen der Kurven mit ebenso stagnierendem E-Modulverlauf kommt. Bei höheren w/z-Werten beginnt diese Phase allerdings deutlich eher, als bei den hier vorgestellten, die i.d.R. Zusatzstoffe und Zusatzmittel beinhalten.

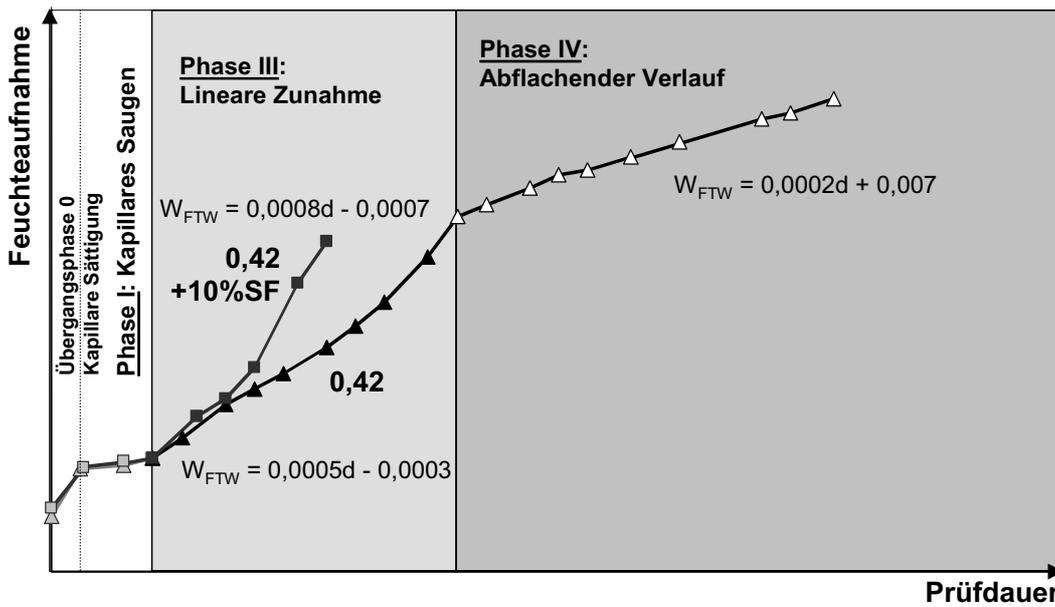


Abbildung 125: Beispiele Feuchteverlauf **Typ 3** – Beispiel Betone mit und ohne Zusatzstoffe.

In Tabelle 13 sind die verschiedenen Feuchtebereiche und deren Charakterisierung für Hochleistungsbeton sowie Normalbeton zusammen gefasst.

Tabelle 13: Phasen der Feuchteaufnahme bei Normal- und Hochleistungsbeton

Phasen	Merkmale	Normalbeton	Hochleistungsbeton
<u>Übergangsphase 0</u>	Abhängig von w/z-Wert	Hohe kapillare Sättigung, 90%-ige Sättigung erreicht	-
<u>Phase I:</u> Kapillares Saugen $S_{1d}, S_{7d}$	Abhängig von w/z-Wert sowie Zusatzstoffen	Ausgeprägtes Saugen durch entsprechend ausgebildetem Kapillarporennetz, $\Delta S_{1d} \gg \Delta S_{7d}$	Stark reduziertes Saugen aufgrund geringem Kapillarporengehalt, $S_{1d} = S_{7d}$
<b>FTW</b>			
<u>Übergangsphase 1</u>	Abhängig von w/b-Wert und Menge Kapillarporen	-	Bei leicht erhöhter Porosität oder Karbonatisierung ausgeprägter; sonst Gefrieren des kapillar aufgenommenen Wassers in den Randbereichen
<u>Phase II:</u> Stagnation	Abhängig von Gelporosität, keine innere Schädigung	-	Aufgrund der geringen Menge gefrierbaren Wassers; Frostpumpe deaktiviert; Dauer über Zusatzstoffe und Zusatzmittel beeinflussbar
<u>Übergangsphase 2</u>	Sehr geringer beginnender Anstieg; keine innere Schädigung	-	Bildung von ersten Mikrorissen; Frostpumpe setzt ein.
<u>Phase III:</u> Linearer Verlauf	Schnelle Feuchteaufnahme durch Rissbildung, Innere Schädigung schreitet voran	Gemäß Mikroeilinsenmodell sättigt die Frostpumpe den Beton kontinuierlich bis zur kritischen Sättigung; innere Schädigung beginnt nur leicht verzögert	Kritische Sättigung in 35mm Tiefe erreicht; sehr schneller Abfall des E-Moduls durch spröderes Bruchverhalten; extremer Anstieg der Feuchteaufnahme; Werte von Normalbeton werden erreicht

Phase IV: Abflachender Verlauf	Geringe Feuchteauf- nahme, Stillstand innere Schädigung	Ausbildung eines S-förmigen - Verlaufs aufgrund der voll- ständigen Sättigung des Probekörpers
--------------------------------------	---	---

Damit lässt sich grob eine Einteilung der Feuchteaufnahme und somit Schädigungstypen in Abhängigkeit der Mischungszusammensetzung vornehmen.

Tabelle 14: Zuordnung Schädigungsverlauf und „mix designs“

Typen	Merkmale	Mix Designs
Typ 1 Phase I+II, evtl. Über- gangsbereich 1	<b>Sehr hoher FWST</b> - kaum gefrierbares Wasser durch (a) geringe Porendurchmesser und (b) sehr hohe innere Selbstaus- trocknung - Feuchte im Kern geringer als in den Randzonen - lokale Eisbildung möglich - extrem dichte Porenstruktur - Luft wird eingeschlossen - MEL Pumpe sättigt den Beton nicht	Sehr niedrige w/b-Werte ( $<<0,35$ ) $\pm$ Zugabe von Zusatzstoffen wie Silika, Hüttensand (insbesondere ultrafeiner HÜS) oder Kombinati- onen aus Silikastaub und Hütten- sand, Zugabe von LP-Mittel (unab- hängig von w/b-Wert), CEM III Betone mit niedrigem w/b-Wert (Übergangszone 1 ausgeprägt)
Typ 2 Phasen I-III, evtl. Über- gangsbereich 1+2	<b>Hoher - ausreichender FWST</b> - gefrierbare Wassermenge leicht höher als bei Typ 1 - hohe innere Selbstaus-trocknung - dichtere Porenstruktur - Feuchte im Kern geringer als in den Randzonen - MEL Pumpe setzt verspätet ein	Häufig w/b-Werte zwischen 0,35 und 0,4 $\pm$ Zugabe von Silika; w/b $<0,35$ und Zugabe von Silika und Flugasche (zementabhängig (Klin- kerphasenanteile)), Dauer der Phase II hängt von Geporen- verteilung sowie Alterungseinflüssen (Mikrorissbildung, Luftverdrängung) ab, ebenfalls zementabhängig
Typ3 Phasen I, III+IV, evtl. Übergangs- bereich 1+2	<b>Ausreichender -geringer FWST</b> - gefrierbares Wasser vorhanden - Feuchte in den Randzonen i.d.R. geringer als im Kern - kontinuierliche Sättigung durch MEL Pumpe	w/b-Werte $>0,40$ , unabhängig Zugabe von Zusatzstoffen (Einfluss auf Gelporosität verschwindend gering), w/b $\geq 0,35$ mit Kombination Silika und Flugasche (zementab- hängig)

Eine schematische Darstellung der Unterschiede im Frostverhalten zwischen den drei Schädigungstypen könnte wie folgt aussehen:

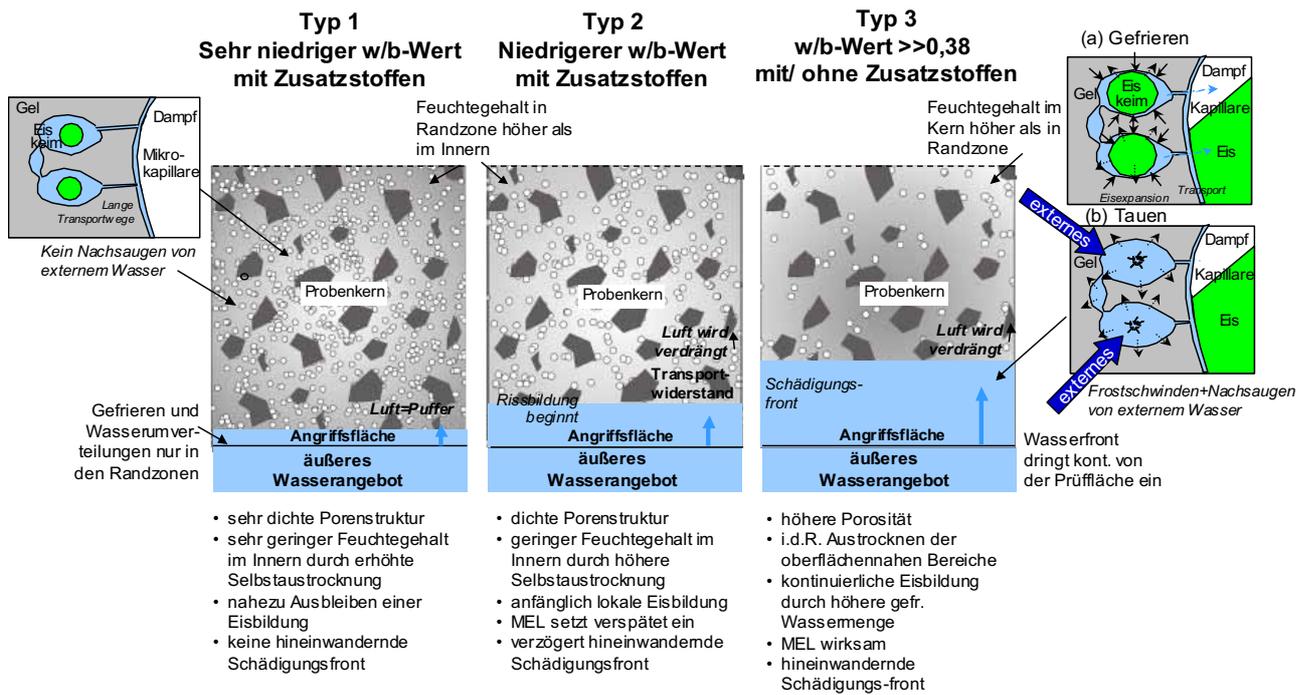


Abbildung 126: Schematische Darstellung der Unterschiede zwischen den drei Schädigungstypen im Falle einer Frost-Tau-Belastung.

#### 4.1.2 Abhängigkeit Sättigungsrate und Frostwiderstand

Wie gezeigt werden konnte, besteht eine enge Beziehung zwischen der Feuchteaufnahme und der inneren Schädigung, welche durch Erreichen einer kritischen Sättigung ausgelöst wird. Der Zeitpunkt des Schadenseintritts wird wesentlich von der Sättigungsgeschwindigkeit und damit Porenverteilung beeinflusst. Der Wert der kritischen Sättigung wird hingegen über die Porosität im Mikrobereich bzw. den freien Porenraum gesteuert. Wie die Ergebnisse zeigen, spielt letzteres bei Betonen in dem untersuchten w/z- bzw. w/b-Bereich zwischen 0,30 und 0,42 eine eher untergeordnete Rolle, da die Zeit, bis ein Schaden eintritt, für die Lebensdauer des Betons entscheidend ist. Dies wird auch durch das CIF-Abnahmekriterium bestätigt, welches den Frostwiderstand über die Anzahl an Frost-Tau-Wechseln bis zum Erreichen einer signifikanten Schädigung von 80% definiert.

Aufgrund dessen wurde im Rahmen dieser Arbeit als ein wichtiger Parameter zur Beurteilung die durchschnittliche Sättigungs- oder Saugrate gewählt, die Aufschluss über die Sättigungsgeschwindigkeit gibt. Diese wurde bis zum Ende der Prüfung oder aber Erreichen eines E-Modulabfalls von 60% in kg/m<sup>2</sup>d definiert. Trägt man diese gegenüber dem Frostwiderstand d.h. der Anzahl an FTW bis zum Erreichen des CIF-Schädigungskriteriums auf, ergibt sich die in Abbildung 127 dargestellte Abhängigkeit.

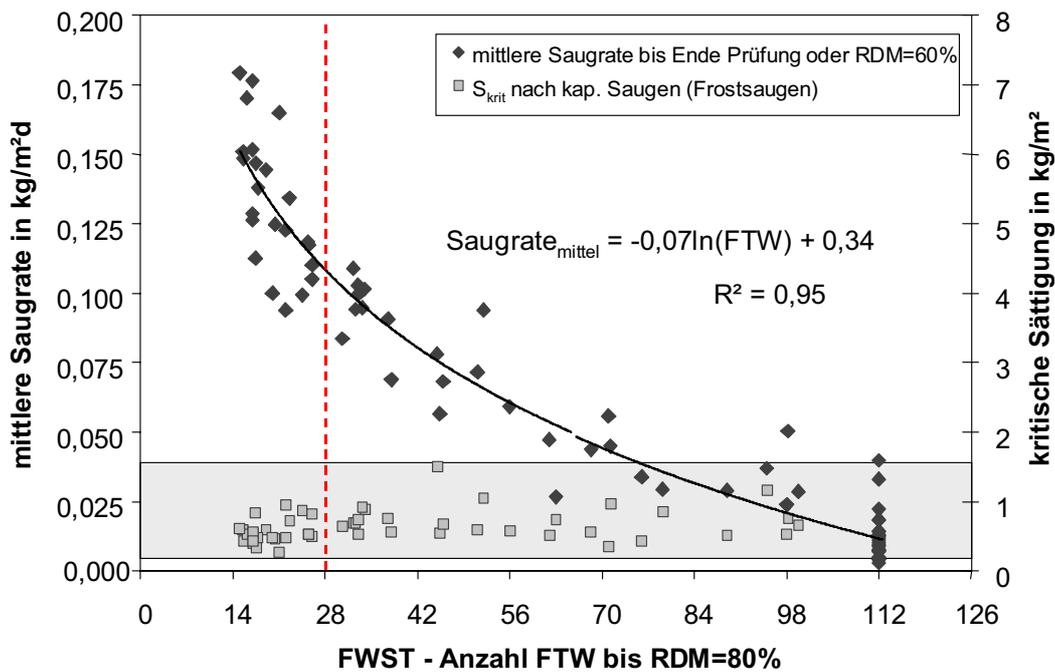


Abbildung 127: Zusammenhang zwischen Saugrate und Frostwiderstand sowie kritischer Sättigung in kg/m<sup>2</sup>.

Erkennbar ist, dass die durchschnittliche Saugrate bei den Betonen, die einen hohen Frostwiderstand aufwiesen, entsprechend reduziert war. Obwohl hierbei der Einfluss der verzögerten Feuchteaufnahme vernachlässigt wurde, ist eine ausreichende Korrelation zum Frostwiderstand gegeben. Betrachtet man dagegen die kritische Sättigung, d.h. den Feuchtegehalt, ab dem der E-Modulverlauf abknickt, hier ausgedrückt in kg/m<sup>2</sup>, so variieren die Werte nur geringfügig verglichen mit den Unterschieden innerhalb der Saugrate. Die Werte liegen je nach Porosität zwischen 0,27 - 1,5 kg/m<sup>2</sup> ( $w/z=0,5!$ ), was einer relativen Feuchteaufnahme von 0,15 - 0,82 M.-% (Abbildung 128) entspricht. Ein Zusammenhang zwischen kritischer Sättigung (durch Frostsaugen) und kapillarer Wasseraufnahme während der 7 tägigen Vorlagerung ist nur bedingt möglich, da die Porosität im Mikrobereich entscheidend ist. Da die zu untersuchenden hochfesten Betonserien insgesamt alle eine niedrige Porosität aufwiesen und der Einfluss der Zusatzstoffe auf diese gering ist, liegt die kritische Sättigung in einem ähnlichen Wertebereich. Dennoch kann für die Gruppe 3 der untersuchten Betone wie erwartet eine höhere kapillare Feuchteaufnahme beobachtet werden, bei gleichzeitiger Zunahme des kritischen Sättigungsgrades.

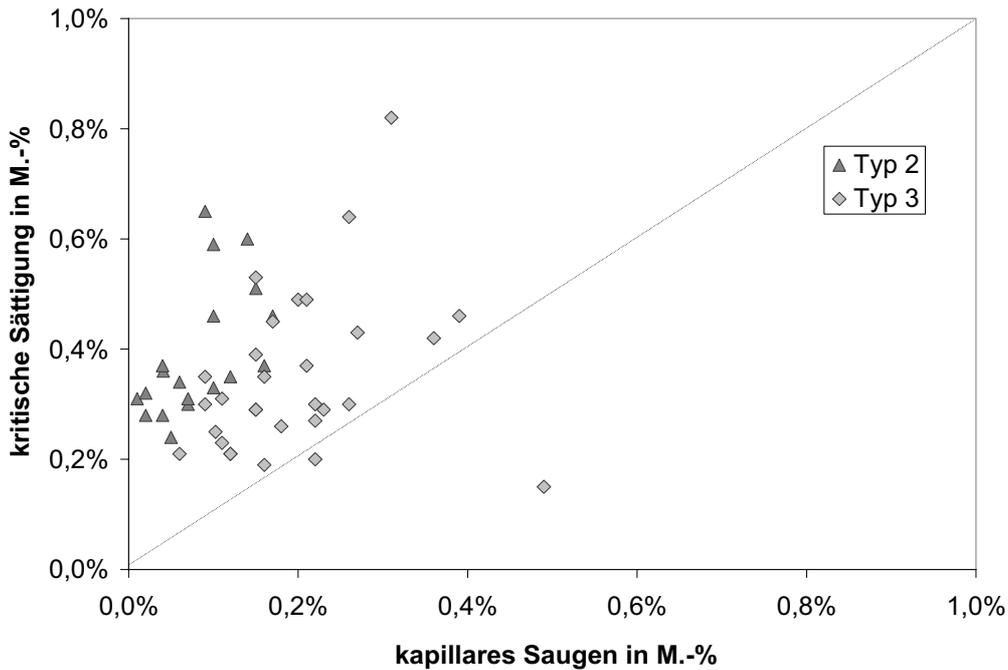


Abbildung 128: Zusammenhang zwischen kritischer Sättigung (ohne kapillare Vorsättigung) und kapillarer Wasseraufnahme der Betone des Typ 2 und 3.

Zwischen dem Luftporengehalt und dem Frostwiderstand konnte hingegen unterhalb von ca. 3% bei den untersuchten Betonvariationen kein erkennbarer Zusammenhang festgestellt werden. Wie Abbildung 129 verdeutlicht ist die Streuung zwischen frostbeständigen und nicht frostbeständigen Betonen hier extrem hoch. Dass bei steigenden Luftporengehalten der Frostwiderstand ebenfalls zunimmt, konnte unterhalb von einem Luftporengehalt von ca. 3% nicht bestätigt werden.

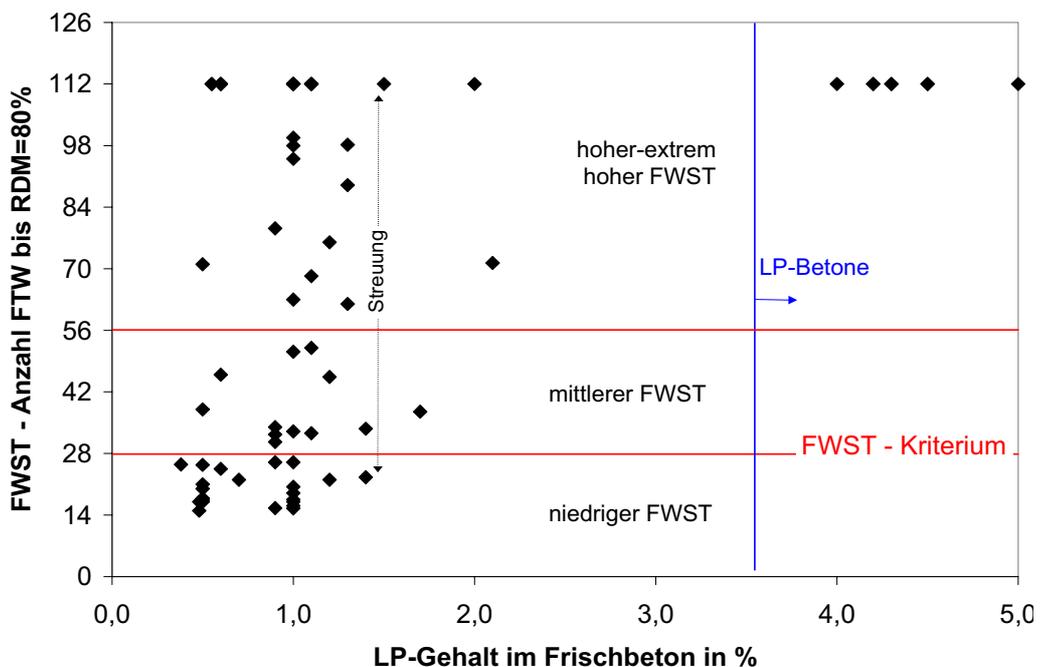


Abbildung 129: Zusammenhang zwischen Frostwiderstand und Luftporengehalt im Frischebeton sämtlicher geprüfter Betone. Oberhalb von 3,5% liegen die Betone mit Luftporenbildner (Punkte in diesem Bereich überschneiden einander).

## 4.2 Korrelation zwischen Feuchteaufnahme, innerer Schädigung und Porengrößenverteilung

Anhand einer intensiven Vergleichs- und Sensibilitätsanalyse der mittels Quecksilberdruckporosimetrie ermittelten Daten unter Berücksichtigung der Frostergebnisse, konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Frostwiderstand und dem Anteil bzw. Verteilung der Poren innerhalb des Mesogelporenbereichs abgeleitet werden. Bei Gegenüberstellung sämtlicher Messdaten unter Einbeziehung typischer charakteristischer Porenkennwerte wie Medianwert oder Grenzradius zeigte sich die größte Abhängigkeit bei der Verteilung der Porenfraktionen zwischen  $r_{\text{hyd}}=3,8$  und 30 nm. Das Verhältnis des eingedrungenen Quecksilbers ( $V_{\text{Hg}}$ ) bei diesen beiden Porendurchmessern lieferte die beste Korrelation zu den Ergebnissen aus der CIF-Prüfung. Da bei 30 nm der Übergang zwischen Mikrokapillar- zu Mesogelporen liegt und unterhalb von 3,8 nm der Übergang zum Mikrogelporenbereich beginnt, kennzeichnet dieses Verhältnis den Anteil der Poren im Mesogelporenbereich und stellt den gerade noch kapillar aktiven Bereich (30 nm bis 1  $\mu\text{m}$ ) dem passiven, der bereits vorstrukturiertes Wasser enthält, gegenüber (s. Abbildung 130).

$$PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)} = \frac{\sum_{i=30\text{nm}}^{k=3,8\text{nm}} V_{\text{Hg} \rightarrow k}}{\sum_{i=10\mu\text{m}}^{k=30\text{nm}} V_{\text{Hg} \rightarrow k}} \quad (20.)$$

Damit wird zwischen Poren unterschieden, in denen noch eine Mikroeislinnenbildung stattfindet, gegenüber den Poren, die vermehrt nur noch durch Kondensation befüllt werden können und eine zunehmende Gefrierpunktniedrigung des Porenwassers aufweisen. Mit zunehmendem Anteil dieser Poren bei gleichzeitiger Abnahme der Mikrokapillarporen, sinkt die Saugrate, die durch die Mikroeislinnen- oder Frostpumpe hervorgerufen wird.

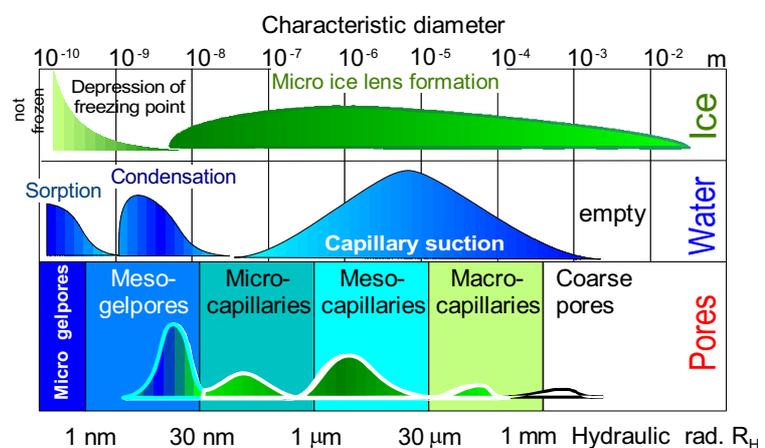


Abbildung 130: Eigenschaften der verschiedenen Porenarten nach SETZER [S26].

Beispielhaft sind in Abbildung 131, die die Quecksilbersummenkurven einiger repräsentativer Serien enthält, die Unterschiede bezogen auf die drei Schädigungstypen wiedergegeben. Die Porositätswerte sind auf einen Ausgangswert bezogen, stellen also nur relative Werte dar.

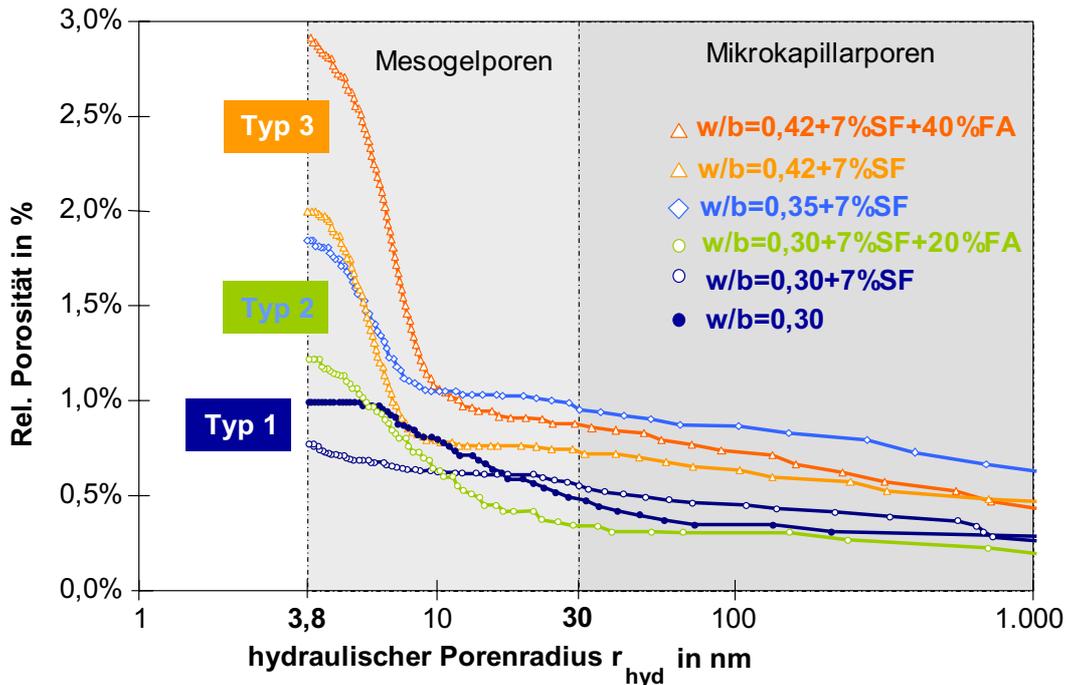


Abbildung 131: Integrale Darstellung des intrudierten Hg-Volumens, aufgetragen als Porosität bezogen auf einen Ausgangswert – Beispielhafte Zuordnung zu den verschiedenen Schädigungstypen in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

Dass das Porenverhältnis  $PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)}$  mit dem Schädigungsverhalten und damit dem Frostwiderstand zusammenhängt, lässt sich ebenfalls Abbildung 132 sowie Abbildung 133 entnehmen. Aufgetragen ist sowohl der Frostwiderstand als auch die Anzahl der Frost-Tau-Wechsel bis zum Erreichen des Schädigungskriteriums sowie die Saugrate in  $\text{kg/m}^2\text{d}$ . Eine Zuordnung zu den drei Schädigungs- und Feuchteaufnahmetypen ist abgesehen von einigen Ausreißern in nahezu allen Fällen möglich gewesen. Da die Ergebnisse auch die Daten aus der Prüfung des Alterungseinflusses enthalten, weist der Typ 2 eine stärkere Streuung auf und sollte als Übergangsbereich betrachtet werden. Der Unterschied zwischen Typ 1 und 3 wird dagegen deutlich. Da die Quecksilberdruckporosimetrie gewissen Rand- und Prüfeinflüssen unterworfen ist, sollte ein Absolutwert nicht zur Beurteilung herangezogen werden. Wie die Abbildung 132 und Abbildung 133 aber zeigen kann angenommen werden, dass ein Porenverhältnis von etwa 0,6 eine Grenze darstellt, ab der der Frostwiderstand erhöht und die Saugrate reduziert ist. Dies bedeutet, dass bei einer Erhöhung des Porenanteils  $r_{\text{hyd}}=30 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$  (bzw.  $1 \mu\text{m}$  aufgrund messtechnischer Ungenauigkeiten) bezogen auf das gesamt eingedrungene Quecksilber die Effizienz der Mikroseislinsepumpe zunimmt. Je höher der Anteil der Poren zwischen  $r_{\text{hyd}} = 3,8$  und  $30 \text{ nm}$  gegenüber des Mikrokapillarporenanteils hingegen ist, desto günstiger wirkt sich dies auf die Saugrate aus. Dabei hat sich eine Saugrate unter  $0,075 \text{ kg/m}^2\text{d}$  als günstig erwiesen, um einen hohen Frostwiderstand zu gewährleisten. Es lässt sich eine Einteilung je nach Schädigungsgrad im Verhältnis zur Porosität wie folgt vornehmen:

Tabelle 15: Einteilung des Schädigungstyps im Verhältnis zur Porosität

Schädigungstyp	Typ 1	Typ 2	Typ3
FWST	extrem hoch	ausreichend - hoch	gering - ausreichend
$PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)}$	$(0,6 <) PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)} \geq 0,8$	$0,6 \leq PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)} < 0,8$	$PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)} < 0,6$

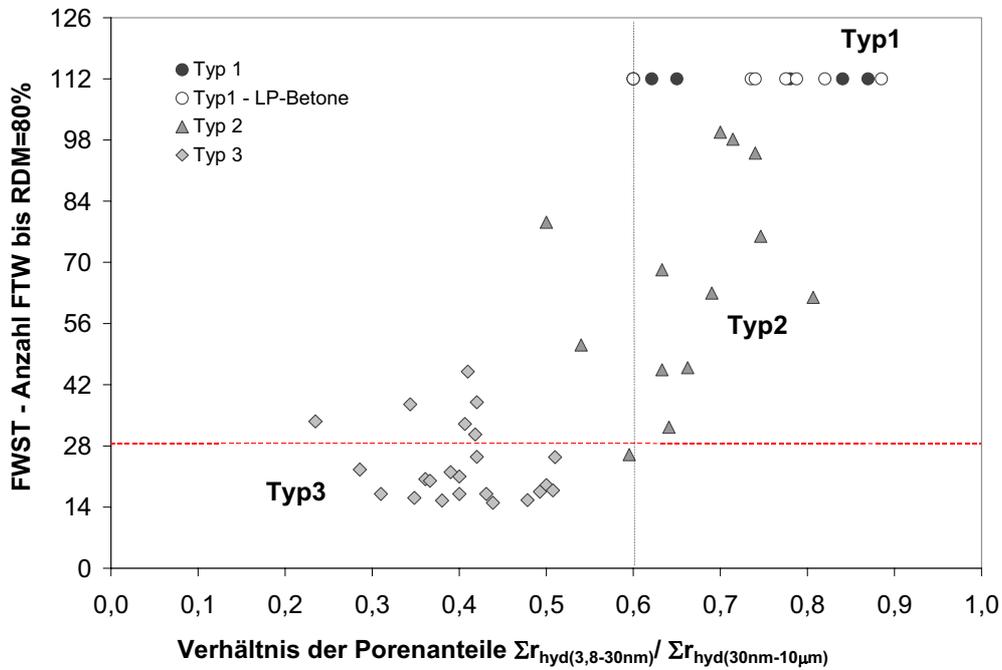


Abbildung 132: Zusammenhang zwischen Frostwiderstand und dem Porenverhältnis  $PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)}$ .

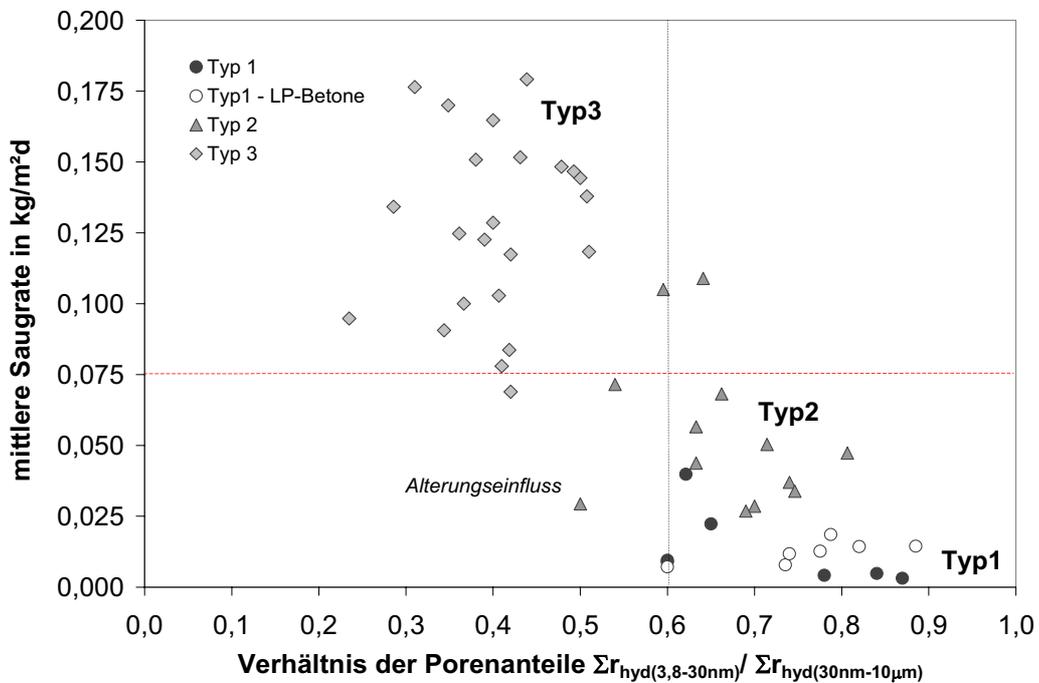


Abbildung 133: Zusammenhang zwischen mittlerer Saugrate und dem Porenverhältnis  $PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)}$ .

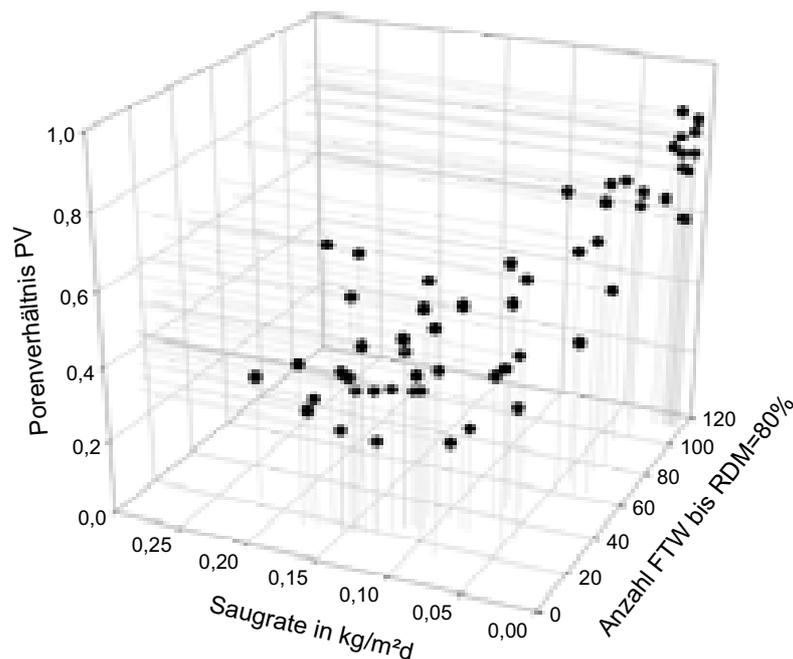


Abbildung 134: Zusammenhang zwischen mittlerer Saugrate, Frostwiderstand und dem Porenverhältnis  $PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)}$ .

Anhand des aufgestellten Zusammenhangs zwischen den drei Parametern Frostwiderstand, Saugrate und Porenverhältnis  $PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)}$  (s. Abbildung 134) lässt sich ableiten, dass es einen optimalen Bereich geben muss, innerhalb dessen diese Faktoren in einem günstigen Verhältnis zueinander stehen, so dass ein entsprechend hoher Frostwiderstand gegeben ist. In Abbildung 135 ist dies beispielhaft dargestellt. Die Werte wurden normiert und sind ausgehend von einem zentralen Nullpunkt aufgetragen (s. Tabelle 16). Der optimale Bereich entspricht einem Frostwiderstand von  $\geq 28$  FTW, einer Saugrate von  $\leq 0,075$  kg/m<sup>2</sup>d und einem Porenverhältnis  $PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)} \geq 0,6$ . Darunter beginnt der kritische Bereich. Dieser ist mit einer erhöhten Saugrate und Porosität verbunden. Der Schädigungstyp 1 konnte eindeutig dem optimalen Bereich zugeordnet werden. Typ 2 stellt, wie bereits erläutert, einen Übergangsbereich dar. Die Betone der Gruppe 3 (Typ 3) mit einem ausreichenden bis geringen Frostwiderstand, lagen entsprechend häufiger innerhalb des kritischen als innerhalb des optimalen Bereichs. Da dem Typ 3 aber auch die Normalbetone ohne Zusatzstoffe bezüglich des reinen Saugverhaltens zuzuordnen sind, ist die Kennzeichnung des Schädigungstyps innerhalb des Bewertungsdreiecks nur beispielhaft zu verstehen. Darüber hinaus sollte es nur für Betone mit Zusatzstoffen herangezogen werden (s. Grenzwertbetrachtung Kapitel 4.2.1).

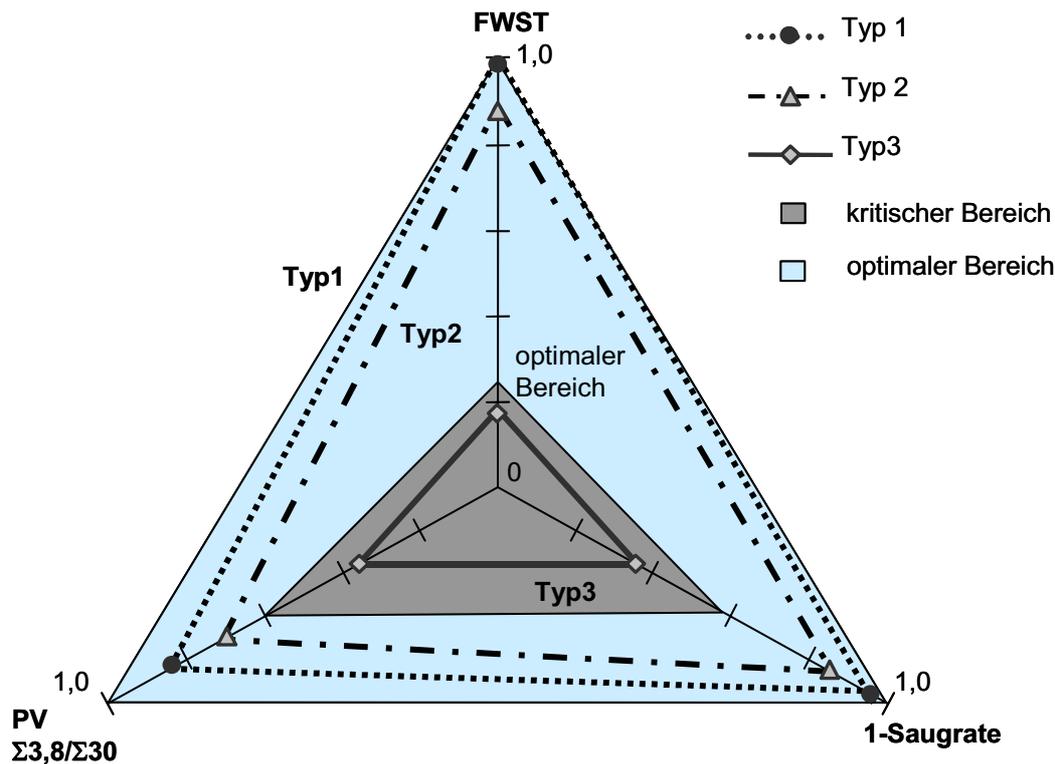


Abbildung 135: Bewertungs-dreieck mit Beziehung zwischen Frostwiderstand, Saugrate und Porenverhältnis mit Kennzeichnung des optimalen Wertebereichs (normiert) – Vorschlag zur Beurteilung des Frostwiderstandes von Betonen mit Zusatzstoffen. Der optimale Bereich entspricht einem Frostwiderstand von 28 FTW, einer Saugrate  $< 0,075 \text{ kg/m}^2\text{d}$  und einem Porenverhältnis  $PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)} \geq 0,6$ .

Tabelle 16: Bereiche und deren Grenzwerte innerhalb des Bewertungs-dreiecks

Parameter	Frostwiderstand (FWST) [FTW]	Saugrate [kg/m <sup>2</sup> d]	PV <sub>(<math>\Sigma 3,8/\Sigma 30</math>)</sub> [-]
Normierung (1,0 =)	112	1 - 0,195*	1,0
optimaler Bereich	$\geq 28$	0,075	$\geq 0,6$
kritischer Bereich	$< 28$	$\geq 0,075$	$< 0,6$

\*höchste gemessene Saugrate

#### 4.2.1 Abschließende Grenzwertbetrachtung

Es können abschließend betrachtet also weniger Grenzwerte für eine kritische Sättigung, die ein Auslösen der Schädigung bei Hochleistungsbeton hervorruft, in Abhängigkeit der Zusammensetzung gefunden werden. Eine kritische Sättigung wird bei derart dichten Betonen in Verbindung mit Zusatzstoffen oftmals bereits bei äußerst niedrigen Feuchtegehalten erreicht, was eine Differenzierung schwierig macht. Weit-aus größer sind die Unterschiede innerhalb der aufgenommenen Wassermenge in Abhängigkeit der Zeit. Wie gezeigt werden konnte, stellt die Saugrate bei hochfesten Betonen einen charakteristische Parameter für die Abschätzung der Frostbeständigkeit dar.

In Abbildung 136 ist eine Einteilung in so genannte Frostwiderstandsklassen gegeben. Die Einteilung des Frostwiderstandes (FWST) in „extrem hoch“ bis „gering“ wurde unter anderem in Anlehnung an Werte für Normalbeton vorgenommen. Gemäß diesen wird vorgeschlagen **28 FTW** als Grenzkriterium für die Unterschreitung des Schädigungskriteriums (E-Modul > 80%) zukünftig für die Bewertung von Hochleistungsbeton heranzuziehen. Damit würde einem plötzlicheren Schadenseintritt sowie schnelleren Schadensfortschritt, wie es bei Hochleistungsbeton der Fall ist, Rechnung getragen. Derzeit sieht die Prüfvorschrift [15] für Normalbetone unter der Expositionsklasse XF3 und XF4 eine Unterschreitung bei 75% E-Modulabfall nach 28 FTW vor, was rechnerisch ca. 26 FTW bei 80% E-Modul entspricht [S23].

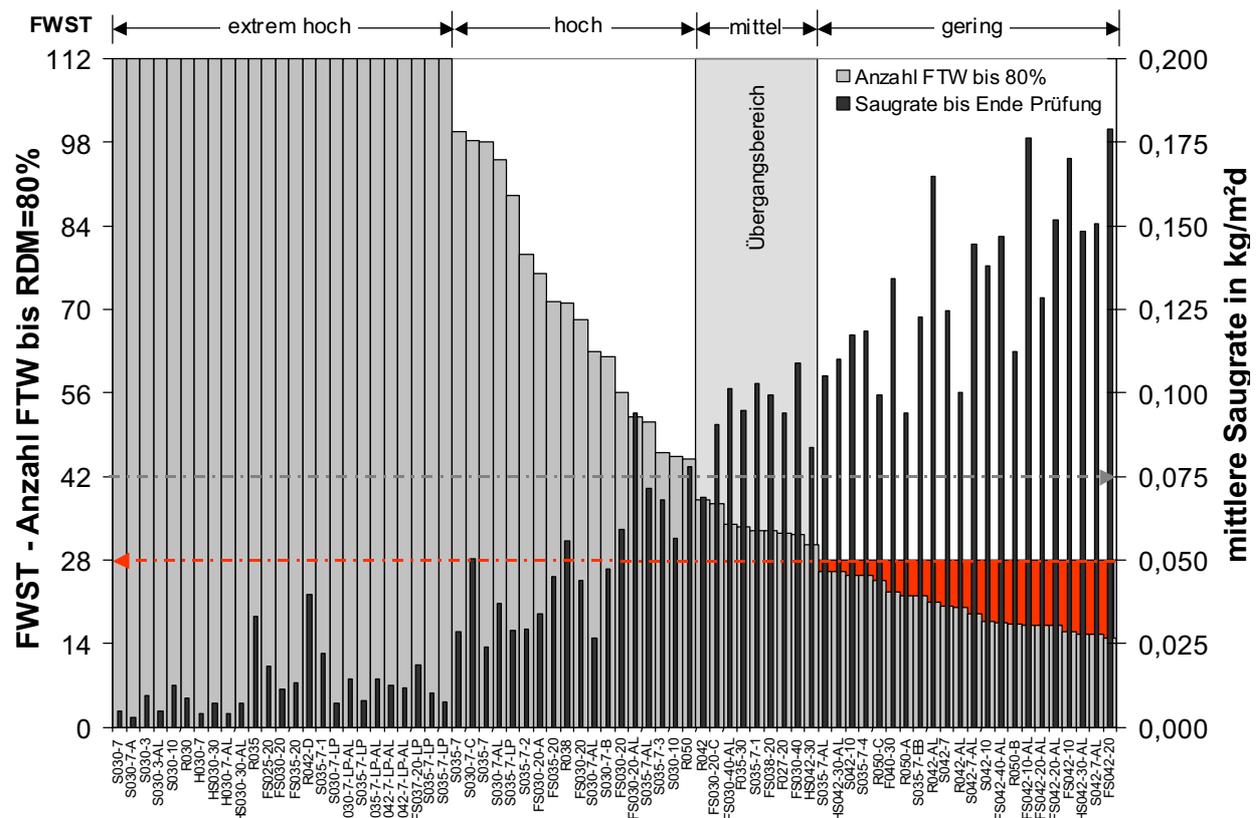


Abbildung 136: Balkendiagramm mit Frostwiderstand und mittlerer Saugrate der einzelnen Serien – Einteilung in Frostwiderstandsklassen.

In Abbildung 136 ist darüber hinaus die mittlere Saugrate in  $\text{kg/m}^2\text{d}$  (ohne kapillare Vorsättigung) abgebildet. Wie bereits erwähnt, ist eine mittlere Saugrate  $< 0,075 \text{ kg/m}^2\text{d}$  mit einem erhöhten Frostwiderstand verbunden, weshalb hier die Bezeichnung hoher bis extrem hoher Frostwiderstand verwendet wurde. Der Bereich „ausreichender FWST“ stellt nach den gewonnenen Erfahrungen einen Übergangsbereich dar, der mit einer höheren Saugrate verbunden ist, dennoch das vorgeschlagene Abnahmekriterium von 28 FTW gerade nicht unterschreitet. Andererseits ist deutlich geworden, dass bei Hochleistungsbetonen auch ohne Zugabe von Luftporenbildner ein hoher bis sogar extrem hoher Frostwiderstand über die gezielte Zugabe an Zusatzstoffen möglich ist. Dementsprechend sollte bei hochfesten Betonen sicherheitshalber der Frostwiderstand auf die Bereiche 3-4 eingestellt werden, vor

allem unter Berücksichtigung des Alterungseinflusses, der in Verbindung mit Silikastaub eine Reduzierung des Frostwiderstandes zur Folge hat.

Tabelle 17: Einteilung von Hochleistungsbetonen bzw. Betonem mit Zusatzstoffen in Frostwiderstandsklassen

FWST-Klassen	Geringer FWST*	Ausreichender FWST	Hoher FWST	Extrem hoher FWST
Merkmale	Grenzkriterium nicht eingehalten	Übergangsbereich-höhere Saugrate	Geringfügige Schädigung	Keine Schädigung
Anahl FTW bis RDM=80%	FTW < 28	28 ≤ FTW ≤ 38	38 < FTW < 112	≥ 112

\*nicht ausreichender FWST

### 4.3 Korrelation Frostwiderstand und Zusammensetzung

Eine Korrelation zwischen Zusammensetzung und Frostwiderstand kann nur grob vorgenommen werden, da hierbei zu viele Einflüsse wie z.B. die chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe eine zu zentrale Rolle für den Frostwiderstand spielen.

Stellt man lediglich die Saugrate der Bindemittelmenge gegenüber, lässt sich festhalten, dass zwar die Einflüsse z.B. aus der Zementart oder der Fließmittelstruktur zu starker Streuung der Verteilung führen, dennoch können aufgrund der dichteren Porenstruktur höhere Bindemittelmengen die Saugrate unter Frost-Tau-Wechselbelastung reduzieren.

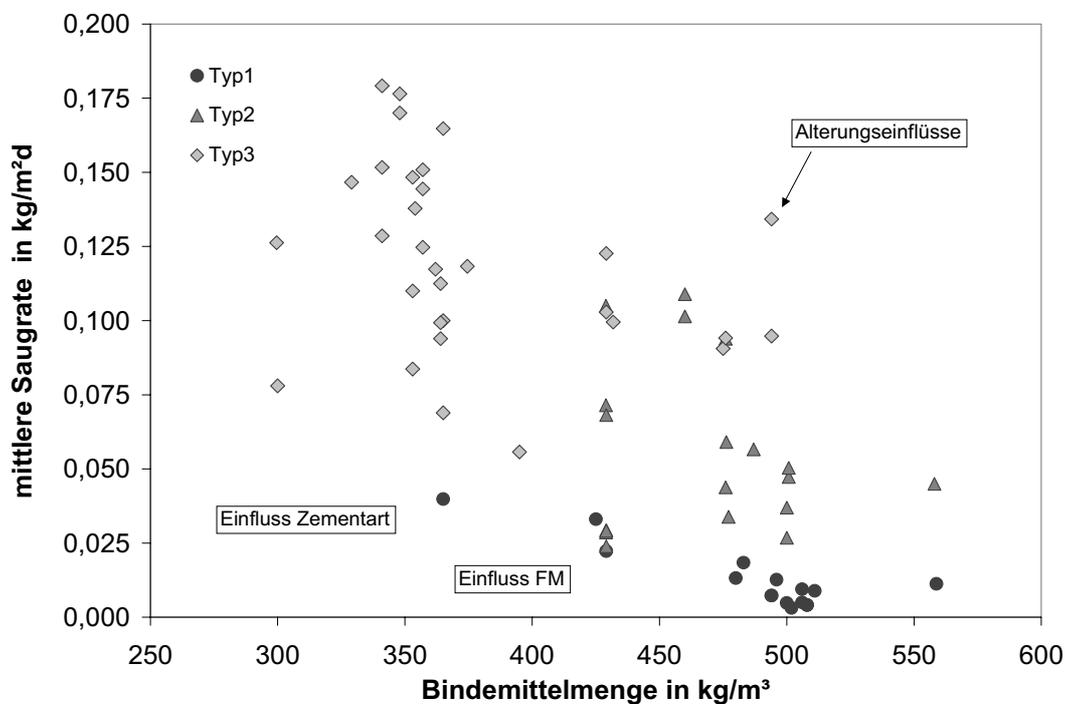


Abbildung 137: Zusammenhang zwischen Saugrate und Bindemittelmenge in  $\text{kg/m}^3$ .

#### 4.4 Korrelation Frostwiderstand und Druckfestigkeit

In der Vergangenheit wurde häufig die Druckfestigkeit als der wesentliche Parameter zur Beurteilung einer Betonzusammensetzung hinsichtlich ihrer Eignung unter Frostangriff angesehen, d.h. dass bei hoher Druckfestigkeit auch zwangsläufig von einer erhöhten Dauerhaftigkeit des Betons ausgegangen werden konnte. Eigene Untersuchungen aber zeigen, dass eine hohe Druckfestigkeit nicht unbedingt auch einen hohen Frostwiderstand nach sich ziehen muss. Abbildung 138 verdeutlicht die starke Streuung der Ergebnisse, die keine eindeutige Aussagen bezüglich einer Abhängigkeit zwischen der Festigkeit und dem Frostwiderstand zulassen. Wie bereits vorgestellt, sind andere Materialparameter wie die Porenstruktur und äußere Rissbildung von wesentlicherer Bedeutung für den Frostwiderstand.

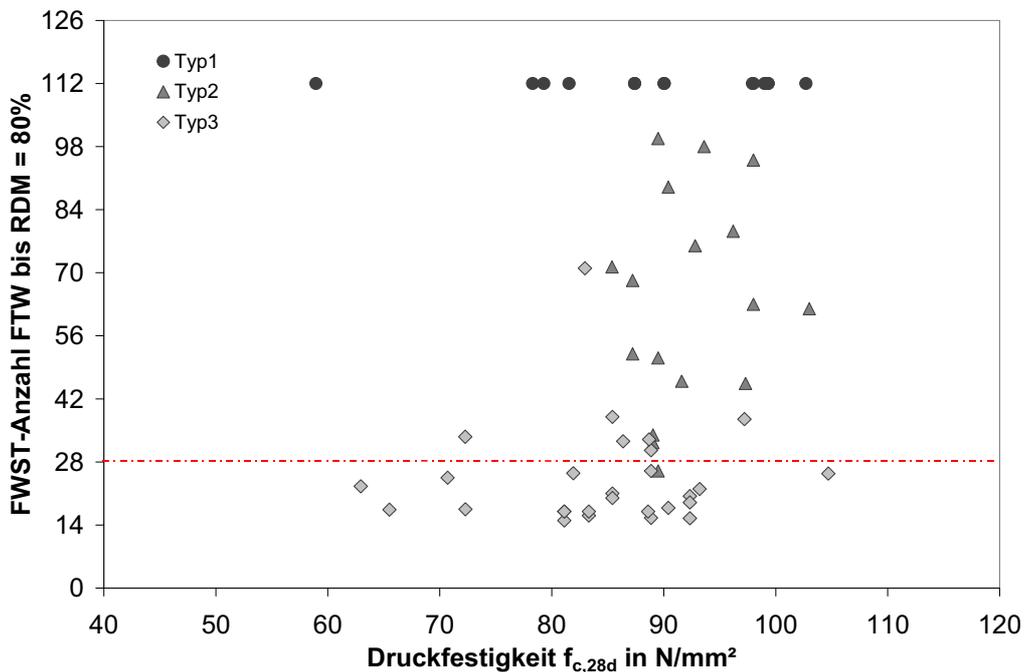


Abbildung 138: Korrelation Frostwiderstand und Druckfestigkeit der geprüften Betone.

## 5 Zusammenfassung

Wie die Untersuchungen des Frostwiderstandes zahlreicher Hochleistungsbetonserien unterschiedlicher Zusammensetzung zeigen konnten, sind die Sättigungsgeschwindigkeit und die Porenradienverteilung wichtige Faktoren für die Lebensdauer vorhersage von frostbelasteten hochfesten Betonstrukturen. Im Gegensatz zu Normalbetonen weist Hochleistungsbeton neben der Veränderung innerhalb der Porenstruktur auch ein anderes Schadensverhalten auf. Hierbei konnten im Rahmen dieser Arbeit **drei Schädigungstypen** in Abhängigkeit des Feuchteaufnahmeverhaltens definiert werden, wobei dem Typ 3 auch Normalbetone zugeordnet werden können. Die ebenfalls für den Schädigungstyp charakteristische Saugrate hängt wesentlich von dem w/b-Wert, der Zementzusammensetzung, der Kompatibilität zwischen Zement und Fließmittel, sowie dem Prüfalter ab.

In erster Linie verantwortlich für das unterschiedliche Frostverhalten zusatzstoffhaltiger hochfester Betone sind neben einer erhöhten Neigung zum autogenem Schwinden bzw. Selbstaustrocknung, die Veränderungen innerhalb der Porenradienverteilung. Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Saugrate und der Mesogelporosität bzw. dem Verhältnis zwischen (Meso-) Gel- und (Mikro-) Kapillarporenvolumen, ausgedrückt als  $PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)}$ , aufgestellt werden. Mit abnehmendem  $PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)}$  kann die Mikroeislinsepumpe den Beton effizienter sättigen. Ab einem Porenverhältnis von ca. 0,6 konnte in den Untersuchungen verstärkt eine erhöhte Saugrate und somit geringerer Frostwiderstand beobachtet werden. Während also die Saugrate und damit der Schädigungszeitpunkt von der Verteilung der Poren abhängt, wird die kritische Sättigung, die eine innere Schädigung auslöst, von der Porosität bzw. des freien Porenraums einschließlich des Schrumpfporenanteils gesteuert. Während der Prüfung konnten aufgrund der geringen Unterschiede innerhalb der Porosität zwischen den Betonen nur bei Variation des Zementtyps oder höheren Mengen Flugasche Änderungen der kritischen Wassermenge ausgemacht werden.

Es konnte gezeigt werden, dass Hochleistungsbeton je nach Zusammensetzung eine extrem dichte Porenstruktur aufweisen kann, wodurch neben einer Reduzierung der gefrierbaren Wassermenge, Transportvorgänge im Porensystem sehr stark erschwert werden. Es ist anzunehmen, dass sich dadurch nur lokal Mikroeislinen in isoliert angeordneten Poren oder Fehlstellen bilden. Das nicht gefrierbare Wasser, was in den Gelporen vorliegt, kann aufgrund der dichten Zementsteinstruktur kaum oder nur sehr langsam zu den Eislinen hinwandern. Hinzu kommen die wesentlich längeren Transportwege, da die Anzahl an größeren Poren entsprechend gering ist. Erschwerend wirkt sich bei Anwesenheit von Zusatzstoffen wie Silikastaub oder Flugasche zu dem noch der so genannte „*pore-blocking*“ Effekt aus, da sich diese Stoffe vorwiegend in Poreneingängen ansiedeln. Der direkt zu Beginn gemessene Anstieg der Feuchteaufnahme ist lediglich auf das Gefrieren der durch kapillares Saugen aufgenommenen Wassermenge zurückzuführen und findet nur in den äußeren Randbereichen statt. Hier bewirkt die Frostpumpe, dass es anfänglich zu einem geringen Nachsaugen von Wasser kommt, welches sich aber nicht im ganzen Pro-

bekörper ausbreiten kann, da kein zusammenhängendes Kapillarporensystem vorliegt und die in den Schrumpfporen befindliche Luft wie ein Puffer wirkt. Damit handelt es sich bei Hochleistungsbeton zumindest während der ersten Frost-Tau-Wechsel und bei extrem dichter Porenstruktur nicht, wie bei Normalbeton üblich, um eine hineinwandernde Schädigungsfront, sondern um lokale Eisformationen, wie auch schon HAMMER und SELLEVOLD aus ihren DSC-Untersuchungen geschlossen hatten [H2], [S13].

Bei Betonen, die hingegen aufgrund ihrer Porenradienverteilung mehr gefrierbares Wasser enthalten, kann dieser anfängliche Transportwiderstand überwunden und ein Nachsaugen von Wasser durch die Mikroislinsenpumpe ermöglicht werden. Die durch die höhere Selbstaustrocknung im Inneren enthaltene Luft kann zudem entgegen der eindringenden Wasserfront über Mikrorisse entweichen, so dass deren Pufferwirkung verloren geht. Die Frostpumpe ist nun in der Lage den Beton mit jedem Frost-Tau-Wechsel weiter zu sättigen. Aufgrund des höheren Gelporenanteils und damit stärkeren Potentialgefälles kommt es zu einer schnell voranschreitenden Wasseraufnahme, da das nicht gefrierbare Wasser nun auf einmal zu den Eislinen transportiert werden kann. Unabhängig von der ursprünglich niedrigeren Porosität werden bei Fortführung der Prüfung Sättigungswerte ähnlich derer von Normalbeton erreicht.

Damit zeichnet sich bei Hochleistungsbetonen ein weiteres **Feuchtestadium** ab (der so genannte Bereich II), welches bei Normalbeton nicht auftritt. Je dichter die umgebende Struktur ist, d.h. je größer  $PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)}$  ist, desto länger dauert diese verzögerte Phase an.

Bei entsprechender Zunahme der Porosität und höherem  $PV_{(\Sigma 3,8/\Sigma 30)}$  Verhältnis verläuft die Wasseraufnahme von Beginn der Befrostung an hingegen linear. Es kommt also zu keiner Behinderung der Wassertransporte im Inneren des Probekörpers, was bei Normalbeton mit  $w/b$ -Werten  $\gg 0,38$  auch in Verbindung mit Zusatzstoffen und Zusatzmitteln der Fall ist. Hier sieht man, dass die Porenstruktur von Normalbeton vollkommen anders ausgebildet ist, als die von Hochleistungsbeton. Verzögerungen hinsichtlich des Schadensfortschrittes sind hier nicht zu erwarten. Der E-Modulverlauf weist bei diesen Betonen in der Regel zwar eine direkt einsetzende aber dann langsam voranschreitende Abnahme auf.

Die von PIGEON et. al. aufgestellte Behauptung, dass die **Übergangszone** für die Frostbeständigkeit bei hochfesten Betonen mit verantwortlich sei, ist ebenfalls nicht auszuschließen, da bei den Untersuchungen Schädigungen innerhalb der Kontaktzone trotz Verwendung von Silika nach der Befrostung gefunden werden konnten [P15].

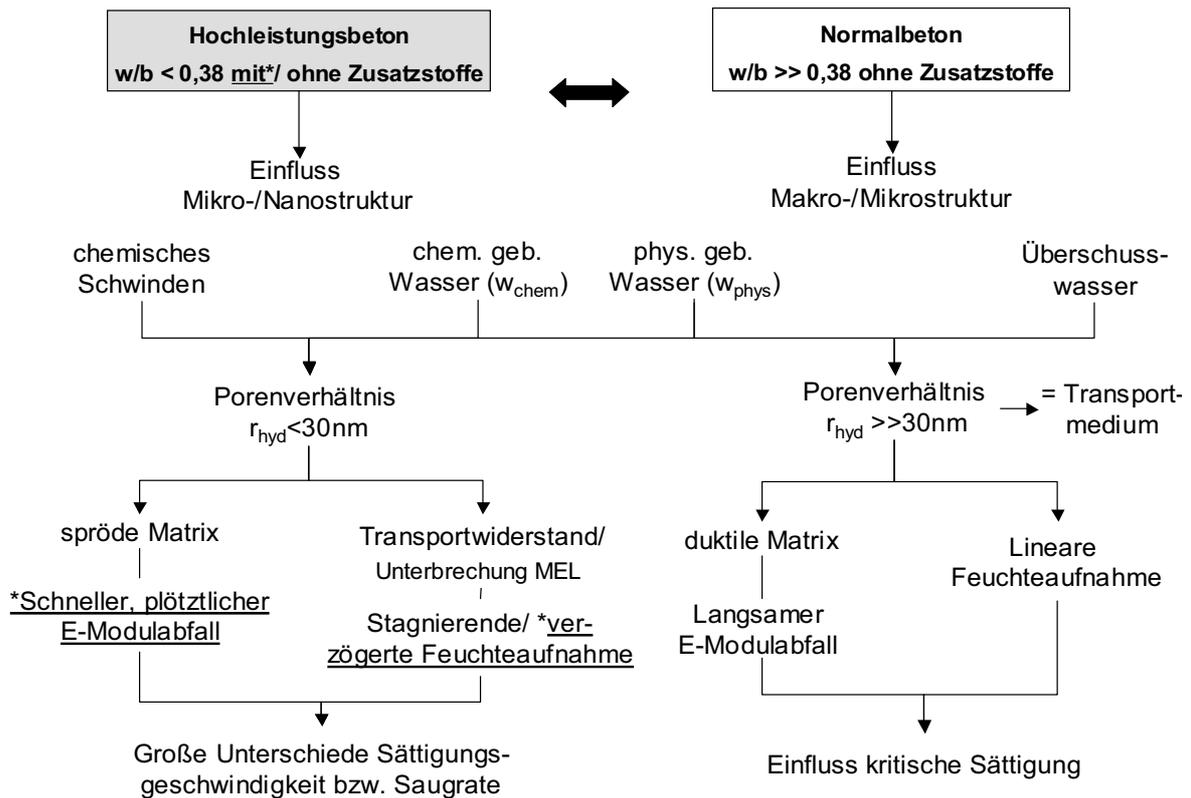


Abbildung 139: Gegenüberstellung Einflüsse des w/b-Wertes auf die Porenstruktur und das Frostverhalten bei hochfesten und herkömmlichen Betonen.

Die Einflüsse der Zusammensetzung und Randbedingungen wie Alterung oder Nachbehandlung auf die Porenstruktur und den Frostwiderstand sind bei Hochleistungsbeton vielfältig. **Silikastaub** führt bei  $w/b > 0,30$  zu einer Zunahme der Saugrate, so dass eine innere Schädigung je nach Zementzusammensetzung nach unterschiedlich langer Benutzungsdauer ausgelöst wird. Dabei kann das Schädigungskriterium von 20% E-Modulabfall nach kurzer Zeit erreicht werden. Beeinflusst wird der Zeitpunkt durch die chemische Zusammensetzung des Zementes sowie der Wechselwirkung zwischen Zement und Fließmittel. **Zemente**, die einen höheren  $C_3A$  Anteil besitzen und somit schneller hydratisieren, weisen in Verbindung mit Silika eine dichtere Struktur auf. **Polycarboxylate**, die insgesamt den Hydratationsverlauf aufgrund ihrer überwiegend sterischen Wirkung weniger beeinflussen, wirken sich auf die Porenstrukturentwicklung scheinbar positiv aus. Entschäumervariationen führen dagegen nicht zu einer direkten Beeinflussung der Transportmechanismen.

Im Laufe der Zeit, also nach längerer Lagerung bis zum Einsetzen einer Frost-Traubelastung, kommt es durch die Veränderungen der Porenradienverteilung und erhöhten Rissneigung silikahaltiger Betonen zu einer Reduzierung des Frostwiderstandes. Dies geschieht auch in Kombination mit Flugasche.

Bei Austausch von Zement durch **Flugasche** im Verhältnis 1:1 (Vol.-%) erweist sich Flugasche im Vergleich zur Referenzmischung verschlechternd auf den Frostwiderstand. Hierbei spielen aber ebenfalls der Einfluss der Zementzusammensetzung sowie die Umgebungsbedingungen auf die Wirkungsmechanismen der Flugasche insbesondere in bezug auf die Sauggeschwindigkeit während der Befrostung eine

Rolle. Bei deutlicher Reduzierung des w/b-Wertes und Berücksichtigung eines Anrechnungsfaktors von  $k_F=0,4$  sowie Nachbehandlungsmaßnahmen kann ein ausreichender bis hoher Widerstand gegen Frosteinwirkungen in der Praxis erzielt werden. Im Rahmen zahlreicher Mikroskopuntersuchungen konnte allerdings nachgewiesen werden, dass ein großer Anteil unreaktierter Flugaschepartikel mit einer glatten Oberfläche ohne Anzeichen eines Reaktionssaumes in der Matrix quasi inert verbleibt. Bei zusätzlicher Wärmeeinwirkung oder längerer Wasserlagerung konnte allerdings eine puzzolanische Reaktion an der Oberfläche der nicht umgesetzten Flugaschekugeln beobachtet werden.

Zur Einstellung einer ausreichenden Frostbeständigkeit gerade bei w/b-Werten zwischen 0,35 und 0,40 in Kombination mit Flugasche und Silika kann die Zugabe von **Luftporenbildner** entscheidend beitragen. Die im Inneren des Betons befindliche Luft unterbricht die Mikroislinsenpumpe und verhindert eine kritische Sättigung des Betons. Auch nach längerer Lagerung konnte der negative Effekt der Alterung auf den Frostwiderstand nicht mehr festgestellt werden.

Wie in der Vergangenheit beobachtet werden konnte, stellt sich gerade bei Betonen mit Zusatzstoffen nach der Befrostung ein scheinbarer Rückgang der Schädigung ein. In dieser Arbeit konnte allerdings gezeigt werden, dass es sich hierbei nicht um dauerhafte und festigkeitssteigernde Verbindungen handelt, sondern lediglich um einzelne C-S-H-Phasen oder Ettringitnadeln, die infolge eingeschlossener Feuchte nachträglich entstehen und in die Risse hineinwachsen, so dass diese teilweise wieder überbrückt werden, was zu einer besseren Übertragbarkeit des Ultraschallsignals führt.

Da Zusatzstoffe bei höheren w/b-Werten nur eine geringe zusätzliche Verdichtung des Gelporenraumes bewirken, sind die Unterschiede hinsichtlich deren Variation auf den Frostwiderstand gering. Die Verwendung unterschiedlicher Zusatzstoffkonzentrationen oder -kombinationen führt nur bei niedrigen w/b-Werten unterhalb von 0,4 zu einer signifikanten Beeinflussung der Dauerhaftigkeit.

Die Einflüsse der verschiedenen Komponenten auf die Porenstruktur und die Frostbeständigkeit fasst Abbildung 140 noch einmal kurz zusammen.

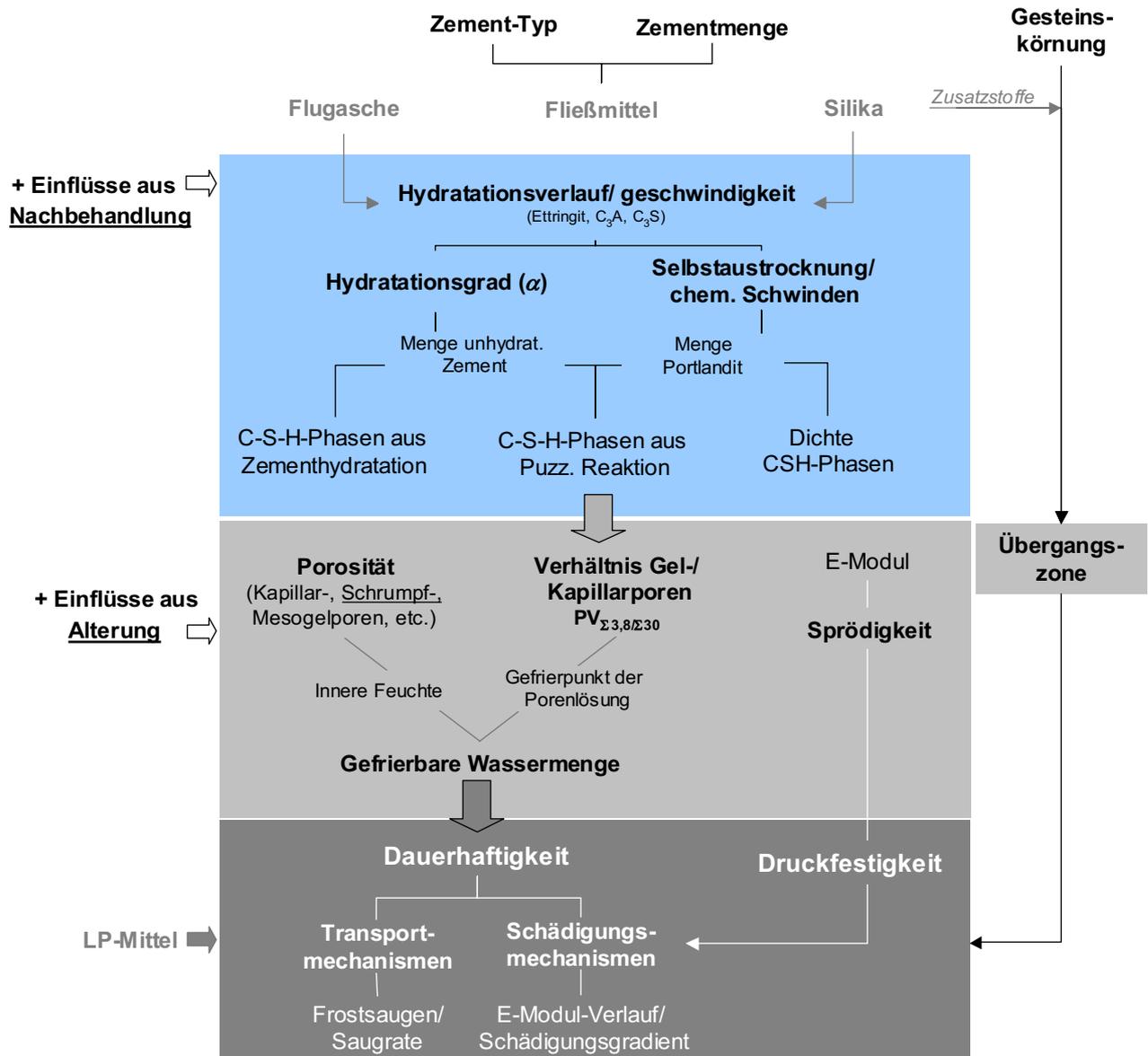


Abbildung 140: Einfluss der Zusammensetzung auf den Hydrationsverlauf, die Porenstruktur sowie die Dauerhaftigkeit von Hochleistungsbeton.

In der Regel kann also bei entsprechender Reduzierung des  $w/b$ -Wertes und geeigneter Zement-Fließmittel-Kombination eine höhere Dauerhaftigkeit bzw. verlängerte Lebensdauer hochfester Betone gegenüber herkömmlichem Beton beobachtet werden. Ein „**Grenz- $w/b$ -Wert**“, unterhalb dem ein hoher Frostwiderstand von vorn herein angenommen werden könnte, gibt es scheinbar nicht, da der Frostwiderstand zu stark von der chemischen Zusammensetzung des Zementes sowie des Fließmittels gesteuert wird. Nach den gewonnenen Erfahrungen müsste ein solcher „Grenz- $w/b$ -Wert“ unterhalb von 0,30 liegen, obwohl je nach Zement und Fließmittelkombination dennoch eine Schädigung eintreten kann. Es ist grundsätzlich davon auszugehen, dass immer noch ein Anteil gefrierbares Wasser im System vorhanden ist, welcher im Verlauf der Befrostung durch die Mikroislinsenpumpe zu einer kritischen Sättigung des Betons führt. Darüber hinaus spielen Parameter wie die Alterung für die Dauerhaftigkeit bei zusatzstoffhaltigen Betonen eine wichtige Rolle. Tritt eine Schädigung ein, findet diese häufig ohne Vorankündigung statt und zieht ein rasches

Versagen des kompletten Probekörper bzw. Bauteils nach sich. Aufgrund der hohen Sensibilität hochleistungsfähiger Betone gegenüber Inhaltsstoffänderungen oder Schwankungen der chemischen Zusammensetzung stellt dieser praktisch gesehen ein „chaotisches System“ dar. Geringfügige Änderungen der Zusammensetzung können sowohl zu gravierenden Beeinflussungen der Frischbetoneigenschaften sowie des Hydratationsverlaufs, als auch der Porenstruktur und letztendlich der Dauerhaftigkeit führen. Somit ist der Frostwiderstand aufgrund der Vielzahl an möglichen Materialkombinationen bei Hochleistungsbetonen über die Zusammensetzung allein nur schwierig einschätzbar. Dies bedeutet, dass **Lebensdauerprognosen** bei frostbelasteten hochfesten Bauteilen ohne eine Vorabüberprüfung der Frostbeständigkeit kaum möglich sind.

Aufgrund dieser Feststellung wird empfohlen, die Frostbeständigkeit einer Hochleistungsbetonmischung mit Hilfe geeigneter Laborprüfungen wie dem CIF-Test vor dem Einsatz in der Praxis zu überprüfen. Ausgehend von den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten wird derzeit vorgeschlagen einen **Grenzwert** von 28 FTW bis zum Erreichen einer signifikanten Schädigung von RDM=80% als Abnahmekriterium für zusatzstoffhaltige hochfeste Betone mit niedrigerem w/b-Wert heranzuziehen, wodurch dem veränderten Schadensverlauf dieser Betone Rechnung getragen würde. Zur Einstellung eines sehr hohen Frostwiderstandes, was z.B. bei Hochleistungsbetonen mit entsprechender Reduzierung des w/b-Wertes und Auswahl einer geeigneten Zement-Fließmittel-Kombination der Fall ist, sollte ein Frostwiderstand oberhalb von 38 FTW gewählt werden, um unerwünschten Beeinflussungen aus der Alterung bei Anwendung von Silikastaub beispielsweise vorzubeugen.

Es muss grundsätzlich beachtet werden, dass bei Prüfung der Eigenschaften, Hochleistungsbetone erhöhter **Streuung** unterworfen sind, was auch schon in der Vergangenheit von verschiedenen Autoren beobachtet werden konnte. Dies macht die Einführung eines umfassenden Qualitätssicherungskonzeptes für „*high-performance*“ Betone, deren Anwendung in Zukunft weiter zunehmen wird, umso wichtiger.

## 6 Ausblick

Trotz der Vielzahl der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Betonzusammensetzungen können aufgrund der Bandbreite an Ausgangsstoffen nicht alle Einflussvariationen erfasst werden. Die Ergebnisse spiegeln dementsprechend nur die **Variationsmöglichkeiten** wieder, so dass deutlich gemacht werden konnte, wie sensibel Hochleistungsbeton auf Änderungen der Zusammensetzung oder äußere Einflüsse reagieren kann. Es sind Ansätze gefunden worden, die als Anhaltspunkte für die Beurteilung der Frostbeständigkeit hochfester Betonmischungen dienen können. Ebenso konnte anhand der vorliegenden Daten auf die bei Hochleistungsbeton wirkenden Schadensmechanismen geschlussfolgert werden.

Dennoch können aufgrund der Komplexität dieses Materials keine endgültigen Aussagen bezüglich einer optimalen Mischungszusammensetzung gemacht werden, da insbesondere die Interaktion zwischen Zement und Fließmittel und deren Einfluss auf die Nanostruktur mittels chemischer Analysen eingehender untersucht werden müsste. Ebenso fehlen bislang zuverlässige Prüfungsverfahren zur Bestimmung des Schrumpfporenvolumens, so dass qualitative Werte noch nicht vorliegen. Es müsste somit im Rahmen zukünftiger Arbeiten in erster Linie geklärt werden:

- Welche Strukturparameter sind verantwortlich für die Wechselwirkungen zwischen Zement und Fließmittel und welchen Einfluss hat diese Interaktion auf die Verteilung von Zusatzstoffen wie Silika oder Flugasche innerhalb der Matrix?
- Welchen Einfluss übt die Übergangszone auf den Frostwiderstand hochfester Betone tatsächlich aus?
- Wie sieht der Zusammenhang zwischen Schrumpfporenvolumen und Frostwiderstand quantitativ aus?

Es stehen demnach grundsätzlich noch folgende Untersuchungen zur eindeutigen Klärung der Problemstellung aus:

- Systematische Analyse der chemischen Interaktionen zwischen Zement und Fließmittel z. B. mittels Bestimmung der Oberflächenspannung, Gefügeuntersuchungen (ESEM), Porenwasseranalysen, etc.
- Bestimmung des Schrumpfporenvolumens z.B. mit Hilfe der Heliumpyknometrie, um einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Schrumpfporenvolumen und kritischer Sättigung herzustellen.
- Systematische Analyse der Oberflächenrissbildung und Rissbreitenänderung in Abhängigkeit der Zeit und Korrelation zur Frostbeständigkeit zu verschiedenen Zeitpunkten.

Im Zuge der Einführung ultrahochfester Betone oder verstärkten Anwendung selbstverdichtender Betone ist die Untersuchung von w/b-Werten unterhalb von 0,25 sowie Materialkombinationen mit extrem hohen Zementgehalten ( $> 600 \text{ kg/m}^3$ )

und Zugabe von Nanosilika oder Fasern, wie es für UHPC üblich ist, für die Zukunft von großem Interesse. Die Auswirkungen solcher Mischungszusammensetzungen auf den Frostwiderstand und die Transportmechanismen unter Frost-Tau-Wechselbelastung wären vor allem unter dem Aspekt der zunehmenden Sprödigkeit des Materials von großer Wichtigkeit.

## 7 Literatur

- [A1] Abbas, A.; Carcasses, M.; Ollivier, J.-P.: Gas permeability of concrete in relation to its degree of saturation ; Materials and Structures, Heft 32, S. 3-8, 1999
- [A2] Aitcin, P.-C.; Jolicoeur, C.; MacGregor, J.G.: Superplasticizers: How they work and why they occasionally don't; Concrete International, Heft May, S. 45-52, 1994
- [A3] Aitcin, P.-C: High-performance concrete; E & FN Spon, Modern Concrete Technology 5, 1998
- [A4] Allen, A.J.; Livingston, R. A.: Relationship between differences in silica fume additives and fine-scale microstructural evolution in cement based materials; Advance Cement Based Materials, Heft 8, S. 118-131, 1998
- [A5] Amaya, T.; Imamura, J.; Kato, K. u.a.: High-strength concrete for low temperature environment by using silica fume, Concrete under severe conditions: environment and loading, S. 362-371.
- [A6] Arashima, T.; Kinoshita, M.; Sakai, K.: Properties of low-heat high-strength concrete for low-temperature environment using acryl-based superplasticizer, proceedings of concrete under severe conditions: environment and loading, S. 344-361, 2000
- [A7] Atlassi, E.: Quantitative thermogravimetrie study on the nonevaporable water in mature silica fume concrete, phd Thesis Chalmers University of Technology, Goteborg, 1993
- [A8] Attiogbe, E.K.: Mean spacing of air voids in hardened concrete; ACI Materials Journal, Heft March-April, S. 174-181, 1993
- [A9] Attiogbe, E.K.: Predicting freeze-thaw durability of concrete - a new approach; ACI Materials Journal, Heft September-October, S. 457-464, 1996
- [A10] Attiogbe, E.K.; Nmai, C. K.; Gay, F.T.: Air-void system parameters and freeze-thaw durability of concrete containing superplasticizers; Concrete International, Heft July, S. 57-61, 1992
- [A11] Auberg, R.; Setzer, M. J.: Nachweis der Präzisionsmaße "Vergleich- und Wiederholstreuung" von Frost- und Frost-Tausalz-Prüfverfahren durch Europäische Ringversuche ; Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes., Heft 5/6/7, S. 143-149, 1994
- [A12] Auberg, R.: Zuverlässige Prüfung des Frost- und Frost-Tausalz-Widerstands von Beton mit dem CDF- und CIF-Test; Mitteilungen aus dem Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft Universität Essen, Heft 6, Dissertation an der Universität GH Essen, 1999
- [B1] Baltrus, J. P.; LaCount, R. B.: Measurement of adsorption of air-entraining admixture on fly ash in concrete and cement; Cement & Concrete Research, Heft 31, S. 819-824, 2001
- [B2] Beddoe, R. E.; Setzer, M. J.: A low-temperature DSC investigation of hardened cement paste subjected to chloride action; Cement & Concrete Research, Vol. 18, S. 249-256, 1988
- [B3] Bellmann F.; Möser, B.; Stark, J., Die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche und ihre Auswirkungen auf den Sulfatwiderstand von Beton, ZKG International, Vol. 56, 10/2003

- [B4] Berntsson, L.; Chandra, S.; Nilsson, L-O. (Hrsg.): Durability of concrete aspects of admixtures and industrial by-products Sweden, 1989
- [B5] Bharatkumar, B.H.; Narayanan, R.; Raghuprasad, B. K. u.a.: Mix proportioning of high performance concrete ; Cement & Concrete Composites, Heft 23, S. 71-80, 2001
- [B6] Bilodeau, A.; Sivasundaram, V.; Painter, K.E. u.a.: Durability of concrete incorporating high volumes of fly ash from sources in the U.S.; ACI Materials Journal, Heft January-February, S. 3-12, 1994
- [B7] Blümel, O.W.; Springschmid, R.: Grundlagen und Praxis der Herstellung und Überwachung von Luftporenbeton; Straßen –und Tiefbau 24(2), S. 85-98, 1970
- [B8] Boddy, A.M.; Hooton, R.D.; Thomas, Michael D.: The effect of product form of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction; Cement & Concrete Research, Heft 30, S. 1139-1150, 2000
- [B9] Bollmann, K.; Stark, J.: Ettringitbildung im erhärteten Beton und Frost-Tausalz-Widerstand; Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus Universität Weimar, Heft 4/5, S. 9-15, 1996
- [B10] Bornemann, R.; Schmidt, M.; Fehling, E. u.a.: Ultra-Hochleistungsbeton UHPC ; Beton- und Stahlbetonbau, 96, Heft 7, S. 458-467, 2001
- [B11] Botsch, W.; Höfling, E.; Mauch, J.: Chemie in Versuch, Theorie und Übung, 1977
- [B12] Bouzoubaa, N.; Zhang, M.-H.; Malhotra, V. M.: Mechanical properties and durability of concrete made with high-volume fly ash blended cements using a coarse fly ash ; Cement & Concrete Research, Heft 31, S. 1393-1402, 2001
- [B13] Brandes, C.: The ageing influence within a durability test of concrete (performance concept) related to the freeze/thaw and deicing salt resistance, S. 44-47,
- [B14] Breitenbücher, R.: Developments and applications of high-performance concrete; Materials and Structures, Heft 31, S. 209-215, 1998
- [B15] Breitenbücher, R.; Wörner, J.D.: Ein neuer Hochleistungsbeton; Beton 45. Jg., Heft 12, S. 861-866, 1995
- [B16] Brun, M.; Lallemand, A. ; Quinson, J.F.: Eyraud, C.: A new method for simultaneous determination of the size and shape of pores; The thermoporometry. Thermochimica Acta 21, 1977
- [B17] Buekett, J.; El-Jazairi, B.: European standards for admixtures - an update; Darmstädter Massivbau-Seminar Band 6 Hochfester Beton, S. 179-185, Darmstadt, 1991
- [B18] Bundesverband Kraftwerksnebenprodukte e. V.; BauMineral GmbH (Hrsg.): Steinkohlenflugasche für den Beton der größten Stadtbaustelle der Welt: Berlin; EFA-Füller, Betonzusatzstoffe nach DIN EN 450; Steinkohlenflugasche im Beton, 1999.
- [C1] Chang, P.K.; Peng, Y.N.; Hwang, C. L.: A design consideration for durability of high-performance concrete; Cement & Concrete Composites, Heft 23, S. 375-380, 2001
- [C2] Cheng-yi, H.; Feldman, R.F.: Influence of silica fume on the microstructural development in cement mortars; Cement & Concrete Research, Heft 15, S. 285-294, 1985

- [C3] Cohen, M.D.; Zhou, Y.; Dolch, W. L.: Non-air-entrained high-strength concrete - Is it frost resistant?; *ACI Structural Journal*, Vol. 89; No. 2, S. 406-415; 295-296, 1992
- [C4] CONLIFE Deliverable Report 6: "Durability data of lab-testing – public version", available on the CONLIFE Internet homepage <http://fasae.ibpmw.uni-essen.de/euproject/>, 2004
- [C5] CONLIFE Deliverable Report 8: "Identification of damage mechanisms and creation of theoretical models for failure phenomena", available on the CONLIFE Internet homepage <http://fasae.ibpmw.uni-essen.de/euproject/>, 2004
- [C6] CONLIFE Deliverable Report 10: "Recommendations for application of HPC", addition to the proceedings of International workshop on durability of HPC, Essen, 2004
- [C7] Copeland, L.E.: Spezifisches Volumen von verdampfbarem Wasser in erhärteten Portlandzement-Pasten; *J. Am.Concr.Inst.Proc.* 52, S.863-874, 1956
- [C8] Cwirzen, A.; Penttala, V.: The influence of the Transition Zone and Aging on the Frost Durability of High-Performance Concrete; Proceedings of international conference on durability of high-performance concrete and final workshop of Conlife. (Setzer, M.J.; Palecki, S. (Hrsg.)), S. 245-255, 2004
- [C9] Czernin, W.: Über die Schrumpfung des erhärteten Zementes; *Zement-Kalk-Gips* 9, S. 525-530, 1956
- [D1] David, J.: Concrete admixtures: from traditional to innovative approach; Darmstädter Massivbau-Seminar Band 6 Hochfester Beton, S. 502-510, Darmstadt, 1991
- [D2] Dehn, F.; Holschemacher, K.; Weiße, D.: Self-compacting concrete (SCC) time development of the material properties and the bond behaviour; *Lacer*, Heft 5, S. 115-123, 2000
- [D3] Dehn, F.: Quasilitätssicherung bei der Verwendung von hochfestem Beton, *Beton- und Stahlbetonbau* 100, Heft 2, S. 100-105, 2005
- [D4] Dewar, J. D.: EN 206 - The European standard for concrete, Darmstädter Massivbau-Seminar Band 6 Hochfester Beton, S. 169-178, Darmstadt, 1991
- [D5] Diamond, S.: Alkali silica reactions - some paradoxes; *Cement & Concrete Composites*, Heft 19, S. 391-401, 1997
- [D6] Duval, R.; Kadri, E.H.: Influence of silica fume on the workability and the compressive strength of high-performance concretes, *Cement & Concrete Research*, Vol. 28; No. 4, S. 533-547, 1998
- [E1] Edvardsen, C.K.: Wasserundurchlässigkeit und Selbstheilung von Trennrissen; Dissertation an der RWTH Aachen, Beuth Verlag, DAfStb, Heft 455, 1994
- [E2] Erbaydar, S.: Eisbildung, Volumendilatation und Wassertransport im Gefüge von Beton bei Temperaturen bis  $-60^{\circ}\text{C}$ ; Dissertation TU München, 1987
- [E3] Everet, D.H.; Haynes, J.M.: The thermodynamics of fluid interfaces in a porous medium. Part II. Capillary condensation, surface area and pore size distribution determination, and hysteresis; *Zeitung für Physikalische Chemie Neue Folge*, 97, S. 301-312, 1975
- [F1] Fagerlund, G.: Frost attack as a moisture mechanics problem, RILEM Workshop Universität Essen, S. 23-37, 1997

- [F2] Fagerlund, G.: RILEM Recommendation: The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete; *Materials and Structures* 10(58), S. 217-229, 1977
- [F3] Fagerlund, G.: Freeze-Thaw Resistance of High-Performance Concrete; 6<sup>th</sup> International Symposium on High Strength/High Performance Concrete, Leipzig 2002.
- [F4] Feldmann, R.F.; Sereda, P.J.: A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption length change and mechanical properties; *Materials and Structures* 1, 1968
- [F5] Friebert, M., Der Einfluß von Betonzusatzstoffen auf die Hydratation und Dauerhaftigkeit selbstverdichtender Betone, Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2005
- [G1] Gagné, R.; Pigeon, M.; Aitcin, P.-C.: De-icer salt resistance of high strength concretes made with different cements; *Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Conference on Durability of Concrete* (Malhotra, V.M (Hrsg.)), Vol. 1, S. 185-199, Montreal, Kanada, 1991
- [G2] Gay, M.; Kleen, E.; Niepmann, D.: Zusatzmittel für Ultrahochleistungsbeton, Tagungsband ultrahochfester Beton; (König, Holschemacher, Dehn (Hrsg.)), Bauwerk Verlag, S. 45-53, 2003
- [G3] Georgescu, M.; Badanoiu, A.: Hydration process in 3Cao.SiO<sub>2</sub>-silica fume mixtures; *Cement & Concrete Composites*, Heft 19, S. 295-300, 1997
- [G4] Ghouzhu, L.: Untersuchungen über die Erhöhung der Frühfestigkeit und der Dauerhaftigkeit von Flugaschebeton durch Zugabe von Quarzpulver (Microsilica), *Betonwerk + Fertigteil-Technik*, 58. Heft 1, S. 68-71, 1992
- [G5] Guozhu, L.: Untersuchungen der Betoneigenschaften bei Zugabe von Silikastaub; *Betonwerk + Fertigteil-Technik*, 57. Heft 11, S. 46-49, 1991
- [G6] Grimm, R.: Einfluss bruchmechanischer Kenngrößen auf das Biege- und Schubtragverhalten hochfester Betone, *DAfStb*, Heft 447
- [G7] Grube, H.: Ursachen des Schwindens von Beton und Auswirkungen auf Betonbauteile in Schriftenreihe der Zementindustrie. *Beton-Verlag*, Heft 52, 1991
- [G8] Grübl, P.: Porengrößenverteilung und Frosttausalz-widerstand von Beton, S. 85-100.
- [G9] Gudmundsson, G.; Olafsson, H.: Alkali-silica reactions and silica fume 20 years of experience in Iceland; *Cement & Concrete Research*, Heft 29, S. 1289-1297, 1999
- [G10] Gunkel, P.: Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente; *Beton-Informationen*, 23. Heft 1, S. 3-8, 1983
- [G11] Guse, U.; Hilsdorf, H.K.: Zum Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand hochfester Betone, *Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes.*, 40. Jg., Heft 5/6/7, S. 159-164, 1994
- [G12] Guse, U.; Hilsdorf, H.K.: Dauerhaftigkeit hochfester Betone; *DAfStb*, Heft 487, S. 5-75, 1999
- [H1] Haegermann, B.: Einfluss der Nachbehandlung und der Lagerung auf die Betonqualität unter besonderer Berücksichtigung des Frost-Tausalz-Widerstandes; *Beton-Informationen*, 28. Heft 1, S. 3-9, 1988

- [H2] Hammer, T.A.: Effect of silica fume on the plastic shrinkage and pore water pressure of high-strength concretes, *Materials and Structures*, Heft 34, S. 273-278, 2001
- [H3] Hammer, T.A.; Sellevold, E.J.: Frost resistance of high strength concrete; *ACI Special publication SP-121*, S. 457-489, 1990
- [H4] Haque, M.N.: Strength development and drying shrinkage of high-strength concrete; *Cement & Concrete Composites*, Heft 18, S. 333-342, 1996
- [H5] Härdtl, R.: Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluss auf die Betoneigenschaften, *Beuth Verlag, DafStb Heft 448*, 1995
- [H6] Harnik, A.B.; Meier, U.; Rösli, A.: Combined influence of freezing and deicing salt on concrete – physical aspects: Durability of building materials and components. *ASTM STP 691*, P.J. Sereda and G.G. Litvan, American Society for Testing and Materials, S. 474-484, 1980
- [H7] Hassan, K.E.; Cabrera, J.G.; Maliehe, R.S.: The effect of mineral admixtures on the properties of high-performance concrete; *Cement & Concrete Composites*, Heft 22, S. 267-271, 2000
- [H8] Heine, P.: Gesteinskörnungen im Beton unter Frost-Tau-Belastung – Auswirkung auf Prüfung und Anwendung, *Dissertation an der Universität Duisburg-Essen*; 2004
- [H9] Held, M.; König, G.: Hochfester Beton bis B 125 - Ein geeigneter Baustoff für hochbelastete Druckglieder; *Beton- und Stahlbetonbau*, 87. Heft 2, S. 41-45, 1992
- [H10] Herfurth, E.A.: Microsilica-Stäube als Betonzusatzstoff; *Beton- und Stahlbetonbau*, 83. Heft 6, S. 172-173, 1988
- [H11] Holt, E.: Very early autogenous shrinkage: Governed by chemical shrinkage or self-desiccation?; *Self-Desiccation and its importance in concrete technology*, Proceedings of the third international research seminar in Lund, 2002.
- [H12] Hooton, R.D.: Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulfate attack, freezing and thawing, and alkali-silica reactivity; *ACI Materials Journal*, Heft March-April, S. 143-151, 1993
- [H13] Hover, K.C.: Mean spacing of air voids in hardened concrete; *ACI Materials Journal*, Heft January-February, S. 121-127, 1994
- [H14] Huang, W.-H.: Improving the properties of cement-fly ash grout using fiber and superplasticizer ; *Cement & Concrete Research*, Heft 31, S. 1033-1041, 2001
- [H15] Hüttl, R.: Der direkte Nachweis des Reaktionsmechanismus von Steinkohlenflugasche; *Beton-Informationen*, 40. Heft 5, S. 63-75, 2000
- [H16] Hüttl, R.; Hillemeier, B.: Hochleistungsbeton - Beispiel Säureresistenz; *Betonwerk + Fertigteil-Technik*, 66.Jg., Heft 1, S. 52-60, 2000
- [J1] Jackson, F.H.: Long-time study of cement performance in concrete. *ACI Journal Vol. 27*, S. 159-193, 1955
- [J2] Jacobsen, S.: Calculating liquid transport into high performance concrete during wet freeze/thaw; *Cement & Concrete Research*, S. 1-12, 2000
- [J3] Jacobsen, S.: Non-air entrained high performance/high strength concrete in wet freeze/thaw; *Tagungsband "International conference on HPC and final workshop Conlife (Setzer, Palecki (Hrsg.)), Essen, 2004*

- [J4] Jacobsen, S.; Soether, D.H.; Sellevold, E. J.: Frost testing of high strength concrete; *Materials and Structures*, Heft 30, S. 33-41. Jg. 1997
- [J5] Jacobsen, S.; Marchand, J.; Hornain, H.: SEM observations of the microstructure of frost deteriorated and self-healed concretes; *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 8, S. 1781-1790, 1995
- [J6] Jacobsen, S.; Sellevold E.J.: Self healing concrete after deterioration by freeze / thaw; *Cement concrete research* Vol. 26, No1, S. 55-62, 1996.
- [J7] Jacobsen, S.: Scaling and cracking in unsealed freeze/thaw testing of portland cement and silica fume concretes. Dissertation, Universität Trondheim NTH, 1995
- [J8] Jianyong, L.; Yan, Y.: A study on creep and drying shrinkage of high performance concrete ; *Cement & Concrete Research*, Heft 31, S. 1203-1206, 2001
- [J9] Johansen, V.; Thaulow, N.; Skalny, J.P.: Betonrissbildung durch innere Reaktionen; *Betonwerk + Fertigteiltechnik*, 61. Jg., Heft 11, S. 56-68, 1995
- [J10] Jung, F.: Einige Versuche über die Volumenänderung des erhärteten Betons, Sonderdruck Zement und Beton, S. 17-21, 1975
- [J11] Jungwirth, D.; Beyer, E.; Grübl, P.: Dauerhafte Betonbauwerke, 1986
- [K1] Kaneuji, M.; Winslow, D.N.; Dolch, W.L.: The relationship between aggregates pore size distribution and its freeze thaw durability in concrete, *Cement and concrete research* 10(3), S. 443-441, 1980
- [K2] Kaufmann, J.: Damage mechanisms in porous materials on phase transition of pore solution under frost de-icing salt attack, Dissertation Lausanne, 1999
- [K3] Kasperek, S.; Setzer, M.J: Vergleich des Wärmetransports und der Temperaturverteilung im CIF-Test und im Slab-Test, 15. ibausil Tagung, Bauhaus-Universität Weimar, S. 2-0811-0820, Weimar, 2003
- [K4] Kern, E.: Anwendung von Betonzusatzmitteln; *Beton*, 37. Jg., Heft 9, S. 359-362, 1987
- [K5] Khalil, K.A.: Pore structure and surface area of hardened cement paste containing silica fume; *Materials Letters*, Heft 26, S. 259-264, 1996
- [K6] Khatib, J.M.; Mangat, P.S.: Influence of superplasticizer and curing on porosity and pore structure of cement paste; *Cement & Concrete Composites*, Heft 21, S. 431-437, 1999
- [K7] Khayat, K.H.: Optimization and performance of air-entrained, self-compacting concrete; *ACI Materials Journal*, Heft September-October, S. 526-535, 2000
- [K8] Kjellsen, K.O.; Hallgren, M.; Wallevik, O.H.: Fracture mechanical properties of high-performance concrete - Influence of silica fume; *Materials and Structures*, Heft 33, S. 552-558, 2000
- [K9] Klopfer, H.: Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen. Bauverlag Wiesbaden, 1974
- [K10] Knoblauch, H.; Schneider, U.: *Bauchemie*, 4. Auflage, Werner Verlag, 1995
- [K11] König, G.: *Hochfester Beton*, Ernst und Sohn Verlag, 2002
- [K12] König, G.; Dehn, F.; Faust, T. (Hrsg.): *Proceedings of 6th international symposium on utilization of high strength/ high performance concrete*, Leipzig, 2002

- [K13] König G., Holschemacher K., Dehn F. (Hrsg.): Ultrahochfester Beton. Innovation im Bauwesen – Beiträge aus Praxis und Wissenschaft. Bauwerk. 2003
- [K14] König, G.; Grimm, R.: Hochleistungsbeton; Beton-Kalender, S. 441-546, 1996
- [K15] König, G.; Grimm, R.; Meyer, J.: Erläuterungen zur Richtlinie Hochfester Beton; Die Bautechnik, Heft 74, S. 256-272, 1997
- [K16] König, G.; Krumbach, R.; Schmelter, U. u.a.: High-strength concrete - durability investigations by using the CDF-test; Proceedings Durable reinforced concrete structures, S. 379-390.
- [K17] König, R.; Wagner, J.-P.: Mikrosilica. Baustoff aus der Zukunft. Woermann (Hrsg.)
- [K18] Krumbach, R.; Friedemann, K.; Seyfarth, K. u.a.: Investigations on durability of high performance concrete ; Lacer, Heft 5, S. 147-155, 2000
- [K19] Kukko, H.; Matala, S.: Effect of Composition Aging on the Frost Resistance of High-Strength Concrete, ACI SP-126-12, 229-248
- [L1] Lang, I.: Strukturänderungen und Transportvorgänge im Porensystem des Zementsteins bei Frost – und Frost-Tausalz-Angriff; Dissertation Technische Universität München, Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung, 1987
- [L2] Le Sage de Fontenay, C.; Sellevold, E.J.: Ice formation in hardened cement paste – I. Mature watersaturated pastes; Durability of building materials and components. ASTM STP 691, P.J. Sereda and G.G. Litvan, American Society for Testing and Materials, 425-438, 1980
- [L3] Lessard, M.; Baalbaki, M.; Aitcin, P.-C.: Mix design of air-entrained, high-performance concrete; Concrete under severe conditions: environment and loading; S. 1025-1034, 1998
- [L4] Liebrecht, A.; Setzer, M.-J.: Sättigungsgrad und dessen Einfluss auf das Frostverhalten beim Zementstein, 15. ibausil Tagung, Bauhaus-Universität Weimar, S. 2-1043-1052, Weimar, 2003
- [L5] Linder, R.: Silica für Beton-Bauteile und -waren?; Betonwerk + Fertigteil-Technik, 58. Jg., Heft 11, S. 63-68, 1992
- [L6] Litvan, G.G.: Frost action in cement paste; Materials and Structures, Heft Vol. 6; No. 34, S. 293-298, 1973
- [L7] Litvan, G.G.: Frost action in cement in the presence of de-icers; Cement & Concrete Research, Heft 6, S. 351-356, 1976
- [L8] Locher, F.W.; Richartz, W.; Sprung, Siegbert: Erstarren von Zement (1) Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung; Zement-Kalk-Gips, 29. Heft 10, S. 435-442. Jg. (1976)
- [L9] Locher, F.W.: Zement. Grundlagen der Herstellung und Verwendung, 2000
- [L10] Ludwig, H.-M.: Zur Rolle von Phasenumwandlungen bei der Frost- und Tausalz-Belastung von Beton, Dissertation der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 1996
- [L11] Lunk, P.: Kapillares Eindringen von Wasser und Salzlösung in Beton, AEDIFICATIO , 1997

- [L12] Luo, X.; Sun, W.; Chan, S.Y.: Effect of heating and cooling regimes on residual strength and microstructure of normal strength and high-performance concrete; *Cement & Concrete Research*, Heft 30, S. 379-383, 2000
- [L13] Lutze, D.; vom Berg, W. (Hrsg.): *Handbuch Flugasche im Beton – Grundlagen der Herstellung und Anwendung*; Verlag Bau + Technik, 2004
- [M1] Malhotra, V.M.: High-performance high-volume fly ash concrete An environmentally friendly solution to the infrastructure needs of developing countries; *Concrete International*, Heft Juli, S. 30-34, 2002,
- [M2] Malhotra, V.M.; Zhang, M.-H.; Read, P-H. u.a.: Long-term mechanical properties and durability characteristics of high-strength/ high-performance concrete incorporating supplementary cementing materials under outdoor exposure conditions; *ACI Materials Journal*, Heft September/Oktober, S. 518-525, 2000
- [M3] Malhotra, V.M. (Hrsg.): *Supplementary Cementing Materials for Concrete*, Canadian Government Publishing Centre, chapter 3, Ottawa, 1987
- [M4] Manegold, E.: *Kapillarsysteme. Band 1 und 2. Straßenbau, Chemie und Technik*, Verlagsgesellschaft Heidelberg, 1955
- [M5] Marchand, J.; Gagné, R.; Pigeon, M. u.a.: The frost durability of high-performance concrete; *Concrete under severe conditions: environment and loading*, S. 273-287, 1998.
- [M6] Martschuk, V.: Gefügeentwicklung von Zementstein mit Feinstzementen und Silikastaub und mit niedrigen Wasser-Bindemittel-Werten; *ZKG International*, Vol. 53; No. 8, S. 478-485, 2000
- [M7] Martschuk, V.: Dispergierbarkeit der Silicastaub-Suspension im Zementleim und Mörtel; *beton*, 52. Jg., Heft 7+8, S. 393-398, 2002
- [M8] Martschuk, V.; Rudert, V.: Schwindreduzierte Bindemittel für Hochleistungs-beton; *Betonwerk + Fertigteil-Technik*, 66. Jg., Heft 5, S. 78-88, 2000
- [M9] Martschuk, V.; Stark, J.: Untersuchungen zum Frost-Tausalz-Widerstand von Hochleistungsbetonen?, Heft 1/2, S. 92-10, Jg. 1998
- [M10] Meier, U.: Entstehung von Oberflächenschäden durch das Abkühlen von schichtenweise gefrorenem Beton; *Material und Technik* 6(2), S. 587-593, 1972
- [M11] Meissner, H.: Die Selbstabdichtung von Rissen in Beton- und Stahlbetonbauteilen; Abschlussbericht vom Institut für Ingenieur- und Tiefbau Leipzig, IRB Verlag, 1991
- [M12] Meng, B.: Grenzen der Anwendbarkeit von Puzzolanen im Beton; *Kurzbericht aus der Bauforschung*, Heft 5, S. 373-376, 1998
- [M13] Miura, T.; Itabashi, H.: Effect of de-icing salts on frost damage of high-strength concrete, *Concrete under severe conditions: environment and loading*, S. 205-271
- [N1] Nasser, K.W.; Ghos, S.: Durability properties of high-strength concrete containing silica fume and lignite fly ash, *Durability of concrete*, ACI SP-145-10, S. 191-214
- [N2] Neville, A.M.; Aitcin, P.-C.: High performance concrete - an overview; *Materials and Structures*, Heft 31, S. 111-117, 1998
- [N3] Nischer, P.: Hochleistungsbeton- Verarbeitbarkeit, Festigkeit, E-Modul - Widerstand gegen lösenden Angriff; *Betonwerk + Fertigteil-Technik*, 60. Jg., Heft 3, S. 68-77, 1994

- [P1] Palecki, S.; Setzer, M.J.: Einfluss verschiedener Taumittel auf die innere und äußere Schädigung von Beton unter Frostbeanspruchung, 14. ibausil-Tagung, Bauhaus Universität Weimar, S. 1-0745-0754, Weimar, 2000
- [P2] Palecki, S.; Setzer, M.J.: Investigations of High-Performance Concrete under frost attack – internal damage and water uptake. Frost Resistance of Concrete; Proceedings of the International RILEM Workshop, S. 317-327, 2002
- [P3] Palecki, S., Setzer, M.J.: Prüfung des Frost- und Frost-Tausalz widerstandes von Hochleistungsbeton mittels des CDF/ CIF-Tests, 15. ibausil, Bauhaus-Universität Weimar, S. 2-0799 – 0809, Weimar, 2003
- [P4] Papadakis, V.G.: Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete; Cement & Concrete Research, Heft 29, S. 79-86, 1999
- [P5] Peiwei, G.; Min, D.; Naiqian, F.: The influence of superplasticizer and superfine mineral powder on the flexibility, strength and durability of HPC; Cement & Concrete Research, Heft 1, S. 703-706, 2001
- [P6] Penttala, V.: Concrete and sustainable development; ACI Materials Journal, Heft September-October, S. 409-416, 1997
- [P7] Penttala, V.: Effects of delayed dosage of superplasticizer on high performance concrete. Proceedings of Utilization of High Strength Concrete, Vol. 2, S.874-881, 1993
- [P8] Penttala, V.: Nature of compression strength in concrete in Magazine of Concrete Research, Nr.159, 87-106, 1992.
- [P9] Persson, B.: Seven-year study on the effect of silica fume in concrete; Advance Cement Based Materials, Heft 7, S. 139-155. 1998
- [P10] Persson, B.: Long-term effect of silica-fume on the principal properties of low-temperature-cured ceramics; Cement and concrete research, Vol. 27, No. 11, S. 1667-1680, 1997
- [P11] Persson, B.; Self-desiccating high –strength concrete slabs, Proc. Utilisation of HSC, Norwegian Concrete Association, S.882-889, Oslo, 1993
- [P12] Petersson, P.-E.: Scaling resistance of concrete – field exposure tests; Frost of building materials. S. Lindmark. Report TVBM-3072 University of Lund, Institute of Technology, 11-38, 1996.
- [P13] Petersson, P.-E.: Scaling resistance of concrete – experience from practical use in Sweden. (J. Marchand, M. Pigeon and M.J. Setzer (Hrsg.)). E & FN Spon, London, 211-221, 1997
- [P14] Philipp Holzmann AG: B85 als Transportbeton; Beton, 43. Jg., Heft 3, S. 109-115, 1993
- [P15] Pigeon, M.; Pleau, R.: Durability of concrete in cold climates. E & FN Spon, 1995
- [P16] Pigeon, M.; Gagné; Foy, C.: Critical air-void spacing factors for low water-cement ratio concretes with and without condensed silica fume. Cement and Concrete Research 17, 869-906, 1987
- [P17] Pinto, R.C.; Hover, K.C.: Superplasticizer and silica fume addition effects on heat of hydration of mortar mixtures with low water-cementitious materials ratio; ACI Materials Journal, Heft September-October, S. 600-604, 1999
- [P18] Podvalnyi, A.M.: Phenomenological aspect of concrete durability theory. Materials and Structures 9, 151-162, 1976

- [P19] Poon, C.S.; Lam, L.; Wong, Y.L.: A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash; Cement & Concrete Research, Heft 30, S. 447-455, 2000
- [P20] Powers, T.C.; Brownyard, I.L.: Studies of physical properties of hardened Portland cement paste; PCA Bulletin 22, 1948
- [P21] Powers, T.C.: The air-requirement of frost resistant concrete; Highway-Research Board Proceedings, Vol. 29, S. 184-211
- [P22] Powers, T.C.: A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete; ACI Journal, Vol. 41, S. 245-272, 1945
- [P23] Powers, T.C.; Helmuth, R.A.: Theory of volume changes in hardened Portland cement pastes during freezing; Highway-Research Board Proceedings, Vol.32, S. 285-297, 1953
- [R1] Rao, G. A.: Influence of silica fume replacement of cement on expansion and drying shrinkage; Cement & Concrete Research, Vol. 28; No. 10, S. 1505-1509, 1998
- [R2] Reichel, W.; Günther, A.: Aussagen zum Frostwiderstand von Beton durch Charakterisierung seines Porensystems; Betontechnik, Heft 5, S. 138-141, 1990
- [R3] Reinhardt, H.-W.: Hochleistungsbeton; Betonwerk + Fertigteil-Technik, 61. Jg., Heft 1, S. 62-68, 1995.
- [R4] Richter, F.: Internationale Fachtagung Hochfester Beton/ Hochleistungsbeton; Beton, 52. Jg., Heft 7+8, S. 380; 381, 2002.
- [R5] Richter, T.: Anwendung von Betonen mit hoher Druckfestigkeit; Beton, 52. Jg., Heft 7+8, S. 344-353, 2002
- [R6] Richter, T.: Hochfester Beton – Hochleistungsbeton. Schriftenreihe Spezialbetone Band 3, 1999
- [R7] Rösli, A; Harnik, A.B.: Zur Frost-Tausalz-Beständigkeit von Beton. Schweizer Ingenieur und Architekt 46, 1-12, 1979
- [R8] Rösli, A.: Frost- und Frost-Tausalz-Beständigkeit von Beton; Schweizer Bauwirtschaft, Heft 25, S. 27-31, 1985
- [R9] Rößler, C.; Stark, J.: Der Einfluss von Fließmitteln auf die Hydratation von Portlandzement; Tagungsbericht – Band 1, 15. ibausil Tagung, Bauhaus-Universität Weimar, S.1-059 – 0522, Weimar, 2003
- [R10] Roy, R.; Larrard, F. de: Creep and shrinkage of high-strength concrete, Proceedings of the 5th international Rilem symposium on creep and shrinkage in Barcelona, E&FN Spon, S. 500-508, 1993
- [S1] Scherer, J.: Microsilica (silica fume) in der Betontechnologie; Schweizer Ingenieur und Architekt, Heft 20, S. 546-550, 1990
- [S2] Schießl, P.; Härdtl, R.: Anrechenbarkeit von Steinkohlenflugasche unter dem Aspekt des Frostwiderstandes von Beton; Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes., Heft 5/6/7, S. 151-154, 1994
- [S3] Schießl, P.; Hohberg, I.: Environmental compatibility of cement-based building materials, Darmstädter Massivbau-Seminar Band 6 Hochfester Beton, S. 237-245, Darmstadt 1991
- [S4] Schießl, P.; Wiens, U.; Schröder, P. u.a.: Neue Erkenntnisse über die Leistungsfähigkeit von Beton mit Steinkohlenflugasche; Beton 51. Jg., H. 1, S. 10-17, 2001

- [S5] Schießl, P.; Wiens, U.; Schröder, P. u.a.: Neue Erkenntnisse über die Leistungsfähigkeit von Beton mit Steinkohlenflugasche (Teil 2); Beton 51.Jg, Heft 2, S. 66-71, 2001
- [S6] Schneider, U.: Betontechnologie und praktische Anwendung von Hochleistungsbeton; Zement und Beton, Nr. 3, S. 18-24, 1993
- [S7] Schneider, U.; Horvath, J.; König, G. u.a.: Materialverhalten von ultrahochfesten Betonen (UHPC); Beton- und Stahlbetonbau, 96, H. 7, S. 468-477, 2001.
- [S8] Schneider, U.; Scherpke, G.; Stangl, E.: Durability of high performance concrete (HPC) compared with normal concrete, 5<sup>th</sup> international workshop on material properties and design - Durable reinforced concrete structures, Aedificatio Verlag, S. 3-32, Weimar, 1998
- [S9] Scholz, W.: Baustoffkenntnis, 14. Auflage, Werner Verlag, 1999
- [S10] Schrage, I.; König, G.; Bergner, H. u.a.: Hochfester Beton; DAfStb, Heft 438, 1994
- [S11] Sellevold, E.J.; Radjy, F.: Low dynamic mechanical response of porous vycor glass as function of moisture content – part 1: the capillary transition, Journal of materials science, Vol. 11, S. 1927-1938, 1976,
- [S12] Sellevold, E.J.; Bager, D. H.: Some implications of calorimetric ice formation results for frost resistance testing of cement products; Technical report 86/80, University of Denmark, 1985
- [S13] Sellevold, E.J.; Bakke, J.A.; Jacobsen, S.: High strength concrete without air entrainment: effect of rapid temperature cycling above and below 0°C; Poreceedings of Freeze-thaw durability of concrete, S. 43-49, Quebec, 1995.
- [S14] Sellevold, E.J.; Nielsen, T.: Weltweiter Überblick über Microsilica in Beton, Norwegian Building Research Institute, Oslo, 1986
- [S15] Sellevold, E.J.; Justnes, H.: High-strength concrete binders – part B: non evaporable water, self-desiccation and porosity of cement pastes with and without SF, ACI SP-132, S. 891-903, 1992
- [S16] Senbu, O.; Hama, Y.; Tomosawa, F.: Effect of self-dessiccation on frost resistance of concrete ; Self-Desiccation and its importance in concrete technology, Proceedings of the third international research seminar in Lund, 2002.
- [S17] Setzer, M.J.: Zum Mikrogefüge des Zementsteins und dessen Einfluss auf das mechanische Verhalten des Betons, Sonderdruck Zement und Beton, S. 29-34, 1975
- [S18] Setzer, M.J., Wittman, F.: Surface Energy and mechanical behaviour of hardened cement paste, Applied physics Vol. 3, S. 403ff., 1974
- [S19] Setzer, M.J.: Einfluss des Wassergehaltes auf die Eigenschaften des erhärteten Betons, DAfStb Heft 280, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, S. 43-117, 1977
- [S20] Setzer, M.J.; Auberg, R.: Frost resistance of concrete, Proceedings of the intern. RILEM workshop on resistance of concrete to freezing and thawing with or without de-icing chemicals, E&FN Spon Verlag, 1997.
- [S21] Setzer, M.J.; Palecki, S. (Hrsg.): Durability of High-Performance concrete, Proceedings of the international conference on durability of HPC and final workshop of Conlife at the Universität Duisburg-Essen, AEDIFICATIO 2004

- [S22] Setzer, M.J.; Liebrecht, A.: Frost dilatation and pore system of hardened cement paste under storage conditions in Frost resistance of concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop, S. 169-221, 2002
- [S23] Setzer, M.J.: CIF-Test – Capillary Suction, internal damage and freeze-thaw-test, reference method and alternative methods A and B, RILEM recommendation TC 176, Materials and Structures, Vol. 37, S. 742-753, 2004
- [S24] Setzer, M.J.; Fagerlund, G.; Janssen, D.: CDF-Test – Test method for the freeze-thaw resistance of concrete – Tests with sodium chloride solution (CDF), RILEM recommendation TC 117, Materials and Structures, Vol. 26, S. 523-528, 1996
- [S25] Setzer, M.J.: Development of micro-ice-lens model; RILEM proceedings on Frost resistance of concrete (Setzer, Auberg, (Hrsg.)), S. 193-200, 2002
- [S26] Setzer, M.J.: Micro ice lens formation and frost damage, Minneapolis Workshop on Frost Damage in Concrete, edited by D.J. Janssen, M.J. Setzer, and M.B. Snyder, RILEM, S. 1-15, 1999
- [S27] Setzer, M.J.: Mikroeislinnenbildung und Frostscha-den; Eilighausen R. (Hrsg.): Werkstoffe im Bauwesen – Theorie und Praxis (Construction Materials – Theory and application). Ibidem, Stuttgart. S. 397-413, 1999
- [S28] Setzer, M.J.: Micro ice lens formation, artificial saturation and damage during freeze thaw attack; Materials for buildings and structures (F.H. Wittmann (Hrsg.)) Euromat Vol. 6. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, S.175 –182, 2000.
- [S29] Setzer, M.J.: Mechanical stability criterion, triple phase condition and pressure differences of matter condensed in a porous matrix. J. Coll. Interface Science, 235, S. 170-182, 2001
- [S30] Setzer, M.J.: Micro-ice-lens formation in porous solid. J. Coll. Interface Science, 243, S.193-201, 2001
- [S31] Setzer, M.J.: Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstands von Betonwaren. Forschungsberichte aus dem Fachbereich Bauwesen, Universität GH Essen Heft 49, 1990.
- [S32] Setzer, M.J.: Abnormal freezing of water in concrete. Influence of pore structure and deicing chemicals. Proceedings of the workshop on low temperature effects on concrete. Sapporo, Japan, 1988
- [S33] Shekarchi, M.; Debicki, G.; Granger, L.; u.a.: High-performance behaviour under accident conditions, 5th international workshop on material properties and design, Aedificatio Verlag, S. 283-300, Weimar, 1998
- [S34] Siebel, E.; Sylla, H.-M.; Bokern, J.: Einfluss von puzzolanischen Betonzusatzstoffen auf die Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion. 14. Internationale Baustofftagung, Bauhaus-Universität Weimar, 957-968, 2000
- [S35] Simard, M.A.; Nkinabuzani, P.; Jolicoeur, C.: Calorimetry, rheology and compressive strength of superplastized cement pastes, Cement and concrete research 23(4), 1993
- [S36] Snyder, K.A.; Clifton, J.R.; Knab, L.I.: Freeze-thaw susceptibility of high performance concrete; Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes., Heft 5/6/7, S. 139-142, 1994.
- [S37] Sommer, H.: Durability of High Performance Concrete. Proceedings of the RILEM International Workshop, 1994

- [S38] Spanka, G.; Grube, H.; Thielen, G.: Wirkungsweise verflüssigender Beton-zusatzmittel, Teil 1 Beton 11/95, S. 802-808, 1995
- [S39] Spanka, G.; Grube, H.; Thielen, G.: Wirkungsweise verflüssigender Beton-zusatzmittel, Teil 2 Beton 12/95, S. 876-881, 1995
- [S40] Stark, J.; Chelouah, N.: Frost-Tausalz-Widerstand von hochfestem Beton, Betonwerk + Fertigteil-Technik, 63, Heft 4, S. 94-99, 1997
- [S41] Stark, J.; Martschuk, V.: Some aspects of the durability of high performance concrete; Proceedings of Durable reinforced concrete structures, S. 343-360
- [S42] Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton, Baupraxis, 2001
- [S43] Stark, J.; Ludwig, H.M.: Frost –und Tausalz-Widerstand von Beton – ein rein physikalisches Problem?, Wissenschaftliche Zeitung der Hochschule Weimar 40 (56-7), S. 95-104, 1994
- [S44] Stark, J.; Möser, B.; Eckart A.: Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 1, ZKG International, Vol. 54, 1/2001
- [S45] Stark, J.; Möser, B.; Bellmann, F.: Hydratation von Portlandzement, Lehrbrief des F. A. Finger-Instituts für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, 2004
- [S46] Stockhausen, N.: Dilatation hochporöser Festkörper bei Wasseraufnahme und Eisbildung; Dissertation TU München 1981
- [S47] Stockhausen, H.; Dorner, H.; Zech, Setzer, M.J.: Untersuchungen von Gefriervorgängen in Zementstein mit Hilfe der DTA; Cement and Concrete Research 9, S. 783-789, 1979
- [T1] Tang, L.; Pertersson, P.-E.: Water uptake, dilation and internal deterioration of concrete due to freezing-and-thawing. Frost Resistance of Concrete; Proceedings of the International RILEM Workshop, S. 287-295, 2002
- [T2] Tkalcec, E.; Zelic, J.: Influence of amorphous silica (silica dust) on the properties of Portland cement mortars; Zement-Kalk-Gips, Heft 11, S. 574-579, 1987
- [T3] Trägårdh, J.; Lagerblad, B.: Influences of ASR reaction on the frost resistance of concrete; Frost resistance of building materials. S. Lindmark. Report TVBM-3072 University of Lund, Institute of Technology, S. 1-10, 1996.
- [V1] Volkwein, A.: Untersuchungen über das Eindringen von Wasser und Chlorid in Beton. Technische Universität München; Berichte aus dem Baustoffinstitut Heft 7, 1991
- [V2] Vuorinen, J.: On use of the dilation factor and degree of saturation in testing concrete for frost resistance, Nordisk Betong, Vol.1, S. 37-64, 1970
- [W1] Wagner, J.-P.; Hauck, H.G.: Nanosilica - ein Zusatz für dauerhaften Beton ; Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes., Heft 5/6/7, S. 183-187, 1994.
- [W2] Walraven, J. C.: Hochfester Beton - Möglichkeiten und Chancen; Betonwerk + Fertigteil-Technik, 60. Heft 11, S. 37-44, 1994
- [W3] Wang, J.-F.; Adler, J.: Untersuchungen an einem neuen Superplasticizer; Betonwerk + Fertigteil-Technik, 61, Heft 11, S. 98-104, 1995
- [W4] Weber, S.; Reinhardt, H.-W.: A new generation of high performance concrete: concrete with autogeneous curing ; Advanced Cement Based Materials, Heft 6, S. 59-68, 1997
- [W5] Wesche, K.: Fly Ash in Concrete; Properties and Performance. RILEM Report 7, 1991

- [W6] Wiens, U; Müller, C.: Die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche; Beton-Informationen, 40, Heft 2/3, S. 27-35, 2000.
- [W7] Wierig, H.-J.; Restorff, B.: Konsistenz und Ansteifen des Frischbetons, Einfluss verschiedener Betonverflüssiger; Beton, 41, Heft 9, S. 434-438, 1991.
- [W8] Wihler, H.-D.: Puzzolanität von Steinkohlenflugasche, Beton-Information, Heft 2/3, S. 36-43, 2000
- [W9] Winter, K.; Krus, M.; Künzel, Hartwig M.: Feuchtetransport in feinporigen Materialien; Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen, 3. Heft 1, S. 15-28, 1997
- [W10] Wischers, G.: Lesitungsfähigkeit als Kriterium für die Normung von Beton; Beton und Fertigteil-Technik, Heft 3/90, S. 51-60, 1990
- [W11] Wittmann, F.H.: Zur Ursache der sogenannten Schrumpfrisse, Sonderdruck Zement und Beton, S. 10-16, 1975
- [W12] Wittmann, F.H.: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons; DAfStb Heft 290, 1977
- [Y1] Yan, H.; Sun, W.; Chen, H.: The effect of silica fume and steel fiber on the dynamic mechanical performance of high-strength concrete; Cement & Concrete Research, Heft 29, S. 423-426, 1999.
- [Z1] Zain, M.F.; Safiuddin, M.; Yusof, K.M.: A study on the properties of freshly mixed high performance concrete; Cement & Concrete Research, Heft 29, S. 1427-1432, 1999
- [Z2] Zech, B.: Zum Gefrierverhalten des Wassers im Beton, Dissertation an der TU München, 1981
- [Z3] Zelic, J.; Rusic, D.; Veza, D. u.a.: The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration ; Cement & Concrete Research, Heft 30, S. 1655-1662, 2000.
- [Z4] Zimbelmann, R.K.; Junggunst, J.: Hochleistungsbeton mit hohem Flugaschegehalt; BauMineral, Heft 2, S. 3-10, 1999.

### **Richtlinien und Normen**

- [1] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton: DAfStb-Richtlinie für hochfesten Beton. Beuth Verlag, Jg. 1995.
- [2] DIN 1045: Beton –und Stahlbetonbau; Bemessung und Ausführung, Juli 1998.
- [3] DIN 1045-1: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton- Teil1: Bemessung und Konstruktion, Februar 1997.
- [4] DIN 1045-2: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton- Teil2: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, Juli 2001.
- [5] DIN 1048-1: Prüfverfahren für Beton; Frischbeton, Juni 1996.
- [6] DIN 1048-5: Prüfverfahren für Beton; Festbeton, gesondert hergestellte Probekörper, Juni 1991.
- [7] DIN 1164-1: Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen. Mai 1995.
- [8] DIN 4226-1: Gesteinskörnungen für Beton und Mörtel - Teil 1: Normale und schwere Gesteinskörnungen, Juli 2001
- [9] DIN 4226-2: Gesteinskörnungen für Beton und Mörtel - Teil 2: Leichte Gesteinskörnungen (Leichtzuschläge), Februar 2002

- [10] DIN EN 197-1: Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement, Februar 2001.
- [11] DIN EN 206: Beton – Teil1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, dt. Fassung EN 206-1: 2000DIN EN 450: Flugasche für Beton: Definitionen, Anforderungen und Güteüberwachung, Januar 1995.
- [12] DIN EN 12390-1: Prüfung von Festbeton. Februar 2001
- [13] DIN prEN 13263: Silikastaub für Beton; Definitionen Anforderungen und Konformitätslenkung, August 1998.
- [14] ISO 5725: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, 1990
- [15] Merkblatt der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW): Frostprüfung von Beton, 2004
- [16] ZTV-W LB 219: Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen des Wasserbaus, Wasserbauwerke aus Beton und Stahlbeton, 1996
- [17] CEN Report CEN/ TC 51: Testing the freeze-thaw resistance of concrete – internal structural damage, draft February 2003
- [18] DAfStb Unterausschuss Frost: Sachstandsbericht „Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhältnisse“, geplante Veröffentlichung 2005

## 8 Anhang

### Analysedaten der Materialien

Die verwendeten Referenzmaterialien sind in den nachfolgend aufgeführten Tabellen grau unterlegt.

Tabelle A- 1: Analyse der verwendeten Gesteinskörnung

Korngruppe		0/2	2/5	5/8	8/11	11/16
Anteil am Zuschlag	M.-%	28	26	10	14	22
	Vol.-%	31	25	10	13	21
Wasseraufnahme	M.-%	0,89	0,79	0,79	0,73	0,38
Rohdichte	kg/dm <sup>3</sup>	2,57	2,95	2,95	2,95	2,97
Überkorn	M.-%	3,92	13,80	6,28	6,16	20,63
Unterkorn	M.-%	-	0,83	7,75	19,87	14,72
Feianteile	M.-%	-	0,09	0,84	0,28	0,30

Tabelle A- 2: Analysen der verwendeten Zemente sowie des Silikastaubes bzw. Flugasche

Material		Zement A CEM I 42,5R	Zement A.1 <sup>1</sup> CEM I 42,5R	Zement A.2 <sup>2</sup> CEM I 42,5R	Zement B CEM I 52,5R	Zement C CEM I 52,5R	Zement D CEM III/A 42,5 NW/NA	Silikastaub	Flugasche
Hersteller		A	A	A	B	C	A	D	C
<b>Physikalische Eigenschaften<sup>3</sup></b>									
Dichte	kg/dm <sup>3</sup>	3,12	3,04	3,17	3,13	2,95	2,33	2,31	
Spez. Oberfläche nach BLAINE bzw. BET	cm <sup>2</sup> /g	4.460	4.620	4.140	4.800	4.320	220.000	9.000	
Druckfestigkeit 2d	N/mm <sup>2</sup>	38,2	35,9	30,5	35,7	19,2	-	-	
Druckfestigkeit 7d	N/mm <sup>2</sup>	50,0	-	46,3	45,5	-	-	-	
Druckfestigkeit 28d	N/mm <sup>2</sup>	57,7	52,4	58,7	55,8	53,6	-	-	
Druckfestigkeit 90d	N/mm <sup>2</sup>	62,3	-	68,1	59,5	-	-	-	
Biegezugfestigkeit 2d	N/mm <sup>2</sup>	6,9	7,2	6,2	6,5	4,5	-	-	
Biegezugfestigkeit 7d	N/mm <sup>2</sup>	8,6	-	8,1	7,8	-	-	-	
Biegezugfestigkeit 28d	N/mm <sup>2</sup>	8,9	8,5	9,3	8,8	9,6	-	-	
Biegezugfestigkeit 90d	N/mm <sup>2</sup>	9,0	-	9,4	8,9	-	-	-	
Erstarrungsbeginn	h:min	2:05	2:10	2:00	1:55	2:40	-	-	
Erstarrungsende	h:min	2:20	2:45	2:25	2:15	3:30	-	-	
Wasseranspruch	M.-%	30,5	30,4	26,6	26,8	28,3	-	-	
Raubeständigkeit	mm	2,5	0,5	1,75	1,25	0,25	-	-	
<b>Granulometrische Parameter</b>									
d <sub>m</sub>	μm	14,1 ± 0,2	-	15,8 ± 0,2	15,1 ± 0,4	-	0,215± 0,007	32,4± 0,2	
d <sub>mod</sub>	μm	21,7	-	26,1	31,5	-	0,326	41,7	
d <sub>50</sub>	μm	10,3 ± 0,1	-	10,6 ± 0,04	8,13 ± 0,2	-	0,202± 0,016	17,8± 0,1	

<sup>1</sup> Lieferung A und A.1 aus einem Produktionsabschnitt

<sup>2</sup> Lieferung weiterer Zementchargen zeitlich versetzt von A/ A.1

<sup>3</sup> Teilweise Auszug CONLIFE Bericht (Messungen Universität Weimar)

Material		Zement A CEM 142,5R	Zement A.1 <sup>4</sup> CEM 142,5R	Zement A.2 <sup>5</sup> CEM 142,5R	Zement B CEM 152,5R	Zement C CEM 152,5R	Zement D CEM III/A 42,5 NW/NA	Siilikaustaub	Flugasche	
<b>Bestandteile</b>										
CaO	M.-%	63,13	63,20	66,53	63,70	63,03	53,47	0,70	4,60	
SiO <sub>2</sub>	M.-%	20,60	20,40	21,45	21,86	20,96	27,93	91,00	49,10	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	4,33	4,60	3,75	3,22	4,51	8,21	0,30	26,40	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	2,37	2,30	2,37	3,21	3,46	1,48	0,60	6,90	
Na <sub>2</sub> O	M.-%	0,29	0,29	-	0,33	0,33	-	0,60	1,11	
K <sub>2</sub> O	M.-%	1,20	1,20	0,98	0,71	0,45	1,23	2,05	2,19	
MgO	M.-%	2,20	1,40	1,35	2,64	0,58	5,27	1,30	2,70	
SO <sub>3</sub>	M.-%	2,97	3,20	2,77	2,70	2,82	2,05	1,30	0,70	
TiO <sub>2</sub>	M.-%	0,19	0,17	0,10	0,12	0,19	0,14	0,00	1,00	
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	0,04	0,03	0,04	0,06	0,04	0,10	0,10	0,08	
Cl*	M.-%	0,09	0,01	0,06	0,06	0,04	0,03	0,13	0,006	
Glühverlust	M.-%	2,55	2,80	2,51	0,93	2,52	2,41	2,10	4,60	
Hüttensand	M.-%	-	-	-	-	-	43,5	-	-	
<b>Klinkerphasen</b>		nach BOGUE	XRD/ Rietveld	nach BOGUE	XRD/ Rietveld	nach BOGUE	nach BOGUE	nach BOGUE	-	-
Alit (C <sub>3</sub> S)	M.-%	61,02	69,4	67,3	66,5	59,78	55,39	-	-	-
Belit (C <sub>2</sub> S)	M.-%	14,61	6,9	10,8	8,2	18,19	19,89	-	-	-
Aluminat (C <sub>3</sub> A)	M.-%	7,65	8,1	6,0	8,2	3,13	6,26	-	-	-
Ferrit (C <sub>4</sub> AF)	M.-%	7,41	6,2	7,21	6,8	9,87	10,79	-	-	-
Periklas (MgO)	M.-%	-	0,5	-	0,6	-	-	-	-	-
Arcanit (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	M.-%	-	1,1	-	1,9	-	-	-	-	-
Gips	M.-%	-	0,0	-	0,1	-	-	-	-	-
Halbhydrat	M.-%	-	0,6	-	2,2	-	-	-	-	-
Anhydrit	M.-%	-	2,1	-	1,9	-	-	-	-	-
Calcit	M.-%	-	4,6	-	2,0	-	-	-	-	-
Quarz	M.-%	-	0,3	-	0,0	-	-	-	-	-
Freikalk	M.-%	-	0,3	-	1,5	-	-	-	-	-

Tabelle A- 3: Analyse der verwendeten Fließmittel

Produkte	PCE1	PCE2	PCE3	PCE4	PCE3b + Entschäumer A	PCE3b + Entschäumer B	PCE3b + Entschäumer C	Naphtalin- sulfonat
Hersteller	A	B	B	B	B	B	B	B
<b>Eigenschaften</b>								
Feststoffgehalt	M.-%	30	35	30	35	30	30	40
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	1,06	1,08	1,06	1,10	1,10	1,10	1,20
Max. Dosierung	% v. Z.	5,0	1,6	3,0	2,0	3,0	3,0	3,60

<sup>4</sup> Lieferung A und A.1 aus einem Produktionsabschnitt<sup>5</sup> Lieferung weiterer Zementchargen zeitlich versetzt von A/ A.1

Produkte	PCE1	PCE2	PCE3	PCE4	PCE3b + Entschäumer A	PCE3b + Entschäumer B	PCE3b + Entschäumer C	Naphtalin- sulfonat	
Ladungsdichte	-	mittel	gering- mittel	mittel	hoch	mittel	mittel	mittel	-
Hauptkette	-	kurz	kurz	kurz	lang	kurz	kurz	kurz	-
Seitenkette	-	lang	lang	lang	kurz	lang	lang	lang	-
Molekularität	-	mittel	mittel	mittel	hoch	mittel	mittel	mittel	nieder
Anzahl Moleküle	-	2	3	2	3	4	4	4	2
Entschäumer Typ % v. FM	P* ca. 1%	P* ca. 1%	P* ca. 1%	P* ca. 1%	P* ca. 1%	P* 1%+LP	P* 0,5%	T** 1%	- -

\*P = Blockpolymer aus Propylenoxid; \*\*T = Tributylphosphat

## Spektren der verwendeten Fließmittel

### **Infrarotspektroskopie (IR)**

Bei der Infrarotspektroskopie werden die durch Strahlung erzeugten Molekülschwingungen und Rotationen gemessen, die charakteristisch für bestimmte funktionelle Gruppen sind. Im Spektrum des Infrarots treten sogenannte Absorptionsbanden auf, die jeweils einer Schwingung der Atome im Molekül entsprechen. Darüber können Parameter wie die Bindungslänge, Bindungsenergie oder der Bindungswinkel berechnet werden. Anhand dieser Spektren, ergeben sich die in Tabelle A-3 aufgeführten Informationen bezüglich Ladungsdichte, Kettenlängen sowie der Molekularität bzw. Anzahl an Molekülen der verwendeten Fließmitteln.

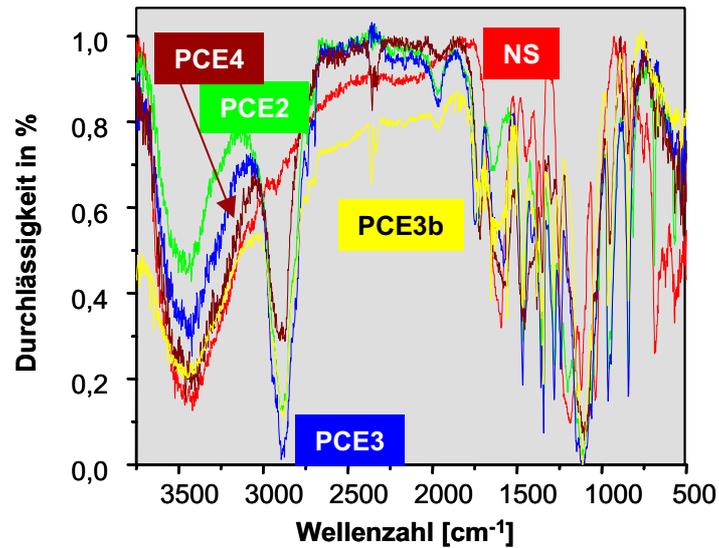


Abbildung A-1: Spektren der verschiedenen Fließmittel mittels Infrarotspektroskopie

### Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC Analyse ist eine Form der Flüssigkeitschromatographie und dient zur Bestimmung der Molmasse bzw. Molmassenverteilung. Die Darstellung ist logarithmisch aufgetragen.

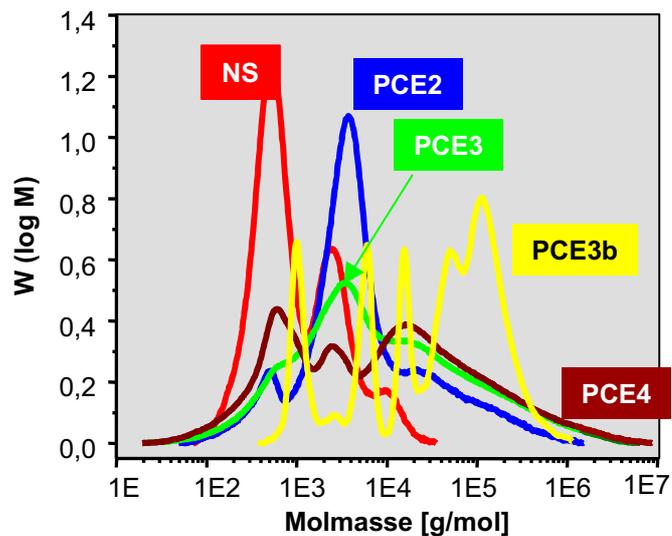


Abbildung A-2: Spektren der verschiedenen Fließmittel mittels GPC Analyse

### Charakteristische Daten der Betonserien

Nachfolgend sind die Mischungszusammensetzung sowie Frisch- und Festbetondaten der geprüften Betonserien aufgeführt. Die Serienbezeichnung ergibt sich aus dem Hauptzusatzstoff und dessen Konzentration. Ergänzungen stehen für weitere Variationen wie Zusatzmitteltyp (2-4, NS, EA-C, LP), Zementhersteller (A-E) oder Probenalter (AL).

Tabelle A- 4: Zusammensetzung der geprüften Betone.

Serie	GK	w/b	(w/z) <sub>eq</sub>	Zem. Typ	Zement [kg/m <sup>3</sup> ]	Wasser [l/m <sup>3</sup> ]	SF [kg/m <sup>3</sup> ]	FA [kg/m <sup>3</sup> ]	FM Typ	FM [% v. Z.]	LP* [%]	f <sub>c,28d</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]		
<b>Referenzmischungen ohne Zusatzstoffe (± FM)</b>														
R030	Basalt	0,30		Zement A CEM I 42,5	511	150	-	-	PCE 1	1,3	1,5	85		
R035		0,35			425	150	-	-		1,0	0,5	83		
R038		0,38			395	150	-	-		1,0	0,6	79		
R042		0,42			365	150	-	-		1,0	1,0	78		
R050		0,50			360	150	-	-		-	1,2	62		
R050A		0,50		360	180	-	-	0,2		0,7	67			
R050B		0,50		B*	360	180	-	-		0,2	0,5	66		
R050C		0,50		C*	360	180	-	-		0,2	0,6	70		
R042E		0,42		Π*	365	150	-	-		1,1	1,1	59		
<b>Silikabetone</b>														
S030-3	Basalt	0,30	0,30	Zement A CEM I 42,5	491	150	15	-	PCE 1	1,2	0,6	87		
S03-7		0,30	0,30		467	150	33	-		1,4	1,0	99		
S03-10		0,30	0,30		451	150	45	-		1,7	1,1	98		
S035-7		0,35	0,35		401	150	28	-		1,2	1,0	90		
S042-3		0,42	0,42		351	150	11	-		1,0	0,4	82		
S042-7		0,42	0,42		334	150	23	-		1,1	1,0	92		
S042-10		0,42	0,42		322	150	32	-		1,3	0,5	90		
<b>Flugaschebetone (± Silika)</b>														
FS030-10	Basalt	0,30	0,32	Zement A CEM I 42,5	416	150	29	42	PCE 1	1,4	1,2	97		
FS030-20		0,30	0,35		375	150	26	75		1,1	1,1	87		
FS030-40		0,30	0,39		313	150	22	125		1,0	0,9	89		
FS035-20		0,35	0,38		340	150	24	68		1,1	1,2	87		
FS042-10		0,42	0,45		297	150	21	30		1,0	1,0	83		
FS042-20		0,42	0,49	268	150	19	54	1,1	0,5	81				
FS042-40		0,42	0,54	224	150	16	89	0,7	1,0	73				
FS027-20		0,27	0,30	440	150	30	88	1,2	1,8	97				
F032-20		0,32	0,35	375	150	26	75	1,2	1,2	92				
F030-20		0,30	0,35	380	148	-	114	1,5	1,4	79				
F035-20	0,35	0,41	380	173	-	114	0,9	1,4	72					
F040-20	0,40	0,46	380	198	-	114	0,8	1,4	63					
<b>Fließmittelvariation</b>														
S035-7-P2	Basalt	0,35	0,35	Zement A CEM I 42,5	401	150	28	-	PCE2	1,5	0,9	96		
S035-7-P3		0,35	0,35		401	150	28	-	PCE3	1,0	0,6	92		
S035-7-P4		0,35	0,35		401	150	28	-	PCE4	1,7	1,0	103		
S035-7-NS		0,35	0,35		401	150	28	-	NS	3,5	1,0	90		
S042-7-P2		0,42	0,42		334	150	23	-	PCE2	1,5	0,4	81		
S042-7-P3		0,42	0,42		334	150	23	-	PCE3	1,5	0,6	95		
S042-7-P4		0,42	0,42		334	150	23	-	PCE4	1,7	0,5	105		
S042-7-NS		0,42	0,42		334	150	23	-	NS	4,0	0,5	90		
S035-7-EA		0,35	0,35		401	150	28	-	PCE3b	1,5	1,3	79		
S035-7-EB		0,35	0,35		401	150	28	-	PCE3b	1,5	0,9	93		
S035-7-EC		0,35	0,35		401	150	28	-	PCE3b	1,5	0,5	86		
<b>Variation Luftporengehalt</b>														
S030-7-LP		Basalt	0,30		0,30	Zement A CEM I 42,5	467	150	33	-	PCE1	1,0	4,2	78
S035-7-LP	0,35		0,35	401	150		28	-	0,9	4,5		71		
S042-7-LP	0,42		0,42	334	150		23	-	0,9	4,3		67		

Serie	GK	w/b	(w/z) <sub>eq</sub>	Zem. Typ	Zement [kg/m <sup>3</sup> ]	Wasser [l/m <sup>3</sup> ]	SF [kg/m <sup>3</sup> ]	FA [kg/m <sup>3</sup> ]	FM Typ	FM [% v. Z.]	LP* [%]	f <sub>c,28d</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]
S035-7-LP4.0		0,35	0,35		401	150	28	-		1,0	4,0	76
S035-7-LP5.0		0,35	0,35		401	150	28	-		1,0	5,0	67
S035-7-LP2.0		0,35	0,35		401	150	28	-		1,3	2,0	90
S035-7-LP3.2		0,35	0,35		401	150	28	-		1,3	3,2	82
S035-7xx		0,35	0,35	A.2	401	150	28	-		1,0	2,0	94
S035-7x		0,35	0,35		401	150	28	-		1,3	1,5	90

#### Variation Zementzusammensetzung

S030-7A	Basalt	0,30	0,32	A	468	150	33	-		1,7	1,1	99
S030-7B		0,30	0,32	B*	468	150	33	-		1,1	1,3	103
S030-7C		0,30	0,32	C*	468	150	33	-		1,2	1,3	105
FS030-20A		0,30	0,35	A	375	150	26	75		1,4	1,2	93
FS030-20B		0,30	0,35	B*	375	150	26	75	PCE 1	0,9	1,5	98
FS030-20C		0,30	0,35	C*	375	150	26	75		1,0	1,7	97
S030-7D		0,30	0,32	D*	468	150	33	-		1,0	0,9	93
S042-7D		0,42	0,42	D*	335	150	23	-		1,4	1,0	92
S042-7E		0,42	0,42	E*	335	150	23	-		1,0	0,7	76

#### Variation Gesteinskörnung

R042	B	0,42	0,42	A	365	150	-	-	PCE 1	1,3	0,5	85
R042+Kies	K	0,42	0,42	D*	365	150	-	-	PCE 1	1,1	1,0	64

**Bemerkung:** Es wurden in den Gesamtübersichten die folgenden zusätzlichen Abkürzungen verwendet:

AL = Alterung; x, xx = gleiche Zusammensetzung aber Variation LP-Gehalt, LP = Luftporenbildner

Tabelle A- 5: Zusammensetzung der geprüften Hüttensandbetone

Serie	GK	w/b	w/z <sub>eq</sub>	Zem. Typ	Zement [kg/m <sup>3</sup> ]	Wasser [l/m <sup>3</sup> ]	SF [kg/m <sup>3</sup> ]	HÜS [kg/m <sup>3</sup> ]	FM Typ	FM [% v. Z.]	LP* [%]	f <sub>c,28d</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]
<b>Hüttensandbetone</b>												
HS030-30	Basalt	0,30	0,30	A	361	150	25	108	PCE 1	1,5	0,6	99
H030-7		0,30	0,30		475	150	-	33		1,4	1,0	90
HS042-30		0,42	0,42		258	150	18	77		0,9	0,9	89
H042-7		0,42	0,42		340	150	-	24		1,0	1,0	84

**Bemerkung:** Es wurden in den Gesamtübersichten die folgende zusätzliche Abkürzung verwendet: AL = Alterung

L<sub>0</sub> = LP-Gehalt im Frischbeton;

\*A: CEM I 42,5R

\*B, C: CEM I 52,5R verschiedene Hersteller;

\*D: CEM III/B 42,5 NW/HS

\*E: CEM I 42,5R anderer Hersteller

### Mikroskopieaufnahmen - Selbstheilung

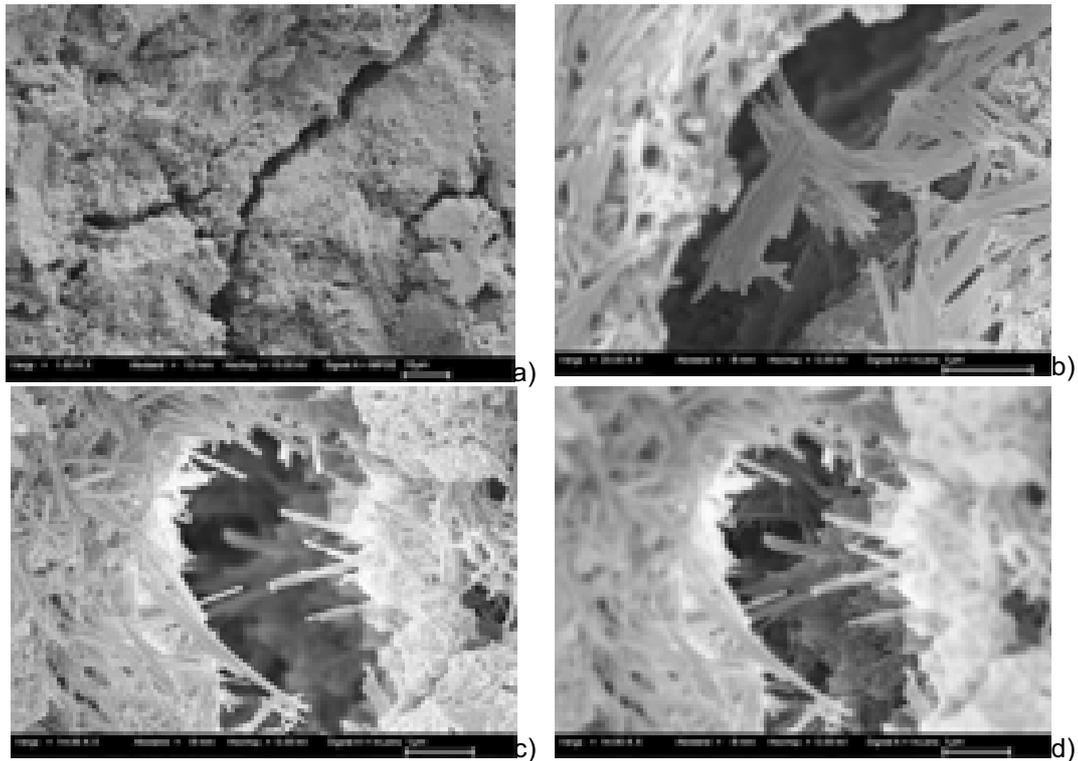


Abbildung A-3: Mikroskopieaufnahme an Probekörpern mit  $w/b=0,42$  und 7% Silika nach erfolgter Selbstheilung a) Übersicht Riss mit 1.000 facher Vergrößerung b) neue Hydratationsprodukte - 20.000 fache Vergrößerung c)+d) 15.000 fache Vergrößerung.

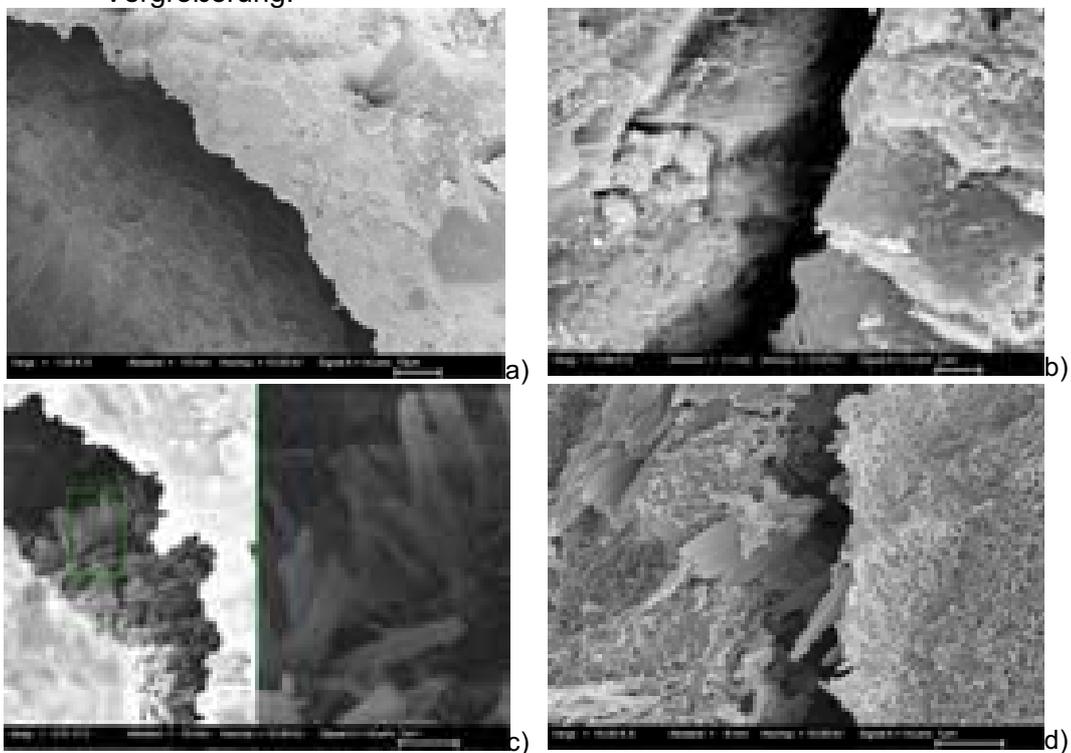


Abbildung A-4: Mikroskopieaufnahme an Probekörpern mit  $w/b=0,35$  und 7% Silika a)+b) direkt nach der Befrostung – 1.000 und 10.000 fache Vergrößerung c)+d) neue Hydratationsprodukte – 3.000 bzw. 15.000 fache Vergrößerung.





