

1 Einleitender Überblick

Eines der wichtigsten Themen in der Materialwissenschaft der Bauwissenschaften ist die Dauerhaftigkeit von Materialien. Jedes Bauwerk wird an seiner Widerstandsfähigkeit gegen jedwede äußere Einwirkungen beurteilt. Hierbei ist der Frostwiderstand eine charakteristische Größe. Der Frostschaden an Zementstein und Beton ist durch zwei Phänomene, basierend auf der Expansion des Eises, gekennzeichnet:

1. Innere Frostschädigung hervorgerufen durch Gefrieren von Wasser innerhalb des Materials und
2. Oberflächenabwitterung hervorgerufen durch Gefrieren an der Oberfläche des Materials.

Hierfür ist es grundlegend wie bereits Powers & Brownyard (1946) beziehungsweise Helmuth (1972) zwischen gefrierbarem und nicht gefrierbarem Wasser zu unterscheiden. Everett & Haynes (1975) haben Beziehungen zwischen dem Porenradius und der Gefrierpunktserniedrigung aufgestellt und dabei den Einfluss der Oberflächenspannung zwischen Wasser und Eis benutzt. Litvan (1973) hat systematisch das Gefrieren von Porenwasser untersucht und postuliert, dass ein In-situ-Gefrieren in den Gelporen nicht stattfinden kann. Setzer (1976) hat ein Modell entwickelt, in dem eine Radius-Gefrierpunkts-Beziehung abgeleitet wird, mit der die Frostschädigung im Zementstein besser verstanden werden kann. Brun et al. (1977) haben für ihre „Thermoporosimetrie“ ebenfalls eine Radius-Gefrierpunkts-Beziehung entwickelt, die zu gleichen Ergebnissen führt wie eine Funktion, die Setzer zur gleichen Zeit veröffentlicht hat. Die Oberflächenenergie ist in Setzers Modell (1977) der entscheidende Faktor. Damit hat er die Grundlage geschaffen, dass in den Folgejahren zahlreiche Phänomene erklärt werden konnten. Ein wesentlicher Punkt dieser Modellvorstellung ist es, dass zwischen der inneren Oberfläche des Zementgels und dem Poreneis eine ungefrorene, sorbierte Wasserschicht verbleibt. Diese ermöglicht erst, dass sich kleine Eispartikel bilden können. Setzer prägte hierfür den Begriff Mikroeislinen. Durch Messungen von Vignes & Dijkema (1974) konnte die Existenz des ungefrorenen Wasserfilms entlang der Oberfläche auch experimentell nachgewiesen werden. Andererseits ist mit der Eisbildung auch eine Änderung der Oberflächenwechselwirkung verbunden, was zu erheblichen Drücken führt. Stockhausen & Setzer (1980) beziehungsweise Liebrecht (2006) haben die thermische Längenänderung gemessen und dabei auch die Gefrier-Tau-Hysterese verifiziert. Sie haben eine thermische Kontraktion beim Gefrieren des Porenwassers beobachtet, die

die Gefrieranomalie des normalen Wassers völlig verdeckt. Beddoe & Setzer (1990a) und (1990b) haben umfangreiche DSC-Untersuchungen durchgeführt und auch so genannte Gefrier-Tau-Scanning-Loops gefahren, mit denen sowohl die Gefrier- als auch die Tau-Übergänge besser eingegrenzt werden konnten. Matala (1995) hat sich kritisch mit der Thermoporosimetrie von Brun auseinandergesetzt und umfangreiche Messungen an verschiedenen Portland- und Hochfenzementsteinen durchgeführt. Powers und Helmut haben das Phänomen des hydraulischen Drucks beim Gefrieren des Poreneises verwandt, um den Schädigungsmechanismus zu erklären. Sie gehen dabei davon aus, dass dieser Druck dadurch abgebaut wird, dass ungefrorenes Wasser aus der Pore herausgedrückt wird. Trotz der unterschiedlichen Phänomene beim Frostscha den — innere Schädigung und Oberflächenabwitterung — vermutet Fagerlund (1997), dass beide auf dem selben Mechanismus basieren. Der Schaden entsteht durch die Expansion von Eis, nachdem ein kritischer Sättigungsgrad (Fagerlund (1973)) in den Poren überschritten ist. Ein Gedankenexperiment verdeutlicht dies. Ein bis zum Rand gefüllter Stahlbehälter zerberstet infolge der Eisausdehnung. Ein Beton hingegen überlebt mehrere Frost-Tau-Zyklen, auch wenn er zuvor durch isothermes kapillares Saugen gesättigt wurde. Während der Frost-Tau-Belastung steigt der Sättigungsgrad und sobald ein kritischer Grad erreicht ist, setzt die Rissbildung ein. Dieses Sättigungsphänomen nennt Setzer Frostsaugen. Messungen von Setzer & Auberg (1997) zufolge ist diese Sättigung durch Frostzyklen 2 bis 3 mal größer als die durch kapillares Saugen erreichte Sättigung. Aufgrund des zuvor beschriebenen thermodynamischen Ansatzes und der Messergebnisse des Frostsaugens folgerte Setzer (1999) und (2001a), dass damit eine primäre Grundvoraussetzung für einen Frostscha den in zementgebundenen Werkstoffen gefunden ist, entwickelt das Mikroeislin senmodell und prägt den Begriff der Mikroeislin senpumpe. Denn es ist ganz wesentlich, dass die Frost-Tau-Zyklen nicht primär erforderlich sind, um einen Ermüdungsbruch zu erzeugen, sondern um die Matrix künstlich zu sättigen, Setzer (2002) und (2004). Erbaydar (1986) hat umfangreiche Wärmefluss experimente und thermische Dehnung an Mörtelproben durchgeführt. In seinem Frostmodell spielt der behinderte Feuchtetransport eine entscheidende Rolle. Er findet, dass die irreversible thermische Dehnung vom Sättigungsgrad abhängt. Grübl (1981) entwickelt aufbauend auf diesen Ergebnissen ein Gefriermodell, bei dem vor allem die unterschiedliche thermische Dehnung von Porenwasser, Poreneis und Zementsteinmatrix einerseits und die Gefrier-Tau-Hysterese zum Schaden führen, wobei hier Wasserumverteilungen stattfinden. Für die Praxis von Bedeutung sind die Tieftemperaturmessungen von Rostasy et al. (1979) beziehungsweise Rostasy & Wiedemann (1980) und die Untersuchungen zum Frostscha den von Hilsdorf. Der Einfluss der Gesteinskörnungen auf den Frostwiderstand von Normalbetonen wurde von Heine & Setzer (2003), der Frostwiderstand von Hochleistungsbetonen wurde von Palecki & Setzer (2003) beziehungsweise Palecki (2006) untersucht. Stark und seine Mitarbeiter haben die Einflüsse chemischer Phänomene auf den Frost- und Frosttausalzschaden untersucht und in Stark (1997) beziehungsweise Stark & Ludwig (1997) veröffentlicht.

1.1 Ziel der Arbeit

Aus dem vorangestellten Überblick wird deutlich, dass eine Vielzahl von Erkenntnissen auf dem Gebiet zementgebundener Werkstoffe in den letzten Jahrzehnten erlangt werden konnten. Die Kenntnis der Phänomene als auch der experimentellen Möglichkeiten hat extrem zugenommen. Die bestehenden Zementsteinmodelle lassen sich in mikroskopisch motivierte und makroskopisch-phänomenologische Modelle unterscheiden. Zumeist sind sie zur Abbildung eines isolierten Phänomens entwickelt worden. Darüber hinaus ist allen Modellen gemeinsam, dass sie submikroskopische Effekte allenfalls zur qualitativen Erklärung heranziehen und weniger zur quantitativen oder halbquantitativen Beschreibung. Das Ziel dieser Arbeit ist es diese submikroskopischen Effekte zur Erklärung des Verhaltens bei zementgebundenen Werkstoffen bei einer Dauerhaftigkeitsprüfung einzusetzen und die Vielzahl von anderen Wissenschaftlern gefundener Phänomene zu beschreiben, zu verbinden und damit auf eine gemeinsame, gesicherte Basis zu stellen. Hierzu wird im Folgenden ein mehrskaliges Modell für die numerische Simulation von Anfangs- und Randwertproblemen des Gefrier- und Tauprozesses von teilgesättigten porösen Materialien vorgestellt, das die zuvor genannten Effekte der Mikroeislinnenbildung, des Frostschrumpens, der Gefrier-Tau-Hysterese und der Mikroeislinnenpumpe in zementhaltigen, porösen Materialien aufgreift und ihre Wirkungsweise verdeutlicht.

Zur Beschreibung der makroskopischen Teile wird das generelle kontinuumsmechanische und thermodynamisch fundierte Konzept der „Theorie Porösen Medien“ verwendet. Zur Beschreibung des entscheidenden Einflusses der mikroskopischen Belange wird die thermodynamische Theorie von Setzer verwendet. Die poröse Festkörpermatrix wird im Folgenden auch mit ($\alpha = S$) und Eis mit ($\alpha = I$) bezeichnet. Das Eis friert an der Matrix fest, so dass die Bewegungen der beiden Phasen identisch sind. Aufgrund der unterschiedlichen Gefrierpunkte des Wassers in den Kapillarporen und in der Gelstruktur wird die Flüssigkeit unterschieden in: 1) Liquid ($\alpha = L$) in den Kapillarporen, das die Eigenschaften des freien Wassers besitzt und 2) Gelwasser ($\alpha = P$, für Porenlösung) in den Gelporen. Somit kann für Wasser und Eis in den Kapillarporen mit den Werten für die Wärmespeicherkapazität und die Wärmeleitfähigkeit aus der Standardliteratur gerechnet werden, hier werden die Daten aus Baumgartner & Liebscher (1990) und Lide (1980) verwendet. Auch für die Messwerte der dynamischen Viskosität des Kapillarwassers können dann Daten aus der Literatur verwendet werden. Hier bieten sich die Daten von Poiseuille (1843), Baumgartner & Liebscher (1990), Hallett (1963), Sato (1989) und Osipov et al. (1977) an. Alle zusammengetragenen Messwerte sind im Anhang A dargestellt. Diese Messdaten schließen auch den Bereich unterhalb des makroskopischen Gefrierpunktes mit ein, so dass berücksichtigt werden kann, wie Zech & Wittmann (1976) herausgefunden haben, dass sich die Viskosität des adsorbierten und des kapillarkondensierten Wassers rapide, gleichmäßig beim Phasenübergang von Wasser zu Eis steigt. Gleichzeitig nimmt die Beweglichkeit des Films ab. Churaev (2000) zeigt darüber hinaus

auf, dass die Viskosität von Wasser in feinen Kapillaren einen stärkeren Abfall mit der Temperatur hat als normales Wasser. Diese Verschärfung des Abfalls werde hervorgerufen durch Zerstörung der gegenüber des normalen Wassers veränderten Struktur des gebundenen Wassers. Der Einfluss von Salzen auf die Gefrierpunktserniedrigung und die relative Dampfdruckerniedrigung wird nicht näher betrachtet. Die Gesetzmäßigkeiten von Raoult (1889) für große Verdünnungen und das *Henry'sche* Gesetz für starke Konzentrationen bleiben außer acht.

Wie zuvor schon erwähnt sind die Kapillarporen nicht von Beginn an komplett gefüllt, so dass noch eine Dampfphase ($\alpha = V$, vapor) als Puffer eingeführt wird. Die genaue Zusammensetzung, deren Kenntnis mitunter auf Scheele (1777) zurückgeht, wird in diesem Modell ebenso wenig berücksichtigt wie die Möglichkeit der Kondensation des Wasserdampfs. Für die numerische Simulation wird die Methode der Finiten Elemente verwendet. Diese ist das weitverbreitetste numerische Verfahren zur näherungsweise Lösung, insbesondere elliptischer, partieller Differentialgleichungen mit Randbedingungen. Die Einteilung des Kontinuums in Elemente, Generierung des Netzes genannt, wird dem Verlauf der zu erwartenden Verschiebungs- beziehungsweise Spannungsverteilung angepasst, d.h. kleine Elemente werden dort angeordnet, wo der Spannungsgradient groß ist. Die erforderliche Anzahl der Elemente hängt vom Ansatz der Verschiebungsfunktion innerhalb der Elemente ab. Im Allgemeinen werden Elemente mit linearem und quadratischem Verschiebungsansatz verwendet. Die detailliertere Ausführungen zu Ansatzfunktionen findet man bei Wriggers (2001). Mit Hilfe des Minimums der potentiellen Energie oder der Methode der gewichteten Residuen wird für jedes Element eine Steifigkeitsmatrix bestimmt. Durch die Verknüpfung der Elementsteifigkeitsmatrizen ergibt sich eine Gesamtsteifigkeitsmatrix. Durch Lösung des Gleichungssystems aus Gesamtsteifigkeit, Vektor der unbekanntenen Knotenverschiebungen und Lastvektor können die Knotenverschiebungen bestimmt werden. Durch die Randbedingungen kann die Dimension des Gleichungssystems wesentlich reduziert werden, was die Berechnung ermöglicht. Diese sind entweder *Neumann-* oder *Dirichlet-*Randbedingungen, siehe hierzu Schwarz (1984). Mit den berechneten Knotenverschiebungen können die Spannungen berechnet werden. Im Gegensatz zur Finiten Differenzenmethode, in der die Differentialgleichungen lokal an Punkten gelöst wird und im Nachhinein ein Gradient gebildet wird, verwendet die Finite Element Methode das Verfahren der gewichteten Residuen. Ein Residuum entsteht, wenn eine Differentialgleichung durch einen gewählten Ansatz nicht vollständig erfüllt ist. Dieses Residuum soll nun im Inneren des betrachteten Gebietes möglichst klein werden. Dazu verlangt man, dass das Integral des Residuums, gewichtet mit Wichtungsfunktionen, über dem Grundgebiet verschwindet. Das heißt mit anderen Worten, dass die Grundgleichgewichtsbedingungen nicht mehr exakt in jedem Punkt erfüllt werden, sondern nur noch im Mittel, beziehungsweise integriert über das betrachtete Gebiet und seine Berandung. Somit kann die Lösung eventuell schneller bei einer niedrigeren Elementanzahl gefunden werden. Die Zeitintegration erfolgt mittels der Methode von Newmark (1959). Diese ist auch in Bathe (1990)

ausführlich beschrieben.

Für ein Gedankenexperiment wird zunächst ein repräsentatives Volumenelement (RVE) vorausgesetzt. Dieses RVE muss gerade groß genug sein, um das Material in seinen makroskopischen Eigenschaften abzubilden. Das bedeutet hier insbesondere, dass es dieselbe Porosität als auch Porenradienverteilung hat. Des Weiteren kann für ein Volumenelement mit einer Kantenlänge von $0.1 \mu\text{m}$ bis $120 \mu\text{m}$, so Setzer (2005), von lokalem thermischen beziehungsweise thermodynamischen Gleichgewicht ausgegangen werden. Die makroskopischen Poren sind entweder mit Wasser, Luft und/ oder Wasserdampf gefüllt. Dieses Wasser hat die gleichen Eigenschaften wie freies Wasser. Die kleineren Gelporen sind mit Gelporenwasser gefüllt. Ihr charakteristischer Durchmesser liegt zwischen 1 und 120 nm. An der Untersuchung der Eigenschaften dieses Gelwassers ist der Autor ebenfalls beteiligt, siehe Setzer, Liebrecht, Duckheim & Kruschwitz (2006). Während des Befrostens entsteht durch heterogene Nukleation in den großen Poren makroskopisches Eis. Hierbei treten auch Unterkühlungseffekte auf. Das Gelwasser ist noch flüssig, denn es bestehen starke Oberflächenwechselwirkungen mit der inneren Oberfläche des Gels. Dies impliziert eine besondere Struktur des Gels und der adsorbierten Schicht, die sich stark von der des freien Wassers unterscheidet. Somit ist das Phasengleichgewicht zwischen flüssigem und festem Wasser gestört. Siehe hierzu auch Derjaguin & Churaev (1978b), Everett & Haynes (1965), Setzer (1977), etc. Wiederum Berechnungen zeigen Churaev (2000), dass die Mikrostruktur des Wasserfilms stark von der hydrophilen Eigenschaft der Oberfläche abhängt. In der Nähe einer hydrophilen Oberfläche ist die Wasserdichte höher sowie die Beweglichkeit tangential zur Oberfläche geringer als bei einer hydrophoben Oberfläche. An einer solchen Oberfläche ist die Dichte geringer verglichen mit der Dichte des freien Wassers und die Beweglichkeit in der Oberflächenebene ist größer. Mit Hilfe der Thermodynamik kann gezeigt werden, dass die ungefrorene Wasserschicht unter einem mit fallender Temperatur ansteigendem Unterdruck stehen muss, Setzer (2001b). Dieser Unterdruck bewirkt eine Zugspannung in den umliegenden Porenwänden. Die Grenzflächenspannungen führen zu einer Erniedrigung des Gefrierpunktes wie sie mit der Radius-Gefrierpunkts-Beziehung beschrieben wird. Damit sind gleichzeitig Wasser, Wasserdampf und Eis als stabile Phasen möglich. Im Gegensatz zum makroskopischen Verhalten gibt es keinen Tripelpunkt sondern ein Dreiphasengleichgewicht zwischen 0°C bis unter -40°C .

Für den Wassertransport in gefrierenden porösen Medien unterscheidet Setzer schon 1977 drei verschiedene Mechanismen:

1. Dampfdiffusion,
2. Strömen von nichtgefrorenen Wasserfilmen entlang der Festkörperoberfläche und
3. Strömen von nichtgefrorenen Wasserschichten zwischen Eispartikeln und Festkörperoberfläche, siehe Abbildung (1.1).

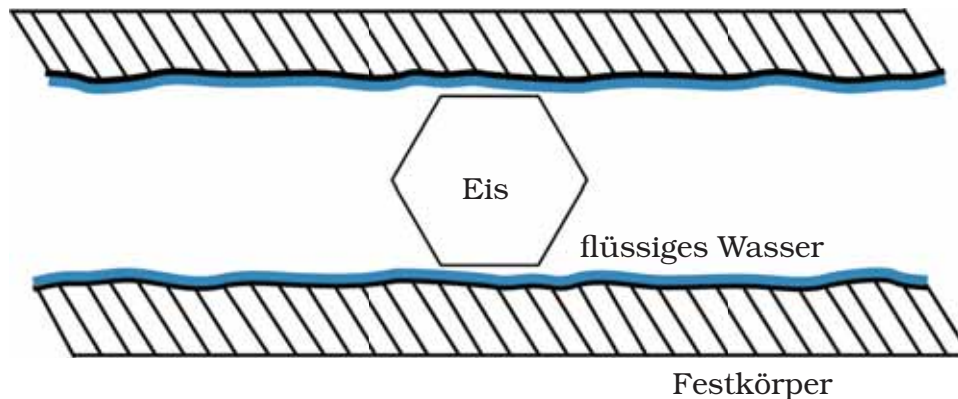


Abb. 1.1: Strömung von nichtgefrorenen Wasserschichten zwischen Eispartikeln und Festkörperoberfläche.

Die Strömungstransporte sind viskos. Das ungefrorene Wasser wird aus der Gelmatrix herausgepresst und gefriert an den schon existierenden Eiskristallen in den Kapillarporen fest. Dies entspricht dem Wachsen der Mikroeislinen. Infolge der Strömung ist ein Schwinden der Matrix zu beobachten. Dieses bezeichnet Setzer als Frostschwinden. Während des Schmelzprozesses nimmt die Druckdifferenz zwischen ungefrorenem Porenwasser und Eis ab, so dass ein Rücktransport vom Eis zum Gel stattfinden und die Matrix expandieren sollte. Der Transportmechanismus ist jedoch dadurch behindert, dass das Eis zunächst schmelzen beziehungsweise sublimieren muss bevor dieser Transport stattfinden kann. Daher wird, falls flüssiges Wasser außerhalb des betrachteten Bereichs zur Verfügung steht, dieses mit fortschreitender Schmelzfront aufgesaugt. Dieser Transport ist hingegen äußerst effizient und die Transportmasse ist um ein Vielfaches größer als die der Dampfdiffusion und das kapillare Saugen.

Gegenstand dieser Dissertation ist es daher die dargelegten Transportprozesse auf den verschiedenen Zeit- und Längenskalen mit Hilfe einer Kombination aus Theorie der Porösen Medien (TPM), für die makroskopischen Belange, und des Mikroeislinenmodells, für die mikromechanischen Belange, abzubilden. Die Modellierungsergebnisse dieser Transportprozesse werden als Anwendungsbeispiel in Kapitel 8.3 dargestellt. Außerdem werden die Besonderheiten des Modells zur Verdeutlichung auch einzeln behandelt. So zum Beispiel die Hysterese in der Gefrier- und Schmelztemperatur der Porenlösung und die schädigende Eisdehnung.