

Sättigungsverhalten und Schädigung von Zementstein bei Frostbeanspruchung

zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTOR-INGENIEURIN

von der Fakultät für

Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Zorana Đuric
aus Gracanica, Bosnien und Herzegowina

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juli 2017

Referent: Prof. Dr.-Ing. Harald S. Müller

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Ludger Lohaus

Karlsruhe 2017

Kurzfassung

Zahlreiche Baukonstruktionen sind vielfältigen umweltbedingten Einwirkungen ausgesetzt. Zu den maßgebenden dauerhaftigkeitsrelevanten Beanspruchungen zählt der Frostangriff, der insbesondere das Gefüge des Bauwerkbetons negativ beeinflusst, wenn ein hinreichend hoher Feuchtegehalt vorhanden ist. Die Folge des Frostangriffs ist eine Gefügezerstörung und Oberflächenabwitterung, durch welche die Gebrauchstauglichkeit und die Festigkeit erheblich beeinträchtigt werden kann.

Mit jedem Frost-Tauwechsel nimmt der Beton freies Wasser von der Oberfläche in sein Porensystem auf, so dass der Wassergehalt des Porensystems stetig ansteigt. Dabei kann die aufgenommene Wassermenge die durch die Kapillarität aufnehmbare Menge an Wasser bei Weitem überschreiten und so in einem kritischen Wasserfüllgrad der Poren resultieren. Beim anschließenden Gefrieren des Porenwassers bauen sich aufgrund der damit verbundenen Volumenzunahme kritische Spannungen im Betongefüge auf, die eine Schädigung des Werkstoffs in Form von Mikrorissen bewirken. Dieser äußerst komplexe Mechanismus der erhöhten Wasseraufnahme kann mittels thermodynamischer Modelle erklärt werden. Allerdings fehlt bislang ein geeignetes mathematisches Modell zur Beschreibung der zeitabhängigen Wasseraufnahme bzw. des Wassertransportes, das gleichzeitig auch eine Dauerhaftigkeitsbemessung gegenüber Frostangriff ermöglicht. Die Zielsetzung der hier vorliegenden Arbeit bestand somit primär in der grundlagenorientierten Untersuchung und Quantifizierung des Wasseraufnahmeverhaltens infolge einer zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung. Die hieraus resultierende Frostschädigung wurde ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen.

Im Rahmen einer umfassenden Literaturstudie wurden zunächst die Grundlagen der bei einer Frostbeanspruchung auf Beton wirkenden physikalischen Mechanismen und die dabei beteiligten Einflussparameter dargestellt und kritisch diskutiert. Darüber hinaus wurden unter anderem auch die aktuellen Modelle zur Prognose der Frostschädigung beleuchtet. Abschließend konnten die offenen, noch unerforschten wissenschaftlichen Fragen konkretisiert werden.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Anwendung der Nuclear Magnetic Resonance Methode (NMR), die die Untersuchung der Feuchtetransportprozesse bei zementgebundenen Werkstoffen zerstörungsfrei und ortsaufgelöst ermöglicht. Zuerst musste der NMR-Versuchsstand mit der entsprechenden Messsequenz und den dazugehörigen Datenanalysemethoden entwickelt werden. Danach wurde in einem weiteren Schritt der Einfluss der im Rahmen der Literaturstudie identifizierten maßgebenden Faktoren auf

das Wasseraufnahmevermögen, nämlich der Wasserzementwert und die Minimaltemperatur der Frost-Tauwechsel, untersucht.

Um ein besseres Verständnis der Gefrier- und Auftauvorgänge gewinnen zu können, wurde eine innovative Temperiereinheit entwickelt, mit der eine Simulation des Frostangriffs direkt in der NMR-Anlage bei gleichzeitiger Aufzeichnung der Feuchteänderungen im Porensystem durchgeführt werden kann. Neben den geleisteten Entwicklungsarbeiten wurde u. a. auch der Gefrierpunkt des Porenwassers untersucht.

Auf Basis der gewonnenen Ergebnisse der Literaturstudie sowie der experimentellen Untersuchungen wurde abschließend ein mathematischer Modellansatz zur Beschreibung der Entwicklung des Sättigungsgrads im Zementstein infolge der Frost-Tauwechselbeanspruchung hergeleitet. Der Modellansatz basiert auf physikalischen Grundlagen und berücksichtigt die beschleunigte Wasseraufnahme während der Einwirkung der Frostbeanspruchung. Wesentlicher Bestandteil des Modellansatzes ist die zeitabhängige und ortsabhängige Betrachtung der Feuchteveränderungen im Material. Gleichzeitig wird mit dem gewählten Modellansatz die Prognose der tiefenabhängigen Schädigungsentwicklung ermöglicht.

Abstract

Numerous building structures are exposed to diverse environmental attacks. One of the decisive exposures relevant to the durability is frost attack that particularly impairs the structure of the buildings concrete in present of a sufficiently high moisture content. The consequences of frost attack are structure damage and surface scaling on account of which the strength and the serviceability are significantly impacted in a negative way.

With each freeze-thaw cycle concrete is absorbing free water from the surface into the pore system so that the water content of the pore system is increasing steadily. Thereby the absorbed water content can exceed by far the amount absorbed by the capillarity and a critical saturation degree of the pores occurs. With a subsequent freezing of the pore water, critical stress in the concrete structure is building up due to the related increase of the volume. The consequence is a damage of the material in the form of micro cracks. This extremely complex mechanism of the increased water uptake can be explained by thermodynamic models. However, suitable mathematical models for the description of the time resolved water uptake or water transport, enabling also the durability design for the frost attack, is missing so far. Thus, the primary aim of the presented work is the basic investigation and quantification of the water uptake behavior as a result of the cyclic freeze-thaw load. Also, the resulting frost damage was included in the investigations.

Within the scope of a wide literature study, first of all, the basics of the physical mechanisms acting on concrete during the frost attack and the thereby involved influence parameter were shown and critically discussed. Furthermore, the actual models for the prediction of the frost damage were presented. And finally the outstanding unexplored scientific issues were concretized.

The main focus of this work was laid on the application of the nuclear magnetic resonance method (NMR) which enables a non-destructive and spatially-resolved investigation of the moisture processes of cement-bonded materials. First, the NMR setup had to be developed with the corresponding measurement sequence and methodology of data analysis. Then, in a next step the influence of the decisive factors on the water uptake capacity, in particular the water/cement-ratio and the minimum temperature, were investigated.

For a better understanding of the freezing and thawing processes an innovative temperature unit was developed. With that, a simulation of the frost attack can be performed directly in the NMR setup with a simultaneous record of the moisture changes in the pore system. Besides the achieved development works, the freezing point of the pore water was investigated.

Finally, based on the gained results of the literature study and of the experimental investigations a mathematical model approach for the description of the development of the saturation degree in hardened cement paste due to the freeze-thaw stress was formulated. The model approach is based on fundamental physical processes and considers the accelerated water uptake during the impact of the frost exposure. The essential component of the model approach is the time- and spatially-resolved consideration of the moisture changes in the material. At the same time the prediction of the spatially-resolved damage development is made possible with the chosen model approach.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Massivbau und Baustofftechnologie des Karlsruher Instituts für Technologie. Das Promotionsthema ergab sich aus der Bearbeitung des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projekts "Quantifizierung und Modellierung des Sättigungsverhaltens von Zementstein bei Frostbeanspruchung mittels angepasster NMR-Bildgebung".

Mein besonderer Dank gilt zunächst meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald S. Müller, für seine durchweg fachliche sowie menschliche Unterstützung bei der Betreuung dieser Arbeit. Durch seine wertvollen Ratschläge sowie seine Diskussionsbereitschaft, hat er zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Ludger Lohaus danke ich sehr für die Übernahme des Korreferats und die damit verbundenen Mühen sowie für das Interesse an meiner Forschung.

Ebenso unerlässlich für den Erfolg meiner Arbeit war die Betreuung von Herrn Dr.-ing. Michael Haist. Für seine wertvolle Unterstützung bei der Bearbeitung meiner Forschungsarbeit und seine regelmäßigen Motivationsgespräche möchte ich mich in ganz besonderem Maße bedanken.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei PD Dr. rer. nat. Edme H. Hardy, der über die gesamte Zeit sehr aufmerksam meine Arbeit begleitet hat. Seine konstruktiven Anmerkungen und Hinweise haben mir wertvolle Hilfe geleistet.

Weiterhin gebührt großer Dank auch meinen Kolleginnen und Kollegen für die stete fachliche Unterstützung sowie hervorragende Arbeitsatmosphäre, welche sich durch die unendliche Hilfsbereitschaft und moralischen Beistand auszeichnet.

Mein weiterer Dank gilt auch all meinen Diplomandinnen und Diplomanden, Bachelorstudierenden und meiner Masterstudentin sowie meinen wissenschaftlichen Hilfskräften, die mich bei der Bearbeitung des Projekts sowie Erstellung der Dissertation immer unterstützt haben.

Bei meiner Familie möchte ich mich von ganzem Herzen für den steten Rückhalt, ihre Nachsicht und Geduld, den sie mir während der ganzen Arbeit immer wieder gegeben haben, bedanken.

Karlsruhe, Juli 2017

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Kurzfassung | i |
| Abstract | iii |
| Vorwort | v |
| Notation | xi |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Problemstellung | 1 |
| 1.2 Zielsetzung und Problemlösung | 2 |
| 2 Stand der Kenntnisse | 5 |
| 2.1 Schadensbilder der Frostbeanspruchung | 5 |
| 2.2 Porensystem und Porenwasser des Zementsteins | 6 |
| 2.3 Gefrierverhalten des Porenwassers im Zementstein | 8 |
| 2.4 Feuchtetransport in Beton | 11 |
| 2.4.1 Diffusion | 11 |
| 2.4.2 Kapillarer Wassertransport | 14 |
| 2.5 Mechanismen der Frostschädigung von Beton | 15 |
| 2.5.1 Makroskopische Mechanismen | 15 |
| 2.5.2 Mikroskopische Mechanismen | 16 |
| 2.5.2.1 Hydraulischer Druck | 16 |
| 2.5.2.2 Kapillarer Effekt | 17 |
| 2.5.2.3 Osmotischer Druck | 18 |
| 2.5.2.4 Closed Container und kritischer Sättigungsgrad | 18 |
| 2.5.2.5 Mikroeislinienmodell | 20 |
| 2.6 Frostwiderstand von Beton – Diskussion der Einflussparameter | 23 |
| 2.6.1 Betontechnologische Einflussfaktoren | 23 |
| 2.6.2 Umwelteinflüsse | 28 |
| 2.7 Prüfmethode zur Ermittlung des Frostwiderstands von Beton | 30 |
| 2.8 Ingenieurmodelle zur Vorhersage des Frostschädigungsverhaltens | 32 |
| 2.8.1 Sättigungsmodell nach Fagerlund | 33 |
| 2.8.2 Zeitabhängiges Schädigungsmodell nach Sarja und Vesikari | 36 |
| 2.8.3 Zeitabhängiges Schädigungsmodell nach Lowke und Brandes | 38 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.8.4 | Bewertung der bestehenden Prognosemodelle | 39 |
| 2.9 | Schlussfolgerungen für die eigene Arbeit | 39 |
| 3 | Experimentelle Untersuchungen | 41 |
| 3.1 | Überblick über das Untersuchungsprogramm | 41 |
| 3.2 | Verwendete Materialien | 43 |
| 3.3 | Herstellung, Lagerung und Behandlung der Proben | 44 |
| 3.4 | Eigenschaften der untersuchten Zementsteine und Mörtel | 45 |
| 3.4.1 | Frisch- und Festbetonkennwerte | 45 |
| 3.4.2 | Dichte, Porosität und Porenradienverteilung | 46 |
| 3.4.2.1 | Dichte und Gesamtporosität | 46 |
| 3.4.2.2 | Porenradienverteilung | 47 |
| 3.5 | Frostuntersuchungen an Zementstein- bzw. Mörtelproben in der CIF-Truhe (Ex Situ Experiment) | 50 |
| 3.6 | NMR-Untersuchungen zur orts aufgelösten Bestimmung des Feuchtegehalts im Zementstein bzw. Mörtel | 52 |
| 3.6.1 | Physikalische Grundlagen der NMR-Methode und des Messprinzips | 52 |
| 3.6.2 | Aufbau der NMR-Versuchseinrichtung | 58 |
| 3.6.2.1 | Verwendetes NMR-Gerät | 58 |
| 3.6.2.2 | In situ Messungen | 59 |
| 3.6.3 | Verwendete NMR-Pulssequenz und Datenauswertung | 62 |
| 3.6.3.1 | Verwendete NMR-Pulssequenz | 62 |
| 3.6.3.2 | Datenauswertung | 62 |
| 3.6.4 | Messmethoden zur Quantifizierung der Frostschädigung | 68 |
| 3.6.4.1 | Porenraum und Rissbildung | 68 |
| 3.6.4.2 | Relaxationszeituntersuchung | 69 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 71 |
| 4.1 | Feuchttransportverhalten in Zementstein ohne Frosteinwirkung | 71 |
| 4.1.1 | Systematik der Messungen | 71 |
| 4.1.2 | Einflussparameter | 74 |
| 4.1.2.1 | Wassermenge | 74 |
| 4.1.2.2 | Luftporenbildner | 76 |
| 4.1.2.3 | Probenlänge | 78 |
| 4.1.3 | Schlussfolgerung | 81 |
| 4.2 | Feuchttransportverhalten in Zementstein infolge einer abgeschlossenen Frosteinwirkung (Ex situ Experimente) | 82 |
| 4.2.1 | Systematik der Messungen | 82 |
| 4.2.2 | Einflussparameter | 87 |
| 4.2.2.1 | w/z-Wert | 87 |
| 4.2.2.2 | Frosttemperatur | 90 |

| | | |
|-------------------------------|---|------------|
| 4.2.2.3 | Luftporenbildner | 94 |
| 4.2.2.4 | Probenlänge | 97 |
| 4.3 | Feuchtetransport- und Gefrierverhalten des Wassers in Zementstein bei gleichzeitiger Frost-Tauwechselbeanspruchung (In situ Experimente) . . | 99 |
| 4.3.1 | Einfrier- und Auftauvorgang | 99 |
| 4.3.2 | Untersuchungen zur Gefriertemperatur des Porenwassers | 106 |
| 4.4 | Feuchtetransportverhalten in Mörtel (Ex situ Experiment) | 110 |
| 4.5 | Untersuchung der Probenmikrostruktur vor und nach der Frosteinwirkung | 113 |
| 4.5.1 | Auswirkungen der Frostbeanspruchung auf die Porenstruktur und Porosität | 113 |
| 4.5.2 | Auswirkungen der Frostbeanspruchung auf die T_2 -Zeit-Verteilung | 115 |
| 4.5.3 | Auswirkungen der Frostbeanspruchung auf die Rissbildung . . | 118 |
| 4.6 | Zusammenfassung maßgebender Ergebnisse | 122 |
| 5 | Modellansatz | 125 |
| 5.1 | Entwicklung des Modellansatzes | 125 |
| 5.2 | Lösung der Differentialgleichung | 130 |
| 5.3 | Parametrisierung des Modellansatzes | 132 |
| 5.4 | Zusammenfassung | 137 |
| 6 | Zusammenfassung | 139 |
| 6.1 | Wesentliche Ergebnisse | 139 |
| 6.2 | Ausblick | 141 |
| Literatur | | 143 |
| Normen und Richtlinien | | 155 |
| Anhang | | A-1 |

Notation

Lateinische Großbuchstaben

| | |
|----------------------|--|
| A | Ermüdungsgrenze [-] |
| B | Wassereindringkoeffizient [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$] |
| B_0 | Hauptmagnetfeld [Tesla] |
| B_1 | Hochfrequenzfeld [Tesla] |
| D | Diffusionskoeffizient [m^2/s] |
| D_1 | maximaler Diffusionskoeffizient [m^2/s] |
| E_{dyn} | dynamischer Elastizitätsmodul [N/m^2] |
| F | Schädigungsgrad infolge Frost [%] |
| F_{MELP} | Faktor zur Berücksichtigung des beschleunigten Wassertransports infolge der Mikroeislinsepumpe [-] |
| G | Summenhäufigkeit [-] |
| G_{norm} | normierte Summenhäufigkeit [-] |
| G_{ink} | Inkrement des Gradienten [-] |
| J | Diffusionsstromdichte [$\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$] |
| K_N | Ermüdungsfaktor [-] |
| L_{cr} | kritischer Abstandsfaktor der Luftporen [mm] |
| M_0 | makroskopische Gleichgewichtsmagnetisierung in Feldrichtung B_0 [-] |
| M_{xy} | transversale Magnetisierung [-] |
| M_z | longitudinale Magnetisierung [-] |
| N | Anzahl der Frost-Tauwechsel [-] |
| N_{ini} | benötigte Anzahl an Frost-Tauwechsel bis zur Frostschädigung [-] |
| R_D | Gaskonstante [$\text{J}/(\text{kg K})$] |
| S | Sättigungsgrad [-] |
| $S_{0\text{FTW}}$ | Sättigungsgrad vor der Frostbeanspruchung [-] |
| S_b | Sättigungsgrad nach einer schnellen kapillaren Wasseraufnahme [-] |
| S_{gravi} | gravimetrisch ermittelter Sättigungsgrad [-] |
| S_{krit} | kritischer Sättigungsgrad [-] |
| $S_{\text{krit,th}}$ | theoretischer kritischer Sättigungsgrad [-] |
| S_{lim} | Grenzzustand des Sättigungsgrads [-] |
| S_{NMR} | aus den NMR-Daten ermittelter Sättigungsgrad [-] |
| S_{th} | theoretischer Sättigungsgrad [-] |
| S_W | Schwellenwert des Sättigungsgrads bei der Berechnung des Wassertransportkoeffizienten [-] |

| | |
|-----------------------------|--|
| SI | Signalintensität [-] |
| SI ₀ | Signalintensität unmittelbar nach der Anregung zum Zeitpunkt t = 0 [-] |
| SI _{65%RH} | Signalintensität nach der Klimalagerung bei 20 °C und 65 % RH [-] |
| SI _{norm} | normierte Signalintensität [-] |
| SI _{S=0} | Signalintensität beim Sättigungsgrad S = 0 [-] |
| SI _{S=1} | Signalintensität beim Sättigungsgrad S = 1 [-] |
| SI _{S=1norm} | normierte Signalintensität im gesättigten Zustand S = 1 [-] |
| SI _{Si} | Signalintensität der Silikonölprobe [-] |
| SI _{ZS} | Signalintensität der Zementsteinprobe [-] |
| T | Temperatur [K], [°C] |
| T ^G | Gefriertemperatur [K] |
| T ₀ ^G | Gefriertemperatur des makroskopischen Wassers [K] |
| T _{min} | Minimaltemperatur der Frost-Tauwechsel [°C] |
| T ^S | Schmelztemperatur in einer Pore [K] |
| T ₀ ^S | Schmelztemperatur des makroskopischen Wassers [K] |
| T ₁ | longitudinale Relaxationszeit [ms] |
| T ₂ | natürliche transversale Relaxationszeit [ms] |
| T ₂ [*] | tatsächliche transversale Relaxationszeit [ms] |
| T ₂ ['] | durch die Magnetfeldinhomogenität bewirkte Relaxationszeit [ms] |
| V _p | Porenvolumen [m ³] |
| V _w | Wasservolumen [m ³] |
| W | Wassertransportkoeffizient [mm ² /d] |
| W ₁ | maximaler Wassertransportkoeffizient [mm ² /d] |

Lateinische Kleinbuchstaben

| | |
|-------------------|---|
| a | Koeffizient zur Berücksichtigung der Diffusivität der gelösten Luft bei der zeitabhängigen Berechnung des Sättigungsgrads [-] |
| a ₀ | Luftporengehalt [%], [-] |
| a _d | Koeffizient zur Berücksichtigung der Luftporenverteilung bei der zeitabhängigen Berechnung des Sättigungsgrads nach Fagerlund [-] |
| a _{spez} | spezifische Luftporenoberfläche [mm ⁻¹] |
| c | Teilchenkonzentration [mol/m ³] |
| c _{age} | Koeffizient zur Berücksichtigung des Betonreifegrads und der verwendeten Zusatzstoffe [-] |
| c _{cur} | Koeffizient zur Berücksichtigung der Nachbehandlung [-] |
| c _{env} | Koeffizient zur Berücksichtigung der Umweltbedingungen [-] |
| d | Nachbehandlungsdauer [d] |
| f _{a0} | Faktor zur Berücksichtigung des Luftporengehalts [-] |
| f _{bin} | Faktor zur Berücksichtigung des Bindemittels [-] |
| f _{carb} | Faktor zur Berücksichtigung der karbonatisierten Betonrandzone [-] |

| | |
|----------------------|--|
| f_{cm} | mittlere Würfeldruckfestigkeit des Betons nach 28 Tagen [N/mm ²] |
| f_{con} | Faktor zur Berücksichtigung der Betonzusammensetzung [-] |
| f_{φ} | Faktor zur Berücksichtigung der Ausgangsfeuchte [-] |
| f_s | Faktor zur Berücksichtigung der Salzkonzentration [-] |
| f_{Tmin} | Faktor zur Berücksichtigung der Minimaltemperatur im Frost-Tauwechsel [-] |
| f_{wz} | Faktor zur Berücksichtigung des w/z-Wertes [-] |
| g | Zerfallszeitverteilung [-] |
| i | Anzahl der Zeitinkremente, oberer Summationsindex [-] |
| j | Laufindex [-] |
| k_s | maximal zulässige Abwitterung bezogen auf die Betonrohddichte [-] |
| k_z | Konstante zur Berücksichtigung der Zementart [-] |
| l | Probenlänge [mm] |
| Δl | Abstand zwischen zwei NMR-Messpunkten [mm] |
| m_{akt} | Probenmasse des aktuellen Sättigungszustands [g] |
| m_{sat} | Masse wassergesättigter Probe unter Atmosphärendruck [g] |
| m_{tauch} | Masse wassergesättigter Probe unter Wasser [g] |
| $m_{tr,105^\circ C}$ | Probenmasse nach Ofentrocknung bei 105 °C [g] |
| m_w | flächenbezogene Wasseraufnahmemenge [kg/m ²] |
| m_{150bar} | Probenmasse nach der Sättigung bei 150 bar [g] |
| n | Exponent [-] |
| p | Druck [N/m ²] |
| p_{fl} | Verhältnis von Flugasche zum Bindemittel [%] |
| p_{sf} | Verhältnis von Silikastaub zum Bindemittel [%] |
| p_{sl} | Verhältnis von Hochofenschlacke zum Bindemittel [%] |
| q | maximaler oberer Summationsindex [-] |
| r | Porenradius [nm] |
| r_h | hydraulischer Porenradius [nm] |
| s | Abwitterungstiefe [mm] |
| t | Zeit, Dauer der Wasseraufnahme [s], [d] |
| t_d | Totzeit [μs] |
| t_{eff} | effektive Dauer der Wasseraufnahme [d] |
| t_{ink} | Zeitinkrement [μs] |
| t_k | Kodierzeit [μs] |
| w | Wasseraufnahmekoeffizient [kg/(m ² h ^{0,5})] |
| x | Eindringtiefe [m], [mm] |
| x_c | Tiefe der Risszone [mm] |
| x_{krit} | Tiefe der Gefahrzone [mm] |
| z | Ort (NMR-Spulenmitte: $z = 0$) [mm] |

Griechische Buchstaben

| | |
|----------------------|--|
| α_0 | Funktionsparameter zur Berechnung des feuchteabhängigen Diffusionskoeffizienten bzw. sättigungsgradabhängigen Wassertransportkoeffizienten [-] |
| β | Hydratationsgrad [-] |
| γ | gyromagnetisches Verhältnis [MHz/Tesla] |
| ε | Gesamtporosität [Vol. – %] |
| ε_0 | Gesamtporosität abzüglich des Luftporengehalts a_0 [%], [-] |
| ζ | Zementgehalt [kg/m^3] |
| θ | Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und der Oberfläche des ofentrockenen Zementsteins [°] |
| φ | relative Luftfeuchte [%] |
| φ_c | Schwellenwert der relative Luftfeuchte bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten [%] |
| ω_L | charakteristische Larmorfrequenz [MHz] |
| ρ_w | Dichte des Wassers [kg/m^3] |
| ρ_{rein} | Reindichte [g/cm^3] |
| ρ_{roh} | Trockenrohddichte [g/cm^3] |
| σ | Oberflächenspannung [N/m] |
| τ | Zerfallszeitenvektor [ms] |

Abkürzungen

| | |
|------------|--|
| BET | BET-Methode (benannt nach Brunauer, Emmett, Teller) |
| CEM | Zement |
| CPMG | CPMG-Methode (benannt nach Carr, Purcell, Meiboom, Gill) |
| DAfStb | Deutscher Ausschuss für Stahlbeton |
| FID | Free Induction Decay |
| FFT | Fourier-Transformation |
| FS | Frostsaugen |
| FTW | Frost-Tauwechsel |
| HF | Hochfrequenz |
| KS | kapillares Saugen |
| LP | Luftporen bzw. Luftporenbildner |
| M | Mörtel |
| MELP | Mikroelinsienpumpe |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| PF | Prüffläche |
| Q1, Q2, Q3 | erstes, zweites, drittes Quartil |
| RH | relative Luftfeuchte |
| SPI | Single Point Imaging |

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Problemstellung

Die Dauerhaftigkeit von Betonbauwerken ist stark von den örtlichen Umwelteinwirkungen abhängig. In gemäßigten Klimazonen ist vor allem der Frostangriff maßgebend für die Dauerhaftigkeit von Bauwerken. Auf der Einwirkungsseite sind häufige Frost-Tauwechsel in Kombination mit tiefen Temperaturen und ein ausreichendes Wasserangebot als maßgebende Einflussparameter zu nennen.

Im Zuge einer zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung nimmt der Beton das an der Oberfläche befindliche freie Wasser in sein Porensystem auf, so dass der Wassergehalt des Porensystems kontinuierlich ansteigt. Der Wasseraufnahmeprozess wird dabei durch die einwirkende Frost-Tauwechselbeanspruchung stark beschleunigt und die aufgenommene Wassermenge im Vergleich zu einem reinen kapillaren Saugvorgang bei konstanter Temperatur stark erhöht. Dieser als Frostsaugen (FS) bezeichnete Vorgang wurde durch Setzer mittels des Mechanismus der Mikroislinsenpumpe (MELP) erklärt [Set01b; Set01a]. Durch die Mikroislinsenpumpe kann ein kritischer Wassersättigungsgrad des Porensystems erreicht werden. Gefriert das Porenwasser, so geht eine Volumenvergrößerung einher, die aufgrund fehlender Expansionsräume zu einer Mikrorissbildung führen kann. Daher ist es für die vorliegende Arbeit von großer Bedeutung, diesen Mechanismus sowohl im Detail zu verstehen, als auch – und dies ist für eine ingenieurmäßige Bewertung entscheidend – in seiner Wirkung quantifizieren zu können.

Die Mikrorissbildung als Konsequenz der Eisbildung infolge des Frostangriffs ist eine irreversible Schädigung des Betons. Diese kann zur Beeinträchtigung der Gebrauchstauglichkeit oder des Tragverhaltens eines Bauteils führen sowie andere Schädigungsmechanismen beschleunigen (z. B. Bewehrungskorrosion) [Pet03].

Um die frostinduzierte Veränderung der Betoneigenschaften zeitabhängig formulieren zu können und in die Anwendung lebensdauerorientierter Bemessung einfließen zu lassen – wie das z. B. für den Beanspruchungsfall Carbonatisierung oder Chloriddiffusion der Fall ist (*fib* Model Code for Service Life Design) [N1] – ist die mathematische Beschreibung des zeitlichen Schädigungsfortschritts erforderlich. Derzeit existieren jedoch keine geeigneten Modelle zur Vorhersage der zeitabhängigen Frostschädigung im Beton,

da die Modellierung aufgrund der vielfältigen, teilweise wechselwirkenden Effekte bei der Frostbeanspruchung äußerst komplex ist. Vor diesem Hintergrund und der Tatsache, dass die Frostschädigung aus der Expansion des gefrierenden Porenwassers resultiert, ist es erforderlich, die zeitabhängige Wasseraufnahme bzw. Wasseraufnahmeverhalten des Betons während der Frostbeanspruchung zu verstehen. Dafür muss jedoch zunächst eine zielsichere Untersuchung sowie Quantifizierung der Wasseraufnahme im Zementstein erfolgen.

1.2 Zielsetzung und Problemlösung

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit ist die Quantifizierung der zeitabhängigen Wasseraufnahme von Zementstein während zyklischer Frost-Tauwechselbeanspruchung, um somit eine Grundlage für die Formulierung eines Modells zur Prognose des Sättigungsprozesses in Abhängigkeit von der vorliegenden Frostbeanspruchung zu schaffen.

Der Frostwiderstand von Beton wird maßgeblich durch Wassertransportvorgänge in seiner Zementsteinmatrix bestimmt, da diese das für den Transport von Wasser notwendige Porensystem enthält. Aus diesem Grund und angesichts der Komplexität des Frostangriffs auf das 3-Phasen-System Beton wird als einfacheres Modellsystem zunächst Zementstein betrachtet bzw. in den Untersuchungen verwendet. Die Einflüsse aus der Kontaktzone und der Gesteinskörnung eines Betons können nach Klärung der grundlegenden, im Zementstein ablaufenden Prozesse der Frostschädigung in zukünftigen Forschungsarbeiten näher untersucht werden.

Für die Feuchtemessung wurde die Nuclear Magnetic Resonance Methode (NMR) verwendet, die eine zerstörungsfreie ortsaufgelöste Messung des Wassergehalts in porösen Materialien ermöglicht. Hierzu waren zum einen gerätespezifische Entwicklungsarbeiten für die ortsaufgelöste Messung der Feuchteverteilung im Zementstein und zum anderen eine geeignete Probenherstellung und -präparation für die Untersuchungen in der verwendeten NMR-Versuchseinheit erforderlich. Darüber hinaus war eine Methode zu erarbeiten, die die Umrechnung der NMR-Daten in Sättigungsgrade ermöglicht.

Im Rahmen umfangreicher Experimente wurde das Wasseraufnahmeverhalten von Zementstein in der NMR-Versuchseinheit analysiert. Dabei wurde der Fokus insbesondere auf die Untersuchung der Einflüsse aus der Temperatur, der Frost-Tauwechsel und dem Wasserzementwert gelegt. Eine gleichzeitige mikroskopische Untersuchung der Beanspruchungsfläche lieferte Informationen über die Schädigungs- bzw. Rissentwicklung und ermöglichte eine eingehende Diskussion der Ergebnisse.

Ein weiterer wesentlicher Teil dieser Arbeit widmet sich der Entwicklung eines speziellen neuartigen Versuchsaufbaus, mit welchem die zyklische Frost-Tauwechselbeanspruchung direkt in der NMR-Anlage simuliert werden kann. Somit war es möglich,

die Änderungen der Feuchteverteilung während des gesamten Frost-Tauzykluses zu verfolgen, um Rückschlüsse auf Einfrier- und Auftauvorgänge ziehen zu können.

Die experimentellen Ergebnisse bildeten die Grundlage für die Herleitung eines Modellansatzes zur Berechnung der Verteilung des Sättigungsgrads im Zementstein infolge der zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung. Zentrales Merkmal des Modellansatzes ist die zeitabhängige und ortsabhängige Betrachtung der Feuchteveränderungen im Material. Weiterhin erlaubt der Ansatz die Prognose der tiefenabhängigen Schädigungsentwicklung.

Die vorliegende Arbeit ist in sechs Kapitel gegliedert. Im Anschluss an die Einleitung wird in Kapitel 2 der Stand der Kenntnisse zum Frostangriff beschrieben. Das experimentelle Untersuchungsprogramm und die eingesetzten Untersuchungsmethoden sind in Kapitel 3 dargelegt. Die erzielten Ergebnisse der Versuche werden in Kapitel 4 aufgeführt und diskutiert. Gegenstand des Kapitels 5 ist schließlich die Entwicklung des Modellansatzes zur Abschätzung des Sättigungsgrades sowie der Schädigungstiefe in Zementstein infolge der Frost-Tauwechselbeanspruchung. Die Arbeit schließt in Kapitel 6 mit einer Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse sowie verbliebenen offenen Fragen und neu aufgeworfenen Kenntnislücken.

Kapitel 2

Stand der Kenntnisse

Nach einer kurzen Darstellung der Frostschädigung widmet sich Kapitel 2 primär den bei der Frostbeanspruchung wirkenden physikalischen Mechanismen, für die das Verständnis des Porengefüges von Zementstein und der Feuchttransportprozesse unerlässlich sind. Daraus ergeben sich auch die bei der Frostbeanspruchung wichtigsten Einflussparameter, welche eingehend beleuchtet werden. Weiterhin werden die in der Literatur beschriebenen Ingenieurmodelle zur zeitabhängigen Beschreibung des Frostschädigungsverhaltens vorgestellt und eingehend diskutiert. Abschließend wird auf die Prüfmethoden zur Ermittlung des Frostwiderstands eingegangen.

2.1 Schadensbilder der Frostbeanspruchung

Betonschäden infolge einer Frost-Taubeanspruchung äußern sich in Form einer inneren und einer äußeren Gefügeveränderung. Die äußere Schädigung ist durch eine Oberflächenabwitterung gekennzeichnet, bei der es zu einer Zerstörung der feinen oberflächennahen Mörtelschicht bzw. zu Absprengungen im Bereich frostunbeständiger Gesteinskörner kommt (s. Abbildung 2.1).



Abbildung 2.1: Frostschädigung am Leitpfeiler eines Wasserkraftwerks an der Wolga in Saratov (links), frostgeschädigtes Betongefüge aus [Fel07] (rechts)

Die äußere Schädigung wird insbesondere durch den Einsatz von Taumitteln erheblich verstärkt, bleibt jedoch auf den oberflächennahen Bereich beschränkt [Sie92]. Bei einem reinen Frost-Tauangriff hingegen ist vor allem die innere Schädigung dominierend, welche von außen zunächst nicht sichtbar ist. Die innere Schädigung äußert sich in einer Mikrorissbildung und Gefügelockerung, die zu einer ungünstigen Veränderung der physikalischen (z. B. Erhöhung der Diffusion infolge ausgebildeter Risse) sowie mechanischen Kennwerte (z. B. Abfall der Festigkeit) bis hin zum Versagen der Tragfähigkeit führen kann.

2.2 Porensystem und Porenwasser des Zementsteins

Um die im Beton beim Frostangriff ablaufenden Schädigungs- und Feuchtetransportmechanismen verstehen zu können, ist die Auseinandersetzung mit dem komplexen Porensystem und den Eigenschaften des darin enthaltenen Wassers erforderlich.

In zementgebundenen Werkstoffen erstrecken sich die Porenradialen über einen Größenbereich von wenigen Nanometern bis zu einigen Millimetern und lassen sich in Klassen einteilen. Da allerdings eine scharfe Abgrenzung der Porenklassen nicht möglich ist, liegt in der Literatur keine einheitliche Festlegung der Grenzen vor. Setzer greift die von der internationalen Vereinigung der Chemiker [Eve72] vorgeschlagene Poreneinteilung von Mikro-, Meso- und Makroporen auf und verfeinert diese unter Berücksichtigung des physikalischen Verhaltens von Porenwasser (s. Tabelle 2.1). Dabei wird zunächst zwischen den von Powers eingeführten Gelporen [Pow58], in denen Oberflächengesetze gelten, und Kapillarporen, die über Kapillarkräfte Feuchte von Außen aufnehmen und wieder abgeben können, differenziert. Darüber hinaus existieren noch Grobporen, die leer sind, sich jedoch bei drückendem Wasser füllen können. Für die Festlegung der Grenzen von Porenklassen führt Setzer den hydraulischen Radius als charakteristische Dimension ein, der sich aus dem Verhältnis des Porenvolumens zur Porenoberfläche ergibt. Unter der vereinfachenden Annahme von zylindrischen Poren mit dem Radius r ergibt sich somit der hydraulische Radius zu $r_h = r/2$ [Set77; Set78; Set94; Set+99].

Kapillarporen bilden das verbleibende Volumen des Überschusswassers, das vom Zementgel im Zuge des Hydratationsprozesses weder chemisch noch physikalisch gebunden wird [Pow58; Gru+01; Nev73]. Sie bilden ein zusammenhängendes Porensystem mit hydraulischen Porenradialen von 30 μm bis 1 mm und stellen den maßgebenden Faktor für den Feuchteausaustausch mit der Umgebung dar. In Abhängigkeit der Umgebungfeuchte und dem Porenradius können sich die Kapillarporen durch kapillares Saugen unterschiedlich stark mit Wasser füllen. Entsprechend der Eigenschaften zur Stärke des kapillaren Saugens werden die Kapillarporen in Makro-, Meso- und Mikrokapillarporen eingeteilt. Das darin enthaltene makroskopische Wasser ist vergleichbar mit freiem Wasser, das unter Atmosphärendruck bei 0 °C gefriert. Allerdings sind in dem Porenwasser

Salze, wie Alkalien und große Menge an Calciumhydroxid gelöst, die den Gefrierpunkt absenken können (s. Kapitel 2.3).

Tabelle 2.1: Einteilung der Porengröße nach Setzer [Set+99]

| Porenklasse | r_h | Art des Porenwassers | Charakteristika |
|--------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--|
| Grobporen | > 1 mm | leer | nur bei drückendem Wasser befüllbar |
| Makrokapillarporen | 30 μm bis 1 mm | makroskopisches Wasser | geringe Steighöhe |
| Mesokapillarporen | 1 μm bis 30 μm | makroskopisches Wasser | beachtenswerte Steighöhe in wenigen Tagen |
| Mikrokapillarporen | 30 nm bis 1 μm | makroskopisches Wasser | extremer Kapillardruck, erhöhte innere Reibung |
| Mesogelporen | 1 nm bis 30 nm | vorstrukturiertes Wasser | Kondensation bei $\varphi > 50 \%$ |
| Mikrogelporen | < 1 nm | strukturiertes Oberflächenwasser | stark gestört |

Gelporen entwickeln sich während der Hydratation und bilden die Zwischenräume zwischen den einzelnen Gelpartikeln, den CSH-Phasen. Sie haben einen hydraulischen Radius von maximal 30 nm (s. Tabelle 2.1). Während die Kapillarporen erst durch kapillare Kräfte vollständig mit Wasser gefüllt werden, erfolgt die vollständige Sättigung der Gelporen mit Wasser über die Sorption und Kapillarkondensation [Set97]. Durch den kleinen Abstand der Porenwände in den Gelporen steht das Porenwasser in den Gelporen unter dem starken Einfluss der Oberfläche des Festkörpers und erhält eine geordnete Struktur [Set77; Sto+79; Pes+71]. In den Mikrogelporen befindet sich strukturiertes Wasser, das bis zu einer relativen Luftfeuchte von 50 % als adsorbierter Wasserfilm auf der gesamten inneren Zementsteinoberfläche zu finden ist [Wit77]. Ab einer relativen Luftfeuchte über 50 % setzt in den Mesogelporen zusätzlich die Kapillarkondensation ein, die bei Porenradien von ca. 2 nm bis etwa 100 nm erfolgt [Ger+76]. Untersuchungen von Beddoe und Setzer [Bed+90] zeigen, dass das kapillarkondensierte Porenwasser auch bei relativer Luftfeuchte von über 50 % in Wechselwirkung mit dem Zementgel steht und somit

als vorstrukturiert eingestuft wird. Die Beziehung zwischen der relativen Luftfeuchte φ und dem Radius r der Poren, die über Kapillarkondensation gefüllt werden, kann mit der Kelvin-Thomson-Beziehung nach Gleichung 2.1 beschrieben werden.

$$\varphi = e^{\frac{-2 \cdot \sigma}{r \cdot \rho_w \cdot R_D \cdot T}} \quad (2.1)$$

Darin ist σ [N/m] die Oberflächenspannung des Wassers mit der Dichte ρ_w [kg/m³]; R_D [J/(kg K)] ist die Gaskonstante des Wasserdampfs und T [K] die absolute Temperatur.

2.3 Gefrierverhalten des Porenwassers im Zementstein

Freies Wasser gefriert unter atmosphärischem Druck bei 0 °C und aufgrund der Änderung der Kristallstruktur erfährt es dabei eine Volumenzunahme von 9 % [Wib60; Hob74; Har+78]. Bei dieser Gleichgewichtstemperatur von 0 °C ist der Dampfdruck von Wasser und Eis gleich groß, so dass Wasser und Eis bei 0 °C koexistieren können. Auch in zementgebundenen Werkstoffen können alle drei Phasen des Wassers gleichzeitig vorkommen. Im Gegensatz zum normalen, freien Wasser allerdings findet bei dem Wasser im Porensystem des Betons aufgrund physikalischer und chemischer Effekte eine **Gefrierpunktserniedrigung** statt. Dies führt dazu, dass unter gewöhnlichen Umweltbedingungen in Mitteleuropa im Winter bei Temperaturen von -20 °C maximal 40 % des Porenwassers gefroren ist [Set92].

Die Gefriereigenschaften des Porenwassers in Abhängigkeit der eingeführten Porenklassen sind in Tabelle 2.2 gegeben.

Tabelle 2.2: Gefrierpunkt des Porenwassers in den entsprechenden Porenklassen [Set+99; Sie05], modifiziert

| Porenklasse | Gefrierpunkt des Porenwassers |
|--------------------|--|
| Makrokapillarporen | gefrierbar bis -20 °C |
| Mesokapillarporen | gefrierbar bis -20 °C |
| Mikrokapillarporen | gefrierbar bis -20 °C |
| Mesogelporen | Gefrierphasenübergänge bei -24 °C, -31 °C und -39 °C |
| Mikrogelporen | Gefrierphasenübergänge bei -90 °C |

Das in den Kapillarporen enthaltene makroskopische Wasser gefriert bis zu einer Temperatur von etwa $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für kapillarkondensiertes Wasser, das sich in Mesogelporen und kleinen Mikrokapillaren befindet, stellt Stockhausen in [Sto81] einen Zusammenhang zwischen dem Gefrierpunkt des Wassers und der relativen Luftfeuchte auf. Demnach kann das Wasser, das bis relative Luftfeuchten von 95 % kondensiert, bei Temperaturen bis $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht gefrieren. Damit das bis zu 85 % relativer Luftfeuchte kondensierte Wasser gefriert, sind Temperaturen von etwa $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ erforderlich [Sto81]. In der Übergangszone zwischen Kapillar- und Gelporen, den Mesogelporen, befindet sich vorstrukturiertes Porenwasser, das erst bei Temperaturen unterhalb von etwa $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ den festen Aggregatzustand einnimmt (siehe auch [Sto+79; Bed+90; Bag+86; Set+02; Lie+03]). Das in den Mikrogelporen aufgrund des hohen Einflusses der Festkörperoberfläche stark strukturierte Wasser gefriert unter normalen Klimabedingungen nicht. Damit dieses Wasser eine Strukturumwandlung erfährt, sind sehr tiefe Temperaturen von bis zu $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ erforderlich [Sto+79]. Zwar sinkt die Beweglichkeit sowohl des adsorbierten als auch des kapillarkondensierten Wassers mit der Temperatur, jedoch bleiben diese weiterhin transportfähig [Wit77].

Die maßgebende Ursache für die Absenkung des Gefrierpunktes des Porenwassers ist die Wirkung der Oberflächenkräfte. Zementstein hat aufgrund seiner nadelartigen CSH-Phasen eine bis etwa $200\text{ m}^2/\text{g}$ große innere Oberfläche [Mik+64]. Daraus resultieren hohe **Oberflächenkräfte**, die dazu führen, dass das Porenwasser an der Porenwand haftet und somit das chemische Potential, nämlich das Maß für die Änderung der Zustandsform, herabgesetzt wird. Mit kleiner werdenden Poren nehmen die Oberflächenkräfte zu, da sich die relative Oberfläche, welche sich aus dem Verhältnis der Porenoberfläche zum Porenvolumen ergibt, vergrößert. Der Zusammenhang zwischen dem Porenradius und der Gefrierpunktabenkung beim Gefrieren (sog. Porenradius-Gefrierpunktbeziehung) wurde mittels vereinfachten Annahmen u. a. von Setzer, Brun et al. und Stockhausen numerisch hergeleitet, siehe Abbildung 2.2 [Set01a; Bru+77; Sto81]. Setzer gibt zusätzlich den Schmelzpunkt in Abhängigkeit der Porengröße an und berücksichtigt damit auch die Gefrier-Tau-Hysterese. Diese hat zur Folge, dass der metastabile Gefrierzustand aufgrund des kleineren hydraulischen Radius des Eiskeims bei tieferen Temperaturen einsetzt als das Tauen. Der Tauprozess, bei dem der hydraulische Radius der Eislinse größer ist, stellt schließlich den stabilen Phasenübergang dar.

Brun et al. und Setzer berücksichtigen in ihrem Modell die stets vorhandene Wasserschicht zwischen dem Eiskristall und der Porenwand [Bru+77; Set77; Set01a; Set04]. Stockhausen berücksichtigt zusätzlich den Einfluss der Festkörperoberfläche auf das Wasser in kleinen Poren, was zur weiteren Reduktion des chemischen Potentials und somit zur erhöhten Gefrierpunktserniedrigung führt [Sto81].

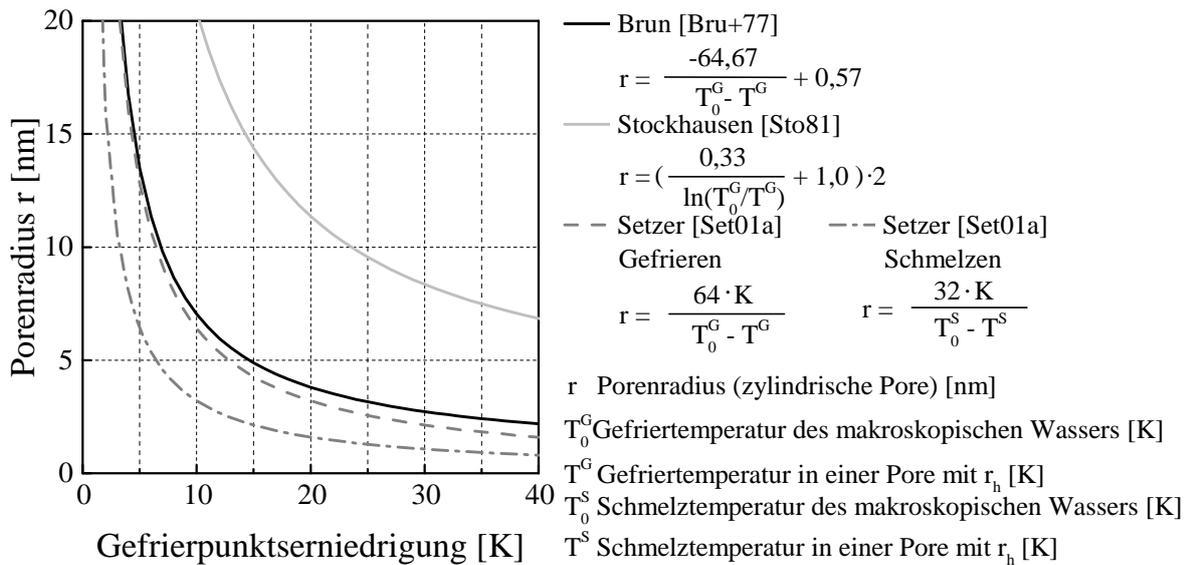


Abbildung 2.2: Porenradius-Gefrierpunktbeziehung modifiziert nach Brun et al. [Bru+77], Stockhausen [Sto81] und Setzer [Set01a]

In vielen experimentellen Untersuchungen an Zementstein konnten mittels dynamischer Differenzkalorimetrie und der Differenz-Thermoanalyse die rechnerischen Modelle zur Abhängigkeit der Gefrierpunktsabsenkung von dem Porenradius verifiziert werden [Bed+90; Bag+86; Sto+79].

Einen weiteren Einfluss auf die Gefrier- und Auftauereigenschaften üben die im Porenwasser **gelösten Stoffe**, z. B. Alkalien oder Sulfate, aus, die den Gefrierpunkt um 1 K bis 3 K unter 0 °C herabsetzen können [Gru+80; Set97]. Sind zusätzlich Tausalze im Porenwasser gelöst, ist dieser Effekt der Gefrierpunktserniedrigung erheblich verstärkt [Gru+01; Lud96; Kau00]. Tausalze aus Natriumchlorid-Lösungen können je nach Konzentration eine Absenkung des Gefrierpunktes bis zu etwa 20 K bewirken, Calciumchlorid-Lösungen sogar bis zu 40 K [Lud96; Kau00].

Einen nahezu vernachlässigbaren Einfluss auf die Gefrierpunktserniedrigung haben die durch die Eisexpansion entstehenden **Drücke** im Zementstein [Lud96]. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le-Chatelier und Braun wird das System Zementstein bei vollständiger Behinderung des Druckaufbaus im Falle der Volumenexpansion des gefrierenden Wassers einen günstigeren Zustand suchen, bei dem die Wirkung des Druck möglichst gering wird [Lud96]. Dies kann durch Ausbildung von Rissen erfolgen. Zu beachten ist jedoch, dass die Eisausdehnung im Zementstein nie vollkommen eingeschränkt ist, da aufgrund der Radius-Gefrierpunktbeziehung nicht das gesamte Wasser gleichzeitig gefriert und immer eine Wasserverteilung in freie Expansionsräume stattfindet.

Neben den oben genannten Effekten zur Gefrierpunktserniedrigung können noch **Unterkühlungseffekte** im Zementstein hervorgerufen werden. Hierbei wird der Gefrierpunkt,

der nach den oben genannten Einflüssen verschoben ist, unterschritten, ohne dass es zur Nukleation kommt [Bad81; Sta+12]. Damit sich Eiskeime in Wasser bilden, ist neben der Temperatur eine gewisse Mindestgröße an Klustern – kurzlebige Anhäufung von Wassermolekülen – erforderlich, welche sich nach den stochastischen Gesetzmäßigkeiten bilden und wieder auflösen können [Hob74]. Ist jedoch eine bestimmte kritische Keimgröße erreicht, können diese zu größeren stabilen Eiskristallen wachsen [Hob74; Bad81]. Entwickeln sich die Eiskeime aus der Clusterbildung, wird der Prozess als homogene Eis-Nukleation bezeichnet, die erst bei einer Temperatur zwischen -30 °C und -40 °C eintritt [Bad81; Hob74]. Sind allerdings im Wasser Fremdpartikel, Substrate, Gasionen oder Grenzflächen (z. B. Oberflächen einer Porenwand) vorhanden, so bilden diese den Ausgangspunkt für die Bildung von Eiskristallen und die Temperatur der sog. heterogenen Eisnukleation wird angehoben [Bad81; Hob74]. Untersuchungen von Meier und Harnik zeigen, dass durch eine dünne Eis- oder Schneeschicht an der Betonoberfläche die Eisbildung im Betoninneren bei ca. -3 °C bis -5 °C initiiert werden kann [Mei+78]. Bei Verhinderung der Eisbildung an der Oberfläche beobachten sie an wassergesättigten Zementsteinen Unterkühlungen von bis zu -16 °C . Grübel und Sotkin stellten an Mörtel Unterkühlungen bis -7 °C fest. Konsequenz starker Unterkühlung ist die spontane Eisbildung, bei der das Porenwasser in einer kurzen Zeit schlagartig einfriert, somit hohe Druckspannungen erzeugt und die Wasserumverteilung in freie Porenräume verhindert [Mei+78; Gru81].

2.4 Feuchtetransport in Beton

Wie bei vielen Schädigungsmechanismen im Beton spielt auch bei der Frostschädigung der Transport von Feuchte eine wichtige Rolle. Die Änderung der klimatischen Umgebungsbedingungen führt zur Störung des Gleichgewichtszustands im Beton, was eine Feuchteaufnahme oder -abgabe bewirkt, um den stabilen Zustand mit den neuen Randbedingungen der Umgebung wieder zu erreichen. Währenddessen werden verschiedene Feuchtetransportmechanismen wirksam. Ein ausführlicher Überblick über die wichtigsten Feuchtetransportphänomene wird z. B. in [Kie83] gegeben. Für das Bauwesen sind überwiegend die Diffusion und die Kapillarleitung von Bedeutung und werden deshalb nachfolgend kurz erläutert. Gleichzeitig wird auch auf eine mathematische Beschreibung der beiden Feuchtetransportprozesse eingegangen.

2.4.1 Diffusion

Die Diffusion beschreibt den Bewegungsprozess von Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle), angetrieben durch Konzentrationsunterschiede [Lut+94]. Die Teilchen diffundieren aus Bereichen höherer Konzentration in Bereiche geringerer Konzentration. Bei dem

diffusionsbedingten Feuchtetransport in porösen Baustoffen werden verschiedene Arten von Diffusion unterschieden. Im Falle der Wasserdampfdiffusion diffundieren Wassermoleküle in Luft bzw. Porenluft. In sehr feinen Poren (Durchmesser < 100 nm) wird der Teilchentransport durch Stöße an den Porenwandungen bestimmt. Dieser Vorgang wird als Effusion bezeichnet. Bei einer breiten Porenradiusverteilung eines porösen Stoffes kommen beide Transportvarianten vor. Im Zuge der Feuchtespeicherung werden an der inneren Oberfläche des Porenraumes Wassermoleküle als Sorbatfilme angereichert. Mit zunehmender relativer Luftfeuchte nimmt die Dicke des sorbierten Wasserfilms zu. Liegt in dem porösen Werkstoff nun ein Gradient der relativen Luftfeuchte vor, so findet neben der Wasserdampfdiffusion ein Massentransport im Flüssigkeitsfilm entlang der Porenwandungen statt. Zwar ist das Wasser in der Sorbatschicht orientiert, es bleibt jedoch beweglich [Wit77]. Diese nicht zu unterschätzende Feuchtebewegung wird als Oberflächendiffusion bezeichnet und kann bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit die reine Wasserdampfdiffusion um ein Vielfaches übersteigen [Kru95].

Die Beschreibung des Diffusionsvorgangs wird durch das Fick'sche Gesetz vorgenommen. Die Diffusion wird dabei über den Zusammenhang zwischen der Diffusionsstromdichte und der Teilchenkonzentration quantitativ erfasst. Im einfachsten, eindimensionalen Fall unter stationären Bedingungen, d. h. mit konstantem Konzentrationsgefälle, gilt nach dem ersten Fick'schen Gesetz der in Gleichung 2.2 beschriebene Zusammenhang [Cra75].

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.2)$$

Die Diffusionsstromdichte J [$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$] gibt an, wie viele Teilchen eine Fläche pro Zeiteinheit durchströmen. Sie ist negativ, da der Strom in Richtung abnehmender Teilchenkonzentration erfolgt. Die Änderung der Konzentration c [mol/m^3] längs des Weges x [m] ist durch den Bruch $\partial c/\partial x$ beschrieben. Das Maß für die Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses bzw. für die Durchlässigkeit des Werkstoffgefüges gegenüber der sich darin ausbreitenden Teilchen ist der konstante Diffusionskoeffizient D [m^2/s]. Dieser liegt bei der Diffusion von Wasser in porösen Festkörpern zwischen 10^{-5} und etwa $5 \cdot 10^{-2}$ m^2/s [Lut+94].

Die zusätzliche Berücksichtigung der zeitlichen Feuchteänderung kann mit Hilfe des zweiten Fick'schen Gesetzes erfolgen (s. Gleichung 2.3) [Cra75]. Die Zeit wird mit t [s] ausgedrückt.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.3)$$

Ansätze zur Lösung der Differentialgleichung zweiter Ordnung sind in [Cra75] gegeben. Bažant und Najjar führten eine umfangreiche analytische Studie zur Vorhersage der

Feuchtigkeitsverteilung in Beton [Baz+72] durch. Dabei wurde die Abhängigkeit der Diffusion von der Feuchtigkeit, der Temperatur und anderen Variablen aus experimentellen Daten numerisch untersucht. Ergebnis der Analyse war, dass der Diffusionskoeffizient D wesentlich von der relativen Luftfeuchte φ in dem Porensystem abhängt und mit Gleichung 2.4, die auch im *fib* Model Code for Concrete Structures [fib13] verankert ist, beschrieben werden kann:

$$D(\varphi) = D_1 \left(\alpha_0 + \frac{1 - \alpha_0}{1 + \left(\frac{1 - \varphi}{1 - \varphi_c} \right)^n} \right) \quad (2.4)$$

Die Grenzen der in Gleichung 2.4 eingeführten Parameter für dichte Betone bzw. Zementsteine werden mit $D_1 \approx 0,1$ bis $0,4 \text{ cm}^2/\text{Tag}$, $\alpha_0 \approx 0,05$ bis $0,10$, $\varphi_c \approx 0,75$ und $n \approx 6$ bis 16 angegeben [Baz+72]. Die grafische Darstellung der Abhängigkeit des relativen Diffusionskoeffizienten D/D_1 von der relativen Luftfeuchte φ mit den Parametern α_0 , φ_c und n ist in Abbildung 2.3 dargestellt. D_1 gibt den Diffusionskoeffizienten im gesättigten Zustand an.

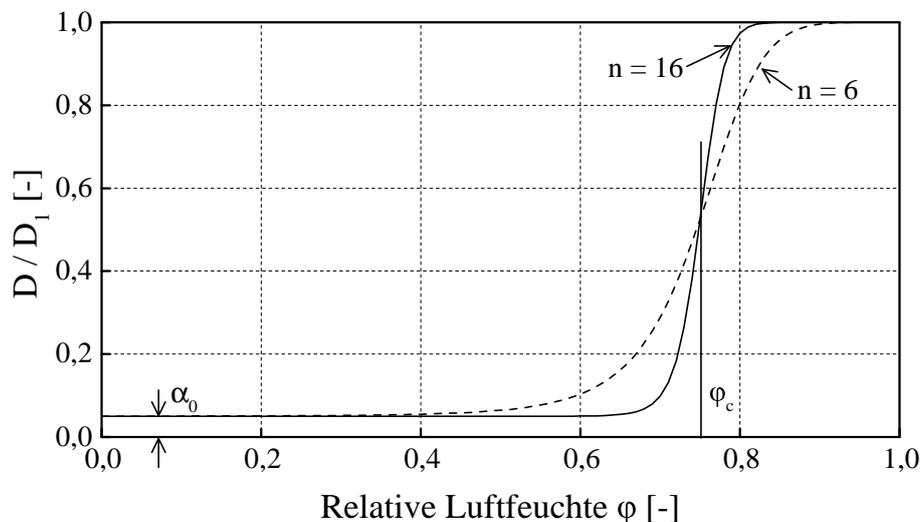


Abbildung 2.3: Abhängigkeit des relativen Diffusionskoeffizienten D/D_1 von der relativen Luftfeuchte φ nach Gleichung 2.4 für $n = 6$ und $n = 16$ ($\alpha_0 = 0,05$, $\varphi_c = 0,75$) [Baz+72]

Zu erkennen ist, dass mit zunehmender Feuchtigkeit auch der relative Diffusionskoeffizient, d. h. die Diffusivität, zunimmt. Die starke Veränderung des Diffusionskoeffizienten gibt das durch die Konzentrations- bzw. Feuchteunterschiede bedingte unterschiedliche Diffusionsvermögen oberhalb und unterhalb der relativen Luftfeuchte φ_c wieder. Somit stellt die Diffusion ein nichtlineares Problem dar.

2.4.2 Kapillarer Wassertransport

Poröse Werkstoffe saugen Wasser über Kapillarkräfte auf, sobald sie mit diesem in direktem Kontakt stehen. Der Mechanismus des kapillaren Flüssigkeitstransports basiert auf der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und der Benetzbarkeit von porösen Baustoffen. Die Grenzflächenspannung zwischen den drei Phasen flüssig, fest und gasförmig (Porenwasser, Porenwandung, Luft) verursacht eine Oberflächenkrümmung. Hierbei erzeugt der ausgebildete Meniskus einen zum Krümmungszentrum gerichteten Normaldruck, der für das Ansteigen (Aszension) oder Absinken (Depression) des Meniskus in einer Kapillare maßgebend ist. Bei Wasser entsteht eine kapillare Zugkraft, so dass die Flüssigkeit in der Kapillare ansteigt. Eine Unterbindung der Wasserzufuhr führt jedoch nicht zu einem Stillstand des kapillaren Wassertransports. Aufgrund einer komplexen Hohlraumstruktur (breites Porenspektrum, Verbindungen der Transportkanäle), insbesondere von Beton, erfolgt eine Weiterverteilung der Feuchte im Porengefüge. Dies erschwert die rechnerische Annäherung der Kapillarleitung, so dass stets experimentelle Untersuchungen notwendig sind. Die Beziehung zwischen der flächenbezogenen Wasseraufnahmemenge m_w [kg/m^2] und dem materialspezifischen Wasseraufnahmekoeffizienten w [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{h}^{0,5})$] ist in Gleichung 2.5 gegeben [Wes96]. Die mittlere Eindringtiefe x [m] kann in Abhängigkeit des Wassereindringkoeffizienten B [$\text{m}/\text{h}^{0,5}$] berechnet werden (s. Gleichung 2.6) [Wes96]. Diese Beziehungen sind auch in der DIN EN ISO 15148:2003-03 [N2] verankert. Beide Koeffizienten w und B können durch Saugversuche ermittelt werden.

$$m_w = w \cdot \sqrt{t} \quad (2.5)$$

$$x = B \cdot \sqrt{t} \quad (2.6)$$

Mit Gleichung 2.5 und Gleichung 2.6 kann zwar die aufgenommene Wassermenge während des kapillaren Saugens berechnet werden, nicht jedoch die Verteilung oder Ausgleichsvorgänge. Die Betrachtungen der \sqrt{t} -Modelle gehen von einer homogenen Flüssigkeitsfront aus, bis zu welcher alle Poren mit Wasser gefüllt sind. Dies ist in Realität jedoch selten der Fall, da es aufgrund der Porenradienverteilung zu Wassergehaltsgefällen kommt. Darüber hinaus ist es schwierig, die einzelnen Transportphänomene (wie z. B. Diffusion und kapillares Saugen) getrennt zu erfassen. Diese Problematik kann durch eine makroskopische Betrachtungsweise des gesamten Feuchte transports umgangen werden [Ger+76; Kie83]. Dabei wird nicht zwischen den einzelnen Phasen des Wassers unterschieden. Der treibende Transportmechanismus ist ein eingeführter Feuchteleitkoeffizient, der von der Feuchtekonzentration abhängt. Die mathematische Modellierung erfolgt in Anlehnung an das 2. Fick'sche Gesetz mit einer linearen oder nichtlinearen Differentialgleichung.

2.5 Mechanismen der Frostschädigung von Beton

Die Schädigungsmechanismen von Beton bei einer Frost-Tauwechselbeanspruchung können mit Hilfe von verschiedenen Modellvorstellungen beschrieben werden. Dabei wird zwischen den makroskopischen Mechanismen, bei denen die Zerstörung auf makroskopische Spannungen zurückgeführt wird, und den mikroskopischen Mechanismen, die Veränderungen im Zementsteingefüge erklären, unterschieden. Einen zusammenfassenden Überblick über die unterschiedlichen Modellvorstellungen geben [Aub99; Lud96; Pal05; Sta+12; Pig+95]. Im Folgenden werden die maßgebenden Mechanismen kurz erläutert.

2.5.1 Makroskopische Mechanismen

Zu den makroskopischen Schädigungsmechanismen bei einer Frost-Tauwechselbeanspruchung zählt insbesondere das unterschiedliche Wärmedehnverhalten von Zementstein, Gesteinskörnung und Wasser, welches aus **unterschiedlichen Temperatúrausdehnungskoeffizienten** der Betonkomponenten resultiert [Det62; Pod76]. Hinsichtlich der Beteiligung der Feststoffkomponenten an einer Schädigung herrscht noch keine Einigkeit. Entscheidender bei der Ausbildung makroskopischer Spannungen während der Frostbeanspruchung ist jedoch der bis zu 5-mal größere Temperatúrausdehnungskoeffizient von gefrierendem Wasser im Vergleich zum Zementstein [Gru81]. Nach dem Modell von Grübl bewirkt die stärkere Kontraktion des bereits gebildeten Eises während weiterer Abkühlung die Ausbildung von freien Zwischenräumen, in die Wasser aus kleineren Poren hineindiffundieren kann [Gru81]. Beim Auftauen dehnt sich das Eis infolge seines größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten stärker aus als der Zementstein. Bei fehlenden Expansionsräumen können in der umgebenden Zementsteinmatrix hohe Zugspannungen entstehen, die eine Gefügeschädigung bewirken können [Gru81].

Die Behandlung von Betonoberflächen mit Tausalzen führt zum sog. **Layer-by-Layer Freezing**, bei dem ein Konzentrationsgefälle von außen nach innen – bedingt durch die eindringende Salzlösung – entsteht [Sny65; Har+78]. Somit verändert sich der Gefrierpunkt des Porenwassers in Abhängigkeit der Salzkonzentration. Dadurch kommt es im Falle einer Abkühlung zu einem Temperaturgradienten im Beton. Bei ausreichender Abkühlung gefriert zunächst die Oberflächenrandzone, in der die tiefste Temperatur herrscht. Weiterhin gefriert auch eine Schicht im Betoninneren, bei welcher der Gefrierpunkt durch die geringe Salzkonzentration nur wenig herabgesetzt wurde. Die Zwischenschicht verbleibt ungefroren. Gefriert nun durch eine weitere Temperaturabsenkung auch die Zwischenschicht, ist eine Absprengung der darüberliegenden oberflächennahen Schicht die Folge. Dieses schichtweise Abtragen von oberflächennahen Betonschichten wird auch in der Praxis beobachtet [Gru81; Blü+70], allerdings besteht zum Phänomen der ungefrorenen Zwischenschicht noch Forschungsbedarf [Lud96; Sta+12].

Die Auswirkungen von verschiedenen Taumitteln sowie deren Konzentration im Wasser auf die Betonschädigung wurde in vielen Forschungsarbeiten untersucht [Lin96; Lin98; Bed+88; Lit75; Mei+78]. Die ungünstigste Salzkonzentration in Bezug auf die Schädigungsentwicklung zeigt sich bei 3 M.-%, die auch in vielen Prüfverfahren zur Bestimmung des Frostwiderstands Eingang gefunden hat.

2.5.2 Mikroskopische Mechanismen

2.5.2.1 Hydraulischer Druck

Eine der wichtigsten Theorien zur Ausbildung eines Frostschadens ist die von Powers entwickelte Modellvorstellung des hydraulischen Druckes, der sich bei Behinderung der Volumenausdehnung des gefrierenden Wassers aufbaut [Pow45; Pow49]. Wie bereits erläutert, können je nach Temperatur im Zementstein Wasser und Eis nebeneinander existieren. Dadurch erfolgt während der Eisbildung eine Umverteilung des noch in flüssiger Form vorliegenden Porenwassers in überwiegend luftgefüllte Porenräume. Reicht der Expansionsraum nicht aus, entstehen durch die drückende Gefrierfront Innendrucke, von Powers als hydraulische Drücke bezeichnet, welche beim Überschreiten der Materialzugfestigkeit zur Rissbildung führen.

Maßgebenden Einfluss auf die Größe des hydraulischen Drucks besitzt die freie Weglänge zum Expansionsraum. Mit dieser Tatsache begründete Powers auch den positiven Effekt beim Einsatz von Luftporenbildnern [Pow54; Pow58] (s. Kapitel 2.6.1). Durch die Schaffung neuer Expansionsräume sorgen die künstlich erzeugten Luftporen für den Druckabbau, so dass die Rissbildung infolge des hydraulischen Drucks verhindert wird. Dabei muss neben einem ausreichenden Luftporengehalt, dem Expansionsraum, der sogenannte Abstandfaktor eingehalten werden, der als die maximal erlaubte Entfernung vom Entstehungsort der Eisbildung und dem Rand des Ausdehnungsraums definiert ist [Pow54].

Weiterhin sind bei der Ausbildung des hydraulischen Drucks auch die gefrierende Wassermenge und die Geschwindigkeit der Abkühlung von Bedeutung [Pow45]. Vor dem Hintergrund der Radius-Gefrierpunktbeziehung gefriert das Wasser zunächst in großen Poren. Das Porensystem ist somit für Wassertransportvorgänge blockiert. Dadurch wird bei der später einsetzenden Eisbildung in kleineren Poren eine Wasserverdrängung behindert. Bei vollständiger Behinderung der Expansion können theoretisch Werte von ca. 200 N/mm^2 erreicht werden [Hob74; Rös+79]. In Wirklichkeit sind jedoch die entstehenden Drücke niedriger, da das Wasser nicht auf einmal, sondern in Abhängigkeit von der Porengröße über eine weite Spannbreite der Temperatur gefriert.

Die Modellvorstellung von Powers bildet die Grundlage vieler weiterer Frostmodelle und ist auch in der Praxis von Bedeutung. So wird in vielen nationalen und internationalen

Normen zur Herstellung frostbeständigen Betons die Einhaltung eines Mindestluftgehalts und/oder des kritischen Abstandfaktors gefordert.

2.5.2.2 Kapillarer Effekt

Einige Jahre nach der Veröffentlichung zum Modell des hydraulischen Drucks stellten Powers und Helmuth fest, dass während des Gefrierens neben Dehnungen auch Kontraktionen auftreten [Pow+53]. Darüber hinaus können selbst bei konstanter Gefriertemperatur Quellerscheinungen auftreten. In [Bea+74] werden Untersuchungen an befrostedem Zementstein, der mit der Flüssigkeit Benzol gesättigt ist, gezeigt. Obwohl Benzol beim Gefrieren kontrahiert, wurden Gefügeausdehnungen während des Gefrierprozesses am Zementstein beobachtet. Die genannten Beobachtungen konnten mit der Theorie des hydraulischen Drucks allerdings nicht beschrieben werden.

Hintergrund für die zuvor beschriebenen Prozesse ist der sogenannte kapillare Effekt, der in allen porösen Medien mit unterschiedlichen Porengrößen auftritt [Har+78; Sta+12]. Aufgrund der Radius-Gefrierpunktbeziehung entsteht ein Zustand, in dem festes und flüssiges Wasser in dem porösem System nebeneinander existieren. Da über dem flüssigen Wasser ein höherer Dampfdruck als über dem gefrorenen Wasser besteht, bildet sich ein thermodynamisches Ungleichgewicht aus. Dieser instabile Zustand führt zum Transport des ungefrorenen Wassers aus den kleinen in die großen Poren. Die Eiskristalle in größeren Poren wachsen weiter, was zum stetigen Ansteigen des hydraulischen Drucks führt [Pow45; Pow49]. Parallel bilden sich durch die Austrocknung der kleinen Poren große Schwindspannungen, die zur Kontraktion führen [Pow+53]. Während Powers und Helmuth davon ausgehen, dass das Wasser nur in den Kapillarporen, nicht jedoch in den Gelporen gefrieren kann, ist die grundlegende Hypothese von Litvan, dass auch das Wasser in den Kapillarporen nicht in situ gefriert [Lit72b; Lit72a; Lit73; Pig+95]. Durch Desorption wird Wasser mit jedem Frost-Tauwechsel beispielsweise in einem bereits vorhandenen Riss akkumuliert. Beim Gefrieren dieses Wassers pflanzt sich der Riss fort. Litvan betont auch, dass bei einer Blockade der Wasserumverteilung durch zu lange Transportwege irreversible Deformationen auftreten können. Eine weitere Erklärung für den Transport des ungefrorenen Wassers liefert Everett in [Eve61; Eve+75] mit dem Modell der Grenzflächenspannung an der Eis-Wasser-Grenzfläche. Hierbei entsteht eine gekrümmte Grenzfläche zwischen dem ungefrorenen Wasser und dem Eis, die Spannungen erzeugt und das Wasser aus den kleinen Poren herausaugt.

Kapillare Effekte werden neben dem hydraulischen Druck als der zweite maßgebende Schadensmechanismus bei Frost angesehen. Ob diese im Vergleich zum hydraulischen Druck dominierend sind, ist noch ungeklärt [Sta+12]. Nach Fagerlund ist eine Schädigung aufgrund des kapillaren Effekts hauptsächlich bei Betonen mit hohem Gelporenanteil zu erwarten, weil nur mit einer großen ungefrorenen Wassermenge signifikante

Transportvorgänge zu erwarten sind [Fag93]. Somit könnte der kapillare Effekt bei Betonen mit niedrigem w/z -Wert der wesentliche Mechanismus der Frostschädigung sein.

2.5.2.3 Osmotischer Druck

In der Porenlösung des Zementsteins befinden sich gelöste Salze. Dies gilt insbesondere dann, wenn Taumittel eingesetzt werden. Wenn der Gefriervorgang der Porenlösung zunächst in größeren Poren einsetzt, werden aus der Lösung Salze ausgeschieden. Deshalb erhöht sich die Salzkonzentration in dem noch nicht gefrorenen Wasser. In den kleineren Poren ist der Salzgehalt zu diesem Zeitpunkt hingegen unverändert konstant. Um den resultierenden Konzentrationsunterschied auszugleichen, entsteht ein Diffusionsprozess, der einen Wasserstrom von kleineren Poren in größere Poren zu den Eislinsen und der Porenlösung mit erhöhter Salzkonzentration bewirkt [Sta+12]. Der Zementstein setzt dem Wassertransport einen Widerstand entgegen, so dass sich lokal osmotische Drücke aufbauen können [Pow58], die jedoch keine primäre Schadensursache bei Frost darstellen, sondern zur Unterstützung der Wasserumverteilung infolge des kapillaren Effekts beitragen [Sta+12].

2.5.2.4 Closed Container und kritischer Sättigungsgrad

Der Closed Container Ansatz von Fagerlund betrachtet das Zementsteingefüge als einen Zusammenschluss von kleinen isolierten repräsentativen Zellen, die keinen Feuchteaus-tausch untereinander besitzen [Fag04; Fag93]. Weiterhin werden die Temperatur- und Feuchtegradienten innerhalb der Zelle vernachlässigt. Somit stellt der Ansatz einen Sonderfall der Modellvorstellung des hydraulischen Drucks von Powers dar, mit dem Unterschied, dass hier aufgrund der undurchlässigen Wandungen das Wasser in situ gefriert [Fag93].

Aufgrund der Annahme eines geschlossenes Systems, bei dem eine Wasserumverteilung ausgeschlossen ist, spielt der Sättigungsgrad S der einzelnen Zellen eine entscheidende Rolle. Dieser lässt sich aus dem Verhältnis des Wasservolumens V_w und dem Porenvolumen V_p nach Gleichung 2.7 bestimmen [Fag77a].

$$S = \frac{V_w}{V_p} \quad (2.7)$$

Gemäß dieser Definition besitzt ein vollkommen trockener Probekörper einen Sättigungsgrad von 0, wohingegen der Sättigungsgrad von 1 erreicht wird, wenn alle Poren vollständig mit Wasser gefüllt sind. Beim Gefrieren eines vollständig gesättigten Zementsteins baut sich ein Druck auf, der Zugspannungen in der umgebenden Zementsteinmatrix hervorruft. Im Falle einer Eisbildung bei -10 °C im vollständig gesättigten

Zustand berechnet Fagerlund eine Zugspannung von 8 N/mm^2 [Fag97]. Eine Schädigung wäre somit – zumindest für Normalbeton – unvermeidbar. Vor diesem Hintergrund führt Fagerlund den kritischen Sättigungsgrad S_{krit} ein, ab dem nicht ausreichend Expansionsraum für die Eisbildung zur Verfügung steht und somit die Zementsteinmatrix durch die entstehenden Eisdrücke geschädigt wird [Fag77a; Fag74; Fag06]. Der Wert der kritischen Sättigung S_{krit} ist von der Zusammensetzung und Struktur des Betons abhängig und kann in Frostversuchen an unterschiedlichen, wassergesättigten Betonen beispielsweise durch die Bestimmung des relativen dynamischen Elastizitätsmoduls E_{dyn} ermittelt werden [Fag77a; Fag77b; Fag06; Fag04]. Der Sättigungsgrad wurde dabei entweder durch Trocknung ausgehend vom gesättigten Zustand oder durch Wasseraufnahme ausgehend von trockenem Zustand eingestellt. Um den Feuchteausgleich mit der Umgebung zu verhindern, wurden die Proben anschließend versiegelt und dem Frostangriff unterzogen [Fag77a]. Nach Fagerlund gilt der Beton als nicht mehr frostbeständig, wenn der dynamische E-Modul um mehr als 10 % von seinem Ursprungswert abfällt [Fag77a].

In Abbildung 2.4 ist die Abhängigkeit des relativen dynamischen E-Moduls vom Sättigungsgrad dargestellt. Zu erkennen ist, dass ab einem bestimmten Sättigungsgrad der relative dynamische E-Modul stark abfällt. Danach reicht offensichtlich ein einzelner Frost-Tauwechsel aus, um die innere Schädigung zu initiieren (Abbildung 2.4 (links)).

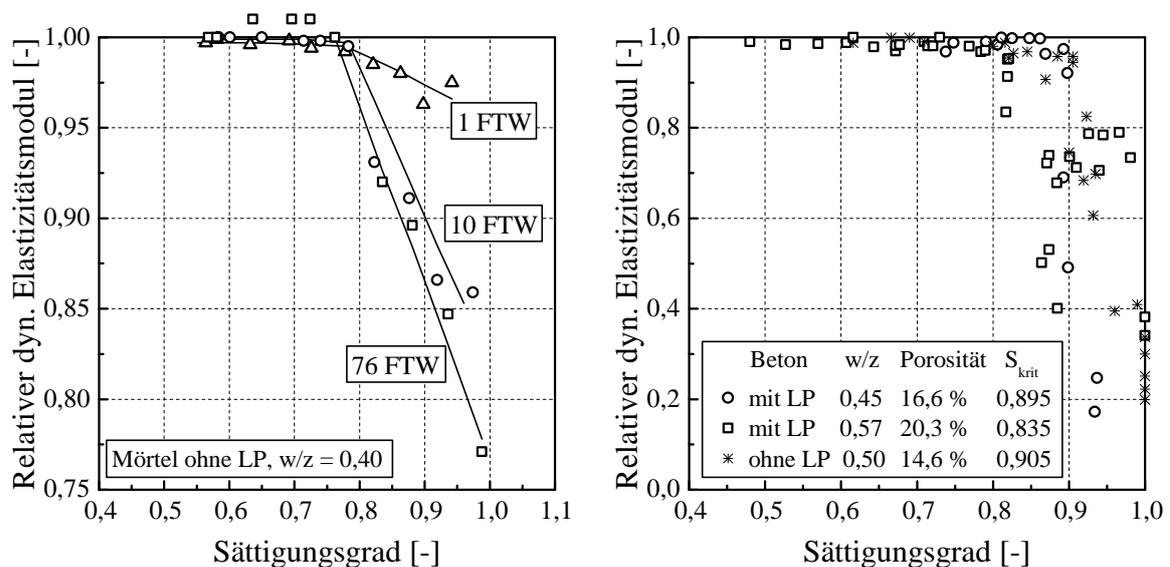


Abbildung 2.4: Relativer dynamischer Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad sowie der Anzahl der Frost-Tauwechsel (FTW) für Mörtel (links) sowie für verschiedene Betone nach nur einem Frost-Tauwechsel (rechts) [Fag93; Fag06], modifiziert

Je nach Betonzusammensetzung ergeben sich unterschiedliche kritische Sättigungsgrade (Abbildung 2.4, rechts), die sogar kleiner sind als der theoretische Wert von 0,91, der sich

aus der Volumenvergrößerung des Eises von ca. 9 % ergibt. Maßgebende Faktoren für die Größe des kritischen Sättigungsgrads sind der für die Ausdehnung des Eises erforderliche Porenraum sowie die Menge an gefrierbarem Wasser.

2.5.2.5 Mikroislinsenmodell

Die Modellvorstellung der Mikroislinsenpumpe von Setzer [Set01b; Set01a] baut auf dem von ihm in den 1970er Jahren aufgestellten thermodynamischen Modell zur Beschreibung des Druckaufbaus bei der Eisbildung bzw. der Druckdifferenz zwischen den unterschiedlich großen Eislinen im Porensystems des Zementstein auf. Dabei werden die Gesetze der Oberflächenphysik bei den Gefrierprozessen im Zementstein in Betracht gezogen [Set77]. Setzer setzt voraus, dass auch das Wasser in den feinsten Poren gefrieren kann und berücksichtigt außerdem, dass sich zwischen Porenwand und dem Eiskristall eine flüssigkeitsähnliche, adsorbierte Schicht befindet [Set77]. Durch die neue Grenzschicht zwischen dem Eiskristall und der adsorbierten Wasserschicht entstehen zusätzlich Oberflächenspannungen, die umso größer sind, je kleiner der Porenradius ist [Set77; Set78]. Auf der Grundlage dieser thermodynamischen Überlegungen und der Annahme einer nicht unendlich starren Zementsteinmatrix stellte Setzer mit dem Mikroislinsenmodell erstmal eine systematische Beschreibung der Prozesse im Beton während einer Frost-Tauwechselbeanspruchung auf.

In Abbildung 2.5 werden die Vorgänge beim Gefrieren und Auftauen nach dem Mikroislinsenmodell in seinen Grundzügen schematisch veranschaulicht; eine detailliertere Erläuterung zur Modellvorstellung gibt [Set04]. Im Einzelnen zeigt Abbildung 2.5 den zeitlichen Verlauf der Temperatur sowie, vereinfacht, die Dehnung eines Betonbauteils während einer Frost-Tauwechselbeanspruchung und die damit verbundenen physikalischen Vorgänge. Vereinfacht wird der Beton hierbei als System bestehend aus Zementstein mit Kapillarporen und sehr feinen Gelporen betrachtet.

Bei einer Abkühlung des Betons unter 0 °C gefriert das Wasser an der Betonoberfläche (Stadien 1 und 2). Das im Porensystem des Zementsteins vorliegende Wasser liegt aufgrund von Oberflächenkräften zu diesem Zeitpunkt noch in flüssiger Form vor. Mit weiterer Abkühlung bis ca. -23 °C (s. a. Tabelle 2.1) beginnt das Kapillarporenwasser zu gefrieren. Zunächst gefriert aufgrund der Radius-Gefrierpunktbeziehung das Wasser in den größeren Kapillarporen und anschließend das in den kleineren. Das Gelporenwasser bleibt bei diesen Temperaturen noch ungefroren (Stadium 3). Somit existieren jetzt im System Wasser, Dampf und Eis nebeneinander, was Druckunterschiede zwischen dem ungefrorenen und gefrorenen Wasser erzeugt. Die Druckdifferenz beträgt dabei 1,22 N/mm² pro Kelvin Gefrierpunktabsenkung [Set00]. Aufgrund des höheren Drucks über Wasser, wird das Gelporenwasser herausgepresst oder verdampft an den Eislinen in größeren Poren, um ein thermodynamisches Gleichgewicht im System zu erzeugen (Stadium 3) [Set01b]. Da die Matrix aufgrund der hohen Drücke nicht mehr

als unendlich starr angenommen werden kann, äußert sich die Entwässerung der Gelporen makroskopisch in einem Schwinden des Betons (Gefrierschwinden) [Set01b; Set00]. Erst bei weiterer Abkühlung unter -23 °C (s. a. Tabelle 2.1) gefriert auch das Wasser in den Gelporen (Stadium 4). Die Umverteilung des ungefrorenen Wassers ist aufgrund der durch Eisbildung blockierten oder zu langen Transportwege ausgeschöpft, so dass die Eisbildung zur Volumenexpansion und zu ersten Veränderungen im Mikrogefüge des Zementsteins führt (Stadium 4) [Set99].

Bei Erhöhung der Umgebungstemperatur – d. h. dem Einsetzen des Auftauvorganges –, schmilzt zunächst das Wasser an der Betonoberfläche (Stadium 5). Aufgrund der eindringenden Temperaturfront beginnt nun auch das Eis in den Poren zu schmelzen, und die Druckdifferenz zwischen ungefrorenem Wasser und Eis nimmt wieder ab. Zunächst taut das in den kleinen Gelporen befindliche Eis auf. Statt einer Schmelzkontraktion wird eine Expansion des Zementsteins beobachtet. Dies wird auf die mikrostrukturelle Vorschädigung des Zementsteins in der Umgebung der Poren und auf die vorangegangene Wasserabgabe der Gelporen zurückgeführt. Die Folge ist eine Wasseraufnahme, d. h. eine Erhöhung des Sättigungsgrads. Das Wasser aus den größeren Kapillarporen kann noch nicht zurücktransportiert werden, da dort das Wasser noch gefroren ist bzw. nur allmählich mit steigender Temperatur langsam auftaut. Um dennoch den Druck auszugleichen, wird das flüssige Wasser aus der Umgebung, z. B. von dem Wasserreservoir auf der Betonoberfläche, durch den erzeugten Unterdruck in die Matrix eingesaugt und die Sättigung des Beton nimmt zu [Set99; Set00]. Dieser Vorgang wird von Setzer als Frostsaugen oder Mikroeislinsepumpe bezeichnet [Set00].

Die Mikroeislinsepumpe bewirkt, dass mit einer Frost-Tauwechselbeanspruchung die Wassersättigung im Zementstein immer weiter erhöht wird, bis die – von Fagerlund beschriebene – kritische Sättigung [Fag77a] erreicht wird. Aufgrund der nicht ausreichend vorhandenen Expansionsräume bei hohen Sättigungsgraden, bewirkt ein anschließender Gefriervorgang Gefrierdehnungen und hydraulische Drücke, die zur Schädigung, wie z. B. einer Mikrorissbildung, dem Rückgang der Betonzugfestigkeit und des dynamischen E-Moduls führen. Kruschwitz zeigte im Rahmen seiner Dissertation zur numerischen Modellierung der Gefrier- und Tauprozesse, dass die Wasserfront von der Oberfläche ins Innere des Betons eindringt [Kru08] und der Wassergehalt mit der Tiefe abnimmt.

In vielen experimentellen Untersuchungen konnte das Modell der Mikroeislinsepumpe zwar nachgewiesen, bisher jedoch noch nicht quantifiziert werden. Das Phänomen des Gefrierschwindens und der Expansion bei der Eisbildung konnte von Stockhausen [Sto81] sowie Liebrecht und Setzer [Lie+03] experimentell bestätigt werden. Auberg stellte fest, dass das Gefrierschwinden in den ersten Frost-Tauwechseln dominant ist (s. Abbildung 2.6) [Aub99]. Grund hierfür ist die stark unkritische Sättigung des Betons und der Transport des ungefrorenen Wassers aus den kleinen Poren zu den Eislinen in den größeren. Erst bei späteren Frost-Tauwechseln, die eine erhöhte Sättigung im Beton

verursacht haben, konnte eine ausgeprägte Expansion, die zur Schädigung führt, beobachtet werden.

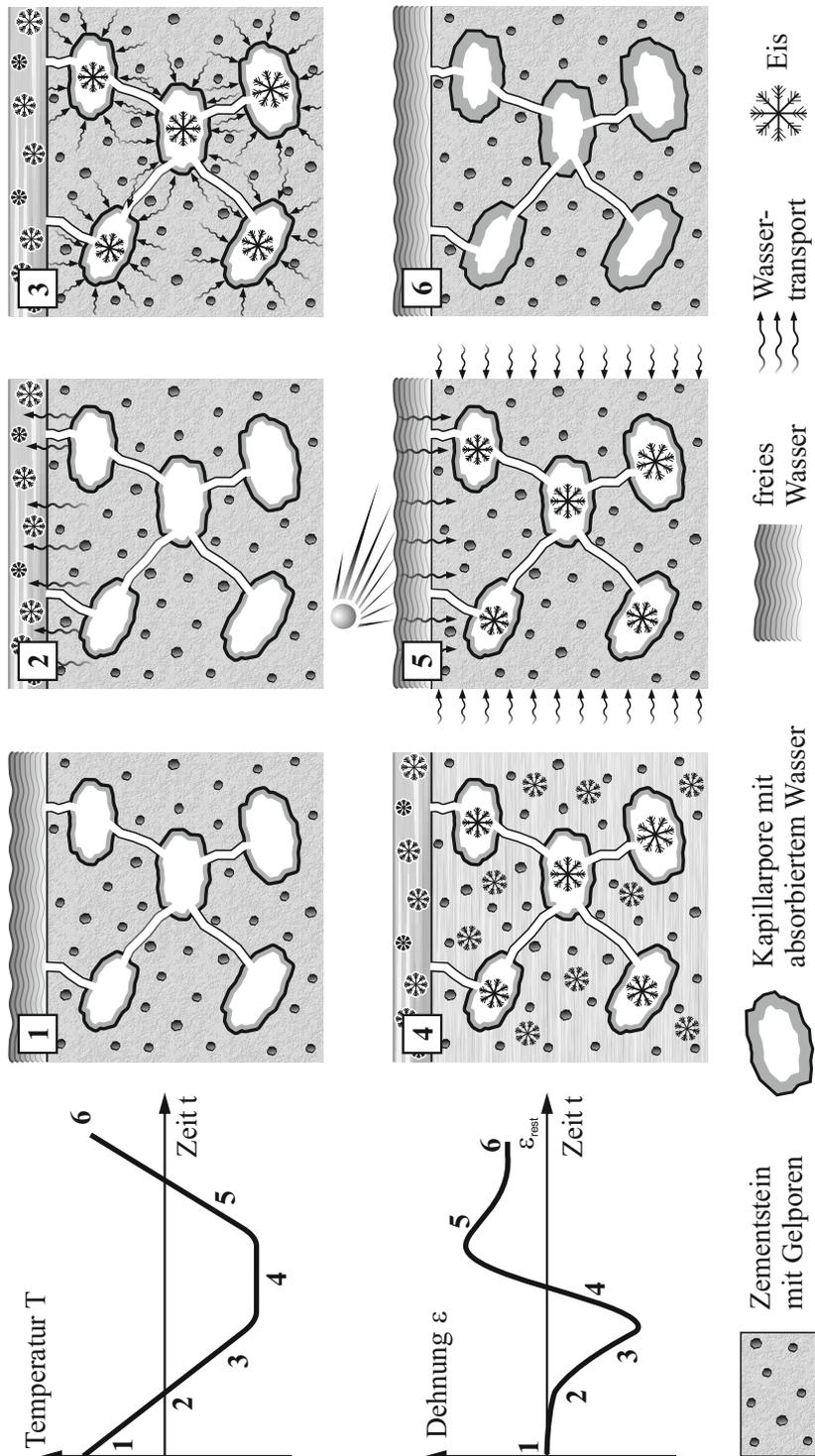


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Mikroislinsenpumpe

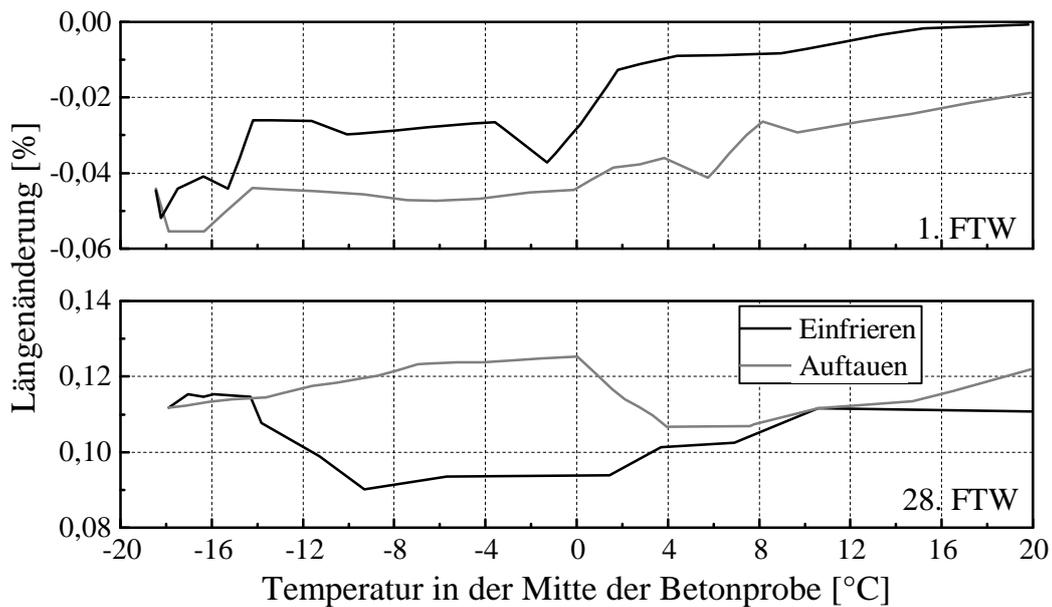


Abbildung 2.6: Längenänderung von Beton ($w/z = 0,60$) während des Gefrier- und Auftauvorgangs innerhalb des ersten Frost-Tauwechsels (oben) und des 28. Frost-Tauwechsels (unten) [Aub99], modifiziert

2.6 Frostwiderstand von Beton – Diskussion der Einflussparameter

Das Verhalten von zementgebundenen Werkstoffen bzw. das Ausmaß der Betonschädigung bei einem Frostangriff ist von einer Vielzahl an Parametern abhängig. Diese lassen sich in beeinflussbare betontechnologische Einflussfaktoren und nicht beeinflussbare äußere Einflussfaktoren einteilen. Darüber hinaus sind technologische Einflüsse, beispielsweise aus dem Transport, dem Einbringen und der Verdichtung des Betons zu berücksichtigen, die zur Beeinträchtigung des Luftporensystems führen können. Ein weiterer bedeutender technologischer Faktor ist die Nachbehandlung. Eine schlechte Nachbehandlung verursacht durch die Austrocknung der Betonrandzone eine erhöhte Porosität und Permeabilität, die sich negativ auf den Frostwiderstand des Betons auswirken [Hil+86]. Nachfolgend werden die wesentlichen Einflussfaktoren näher beleuchtet. Eine detaillierte Beschreibung der vielen Einflussfaktoren ist in [Lud96; Sta+12] zu finden.

2.6.1 Betontechnologische Einflussfaktoren

Der zentrale betontechnologische Parameter zur Beeinflussung des Frostverhaltens von zementgebundenen Werkstoffen ist der **Wasserzementwert** (w/z -Wert), der signifikant

das sich ausbildende Porensystem beeinflusst. Dabei ist insbesondere das Kapillarporensystem von entscheidender Bedeutung. Zum Einen gefriert bei den klimatischen Verhältnissen in Mitteleuropa das Wasser ausschließlich in den Kapillarporen (s. Tabelle 2.1). Zum Anderen sind die Kapillarporen ein Maß für die Dichtigkeit bzw. Permeabilität des Zementsteins gegen Wasser, da sie den natürlichen Transportweg für flüssiges und dampfförmiges Wasser aus der Umgebung ins Werkstoffinnere und im Werkstoff selbst bilden.

In Abbildung 2.7 ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Anteil der Kapillarporen die Wasserdurchlässigkeit des Betons zunimmt. Kritisch hierbei ist, wenn die Kapillarporen untereinander vernetzt sind, weil die Wasserdurchlässigkeit stark ansteigt. Laut Powers liegt der Übergang von der sog. Diskontinuität zur Kontinuität bei einem Kapillarporenanteil von ca. 25 Vol.-% [Sta+12]. Damit ist bei vollständiger Hydratation die Diskontinuität bis zu einem w/z-Wert von 0,60 gegeben.

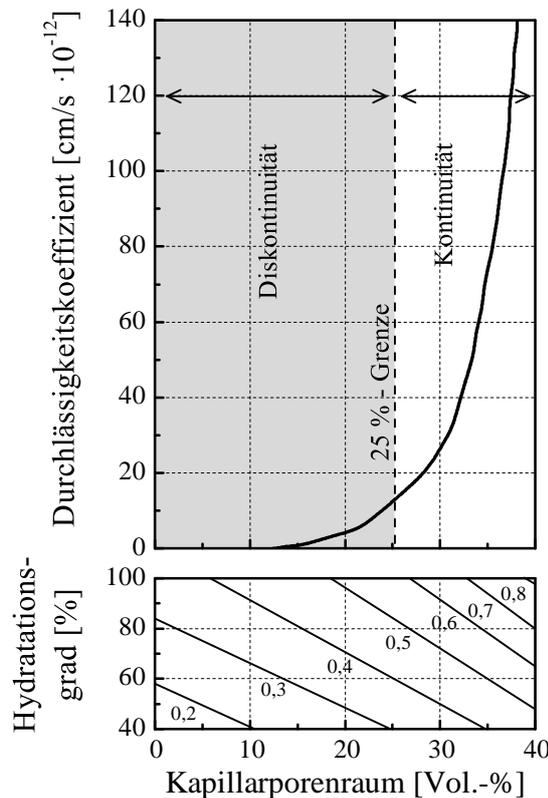


Abbildung 2.7: Kapillarporosität und Wasserdurchlässigkeit von Zementstein in Abhängigkeit vom Wasserzementwert und dem Hydratationsgrad [Sta+12], modifiziert

Dieser Grenzwert spiegelt sich auch in den gängigen Normen wieder. Zur Sicherstellung des Frostwiderstands des Betons werden in DIN 1045-2 [N3] maximal zulässige Wasser-

zementwerte in Abhängigkeit von der jeweiligen Expositionsklasse (XF) angegeben. Bei einer reinen Frostbeanspruchung mit einer mäßigen Wassersättigung des Betons (XF1) wird ein maximaler w/z-Wert von 0,60 vorgeschrieben. Wie sich der w/z-Wert auf das Frostsaugverhalten und die Schädigung im Zuge einer Frost-Tauwechselbeanspruchung auswirkt, ist in Abbildung 2.8 bzw. Abbildung 2.9 dargestellt.

Ein Beton mit einem hohen w/z-Wert kann aufgrund des größeren Porenvolumens deutlich mehr Wasser aufnehmen als derjenige mit einem niedrigeren w/z-Wert (Abbildung 2.8). Somit wird mit zunehmendem w/z-Wert die innere Schädigung bei der Frostbeanspruchung beschleunigt (s. Abbildung 2.9). Für einen w/z-Wert von 0,60 fällt der relative dynamische E-Modul, der als Maß der inneren Schädigung gilt, sogar nach 20 Frost-Tauwechseln um ca. 20 % ab. Generell kann davon ausgegangen werden, dass der Frostwiderstand mit kleiner werdendem w/z-Wert zunimmt.

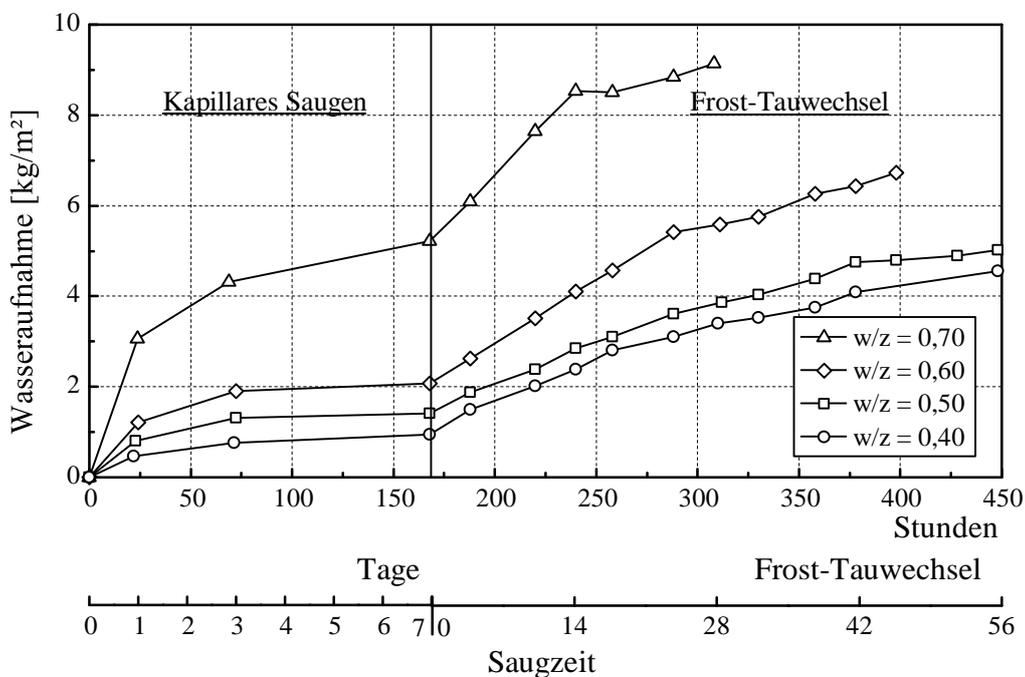


Abbildung 2.8: Wasseraufnahme während des CIF-Test für verschiedene w/z-Werte [Aub99], modifiziert

Der Einfluss des **Zementes** auf den Frostwiderstand der Betone ist primär durch die Dichtigkeit des Zementsteingefüges bzw. die Ausbildung seines Porensystems gegeben. Die Beeinflussung des unvorteilhaften Kapillarporensystems erfolgt nicht nur durch den w/z-Wert und den Hydratationsgrad, sondern auch durch die Zusammensetzung und Mahlfeinheit des Zementes. Betone aus Hochofenzementen (CEM III) weisen bei gleichem Hydratationsgrad ein dichteres Gefüge als Betone aus Portlandzementen (CEM I) auf [Bie88]. Damit sind Betone aus Hochofenzementen mit einem ausreichend hohen

Hüttensandanteil generell zur Herstellung frostbeständiger Betone geeignet [Hil+86]. Jedoch verändert sich im Falle einer eintretenden Karbonatisierung des Zementstein die Porenraumstruktur durch Phasenneubildungen [Kro83; Bie88; Lud96]. Diese bewirkt bei hüttensandreichen Hochofenzementbetonen eine erhöhte Kapillarporosität [Bie88; Smo+76] und somit eine erhöhte Frostabwitterung [Hil+86]. Bei Portlandzement-Betonen führt die Karbonatisierung allerdings zur Ausbildung eines dichteren Gefüges, wodurch der Frostwiderstand verbessert wird. Untersuchungen zur Phasenumwandlung in der Zementsteinmatrix während der Frost-Tauwechselbeanspruchung wurden von Ludwig durchgeführt [Lud96]. Während das Ettringit sich stabil verhielt, wandelte sich das Monosulfat bei häufigen Frost-Tauwechseln in Ettringit um.

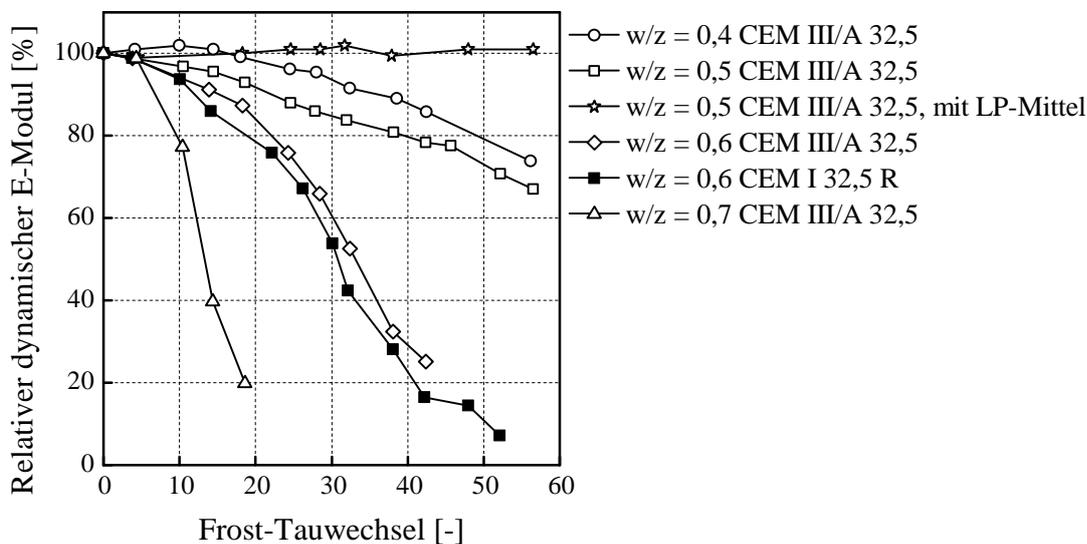


Abbildung 2.9: Relativer dynamischer Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tauwechsel für Betone mit unterschiedlichen w/z-Werten aus CEM I bzw. CEM III-Zementen [Aub99]

Die Frostschädigung des Betons, der sich etwa aus einem Drittel Zementstein und zwei Drittel **Gesteinskörnung** zusammensetzt, erfolgt im Wesentlichen über die Zementsteinmatrix. Dennoch kann sich die Wahl frostempfindlicher Gesteinskörnung negativ auf den Frostwiderstand des Betons auswirken. In Abhängigkeit der Porosität, Festigkeit, Korngröße und der mineralogischen Zusammensetzung treten bei der Gesteinskörnung ähnliche Schädigungsmechanismen wie beim Zementstein auf [Lud96]. So kann es bei der Expansion des wassergesättigten frostunbeständigen Gesteinskorns infolge des Kristallisationsdrucks bei der Eisbildung örtlich zum Abplatzen und Herausfrieren einzelner Gesteinskörner an der freien Betonoberfläche kommen [Sta+12; Lud96].

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und der Festigkeitsentwicklung werden bei der Betonherstellung häufig **Zusatzstoffe** eingesetzt [Kre80; Wes93; Gru+01]. Die Zugabe

von Flugasche innerhalb des normativ zulässigen Bereichs reduziert den Frost-Tausalz-widerstand nicht [Lut+04; Bra+05a; Bra+05b]. Die Zugabe von Flugasche bei Betonen der Expositions-kategorie XF4 kann sich sogar günstig auf die Frost-Tausalzbeständigkeit auswirken [Bra+05a; Bra+05b]. Auch die Zugabe von Silikastaub bei hochfesten Betonen mit äquivalentem Wasserzementwert $w/z_{eq} < 0,35$ führt zu keinen negativen Auswirkungen bei dem Betonfrostwiderstand [Fel07]. Allerdings bewirkt Silikastaub einen starken Rückgang beim Frostwiderstand von Betonen mit $w/z_{eq} \geq 0,35$. Grund hierfür ist der höhere Porenfüllgrad aufgrund der gebildeten Alkalisilikate, welche gefrierbares Wasser binden.

Die Verwendung **luftporenbildender Zusatzmittel** kann zur Erhöhung des Frostwiderstandes von Betonen beitragen. In Abbildung 2.10 ist die Abhängigkeit der abgewitterten Betonmenge vom volumetrischen Mikroluftporengehalt dargestellt. Zu sehen ist, dass der Massenabtrag infolge eines Frostangriffs (hier nach 100 Frost-Tauwechseln) für Luftporengehalte größer ca. 1,5 Vol.-% signifikant auf unter 5 M.-% herabgesenkt wird. Die im Zementstein verteilten künstlichen Luftporen schaffen Expansionsräume für das gefrierende Wasser und reduzieren den Wassertransport durch die Unterbrechung des Kapillarporensystems [Kre80; Wes93; Gru+01].

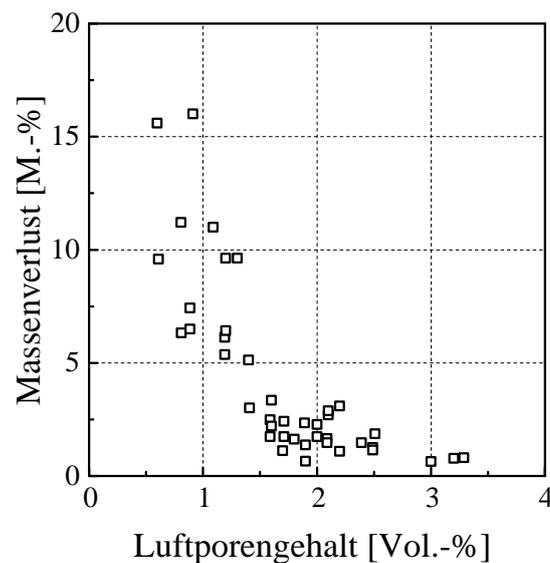


Abbildung 2.10: Abgewitterte Betonmenge in Abhängigkeit vom Mikroluftporengehalt (Porendurchmesser $< 300 \mu\text{m}$) infolge des Frostangriffs (nach 100 Frost-Tauwechseln) [Val+07; Sie92]

Palecki kommt zum Schluss, dass bei einem Luftporenbeton die Mikroeislinsepumpe nicht effizient arbeiten kann [Pal05]. Grund hierfür sei das Komprimieren der eingeschlossenen Luft in der Gefrierphase und das anschließende Relaxieren in der Tauphase.

Folglich unterbrechen die Luftporen die Mikroeilinsenpumpe, so dass der kritische Sättigungsgrad nicht erreicht wird und die innere Schädigung ausbleibt.

Zur Verbesserung des Frostwiderstands mittels künstlicher Luftporen ist die Erzeugung eines Porensystem mit gleichmäßig verteilten, kleinen Luftporen besonders wichtig. Dabei ist die Begrenzung des Abstands eines jeden Punktes im Zementstein von der Luftpore, in die das entstehende Eis hineinwachsen kann, entscheidend. Denn je größer die Entfernung zur Luftpore, umso höher ist der Druck infolge der behinderten Eisbildung [Pow49; Kre80]. Dieser Sachverhalt kann durch den von Powers eingeführten kritischen Abstandsfaktors beschrieben werden (s. Kapitel 2.5.2.1). Der kritische Abstandsfaktor sollte maximal zwischen 200 μm und 300 μm betragen [Pow49; Wes93; Kre80]. Darüber hinaus ist auch die Größe der künstlichen Luftporen von Bedeutung. Diese sollte größer als die der Kapillarporen sein, jedoch einen Porendurchmesser von maximal 300 μm haben [Pow49; Wes93; Gru+01]. Grundsätzlich ist zu beachten, dass die Zugabe von luftporenbildenden Zusatzmitteln einen Abfall der Materialfestigkeit bis zu etwa 4 bis 7 N/mm^2 pro Prozent eingebrachter Luft bewirken [Pal05].

Das Luftporensystem kann auch zur Prognose der Dauerhaftigkeit von Betonen gegenüber Frostangriffen herangezogen werden. Attiogbe entwickelte hierzu entsprechende Histogramme [Att93; Att96]. Hauptbestandteil der Vorhersage bildet die Berechnung des mittleren Luftporenabstands und des Volumenanteils des Zementsteins innerhalb des Luftporenabstands. Damit kann der Beton in Abhängigkeit des w/z-Wertes in dauerhaft, ungewiss ob dauerhaft oder nicht dauerhaft eingeteilt werden. Die deskriptive Bemessung nach DIN 1045-2 [N3] fordert allerdings lediglich für die Expositionsklasse XF4 die Zugabe von Luftporenbildnern. Bei den Expositionsklassen XF2 und XF3 kann durch Herabsetzen des w/z-Wertes in Kombination mit einer höherer Mindestdruckfestigkeitsklasse und höherem Mindestzementgehalt auf die Verwendung von luftporenbildenden Zusatzmittel verzichtet werden.

2.6.2 Umwelteinflüsse

Zu den wichtigsten umweltbezogenen Einflussfaktoren bei der Frostschädigung zählen die Temperaturverhältnisse. Hierbei spielen insbesondere die Minimaltemperatur, die Dauer der Befrostung und die Temperaturänderungsrate des Frost-Tauwechsels eine entscheidende Rolle.

Mit sinkender **Minimaltemperatur** des Frost-Tauwechsels können größere Mengen an Wasser im Betongefüge gefrieren und somit zu einer stärkeren Schädigung führen [Lin98; Pet94; Stu97]. In Abbildung 2.11 ist der Einfluss der Minimaltemperatur auf die Betonabwitterung bei einem Frostangriff abgebildet. Die Ergebnisse zeigen die zunehmende Schädigung in Form von Abwitterung mit fallender Frosttemperatur. Deutlich wird auch, dass bei einigen Betonen nach der zunehmenden Abwitterung mit steigender

Minimaltemperatur eine weitere Verschärfung der Beanspruchung zu keiner Erhöhung der Abwitterung führt. Hartmann ermittelte eine Temperaturabhängigkeit der Abwitterungsmengen von 10 % für 1 K Temperaturabweichung im Temperaturbereich von -20 °C und -15 °C [Har92]. Zu einem vergleichbaren Ergebnis kommt auch Studer und gibt zusätzlich eine Schädigungsminderung bis zu 20 % bei einer Temperaturminderung von -13 °C auf -11 °C an [Stu97]. Bei noch tieferen Temperaturen unterhalb von -20 °C , kann auch das Gelporenwasser gefrieren, so dass es zu höheren Schädigungsintensitäten kommen kann [Miu+91]. Bis zu einer Temperatur von etwa -70 °C nimmt die Schädigung des Betons kontinuierlich zu, wobei unter -70 °C keine weiteren temperaturbedingten Schädigungen mehr entstehen [Ros+80].

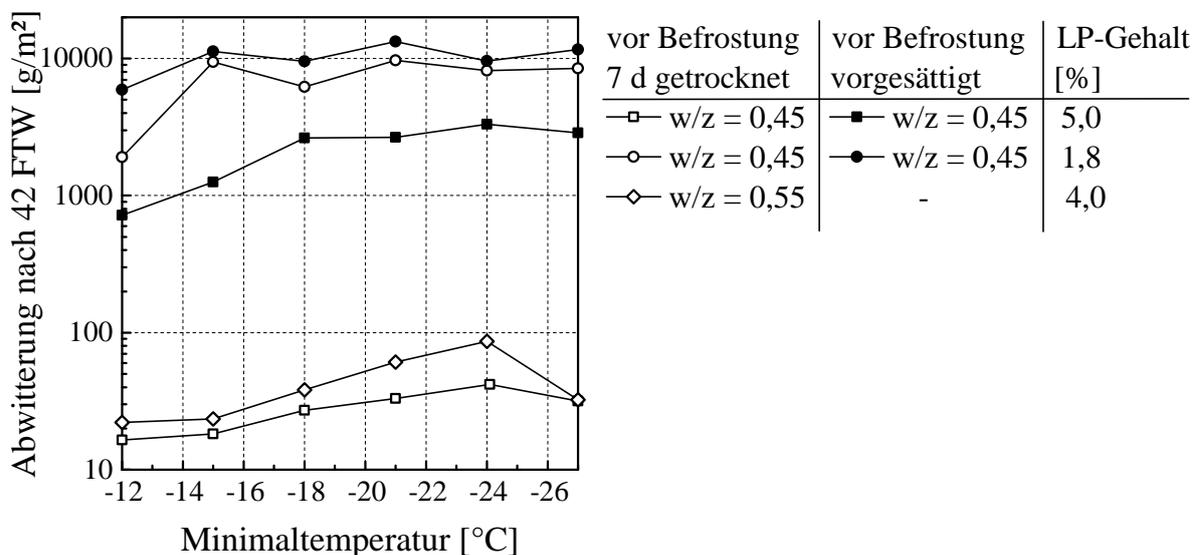


Abbildung 2.11: Abwitterung nach 42 Frost-Tauwechsell (FTW) in Abhängigkeit der Minimaltemperatur bei einem Frost-Tausalzangriff [Pet94], modifiziert

Der Einfluss der **Temperaturänderungsrate** spielt dann eine erhebliche Rolle, wenn die Wasserverteilung durch den schnellen Gefrierprozess behindert wird. In Realität allerdings kommen hohe Abkühl- und Auftauraten eher selten vor [Sie05; Mül+10]. Die durchschnittlichen Temperaturänderungsraten an Betonbauwerken liegen bei etwa 1 K/h bis 3 K/h. Vereinzelt Extremwerte von etwa 15 K/h haben innerhalb von 5 Jahren eine Auftretenswahrscheinlichkeit von weniger als 1 % [Sie05; Mül+10]. Dies wird auch durch eigene Untersuchungen von Klimadaten bestätigt [Hai+13]. Dennoch existieren viele Untersuchungen und gegenläufige Beobachtungen zum Einfluss der Temperaturänderungsrate auf das Schädigungsverhalten von Beton. Während Studer in seinen Experimenten keinen signifikanten Einfluss der Gefriertrate auf die Abwitterung feststellt [Stu97], beobachtet Nischer eine zunehmende Abwitterung bei höheren Gefrieraten [Nis76]. Die Untersuchungen von Jacobsen zeigen, dass mit sinkender Gefriertrate die Frostabwitterung von Beton schneller zunimmt als bei einer Verlängerung der Verweil-

dauer bei einer konstanten Minimaltemperatur nach einer schnellen Abkühlung innerhalb des Frost-Tauwechsels [Jac95]. Jedoch nimmt die innere Schädigung mit zunehmender Gefrierate zu.

Die **Dauer der Befrostungsphase** ist für das Erlangen der stationären Temperaturverteilung im Material von Bedeutung, um die Eisbildung im Porensystem abschließen zu können. In [Har92] wird gezeigt, dass sich der stationäre Zustand nach etwa 3 Stunden Haltezeit bei -20 °C einstellt. Die Verkürzung der Haltezeit führt zu einer unzureichenden Durchfrostung des Betons und somit zur Verminderung der Schädigung. Die zunehmende Verweildauer bei einer konstanten Frosttemperatur führt zu einer reduzierten Wasseraufnahme und aufgrund der größeren Menge an frierendem Wasser zu einer erhöhten Abwitterung [Fer+15; Jac95].

Ein weiterer wesentlicher Umweltfaktor für die Schädigungsintensität ist das **Feuchteangebot**. In [Ros+80] wird gezeigt, dass mit zunehmender Feuchtigkeit die Festigkeit mit jedem Frost-Tauwechsel abnimmt. In Abbildung 2.11 ist zu erkennen, dass eine höhere Sättigung der Probekörper zu einer verstärkten Abwitterung führt. Vor dem Hintergrund der Mikroeislinsepumpe spielt insbesondere das Vorhandensein von Wasser auf Betonoberflächen eine entscheidende Rolle. So wird mit jedem Frost-Tauwechsel der Wassergehalt im Beton erhöht, bis der kritische Sättigungsgrad erreicht wird, ab dem die Schädigung einsetzt (s. Kapitel 2.5.2.5).

2.7 Prüfmethoden zur Ermittlung des Frostwiderstands von Beton

Für die Bestimmung des Frost- und Frosttausalzwiderstands von Betonen existieren zahlreiche Prüfverfahren, die sich in den Prüfbedingungen und Abnahmekriterien unterscheiden. Ein Überblick über die nationalen und internationalen unterschiedlichen Prüfverfahren ist in [Aub99; Lud96; Set+99; Bra02] gegeben.

Die in Deutschland prinzipiell angewandten Prüfverfahren zur Beurteilung des Frost- und Frost-Tausalzwiderstandes sind in der Vornorm DIN CEN/TS 12390-9 [N4] und dem DIN Fachbericht CEN/TR 15177 [N5] aufgeführt. Erstgenanntes dient mit dem Platten-, Würfel- und dem CF^1/CDF^2 -Prüfverfahren zur Bestimmung der Beständigkeit einer Betonoberfläche gegen Abwitterung. Da jedoch bei der reinen Frostbeanspruchung ohne Tausalze der Massenverlust durch Abwitterung gering ausfällt, wird zur Bewertung des reinen Frostwiderstandes die innere Schädigung (Abfall des relativen dynamischen Elastizitätsmoduls) als primäres Prüfkriterium herangezogen. Die hierzu geeigneten Messverfahren mit den dazugehörigen Prüfverfahren (Balken-, Platten- und CIF^3 -Prüfung) sind in DIN Fachbericht CEN/TR 15177 [N5] aufgeführt. In beiden Normen wird für

¹Capillary suction Frost test

²Capillary suction, De-icing agent and Freeze-thaw test

³Capillary suction and Freeze-thaw test bzw. Capillary suction, Internal damage and Freeze-thaw test

den Fall einer Frostbeanspruchung mit Tausalzen eine 3 %ige Natriumchlorid-Lösung verwenden. Für die Prüfung ohne Tausalze kommt demineralisiertes Wasser als Prüf-flüssigkeit zum Einsatz.

In DAfStb-Heft 560 [Sie05] und [Gus09] wird eine vergleichende Bewertung der wesentlichen Prüfverfahren vorgenommen. Dabei wird dargelegt, dass nur in dem sog. CF- bzw. CIF-Test sowie dem CDF-Prüfverfahren der bei der Frostbeanspruchung wirksame einachsige Wärme- und Feuchtetransport entsprechend den Praxisbedingungen korrekt abgebildet wird. So wird von RILEM TC 176-IDC [N6] für den Fall der reinen Frost-Tauwechselbeanspruchung der CIF-Test empfohlen, der beispielsweise auch in die ZTV-W bzw. das BAW-Merkblatt "Frostprüfung von Beton" [N7] Eingang gefunden hat. Für die Frost-Tauwechselbeanspruchung mit Tausalzen schlägt RILEM TC 117-FDC das CDF-Verfahren [N8] vor, das ebenso in der ZTV-ING 3-1 [N9] verankert ist.

Sowohl der CIF-Test als auch der CDF-Test ermöglichen eine realistische Abbildung der durch das Mikroislinsenmodell beschriebenen Prozesse. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit die Frostbeanspruchung in Anlehnung an das CIF-Verfahren simuliert und deshalb nachfolgend erläutert.

In Abbildung 2.12 ist der schematische Ablauf der Untersuchungen im Rahmen des CIF-Tests dargestellt. Durch das seitliche Abdichten der Proben mit Epoxidharz oder Aluminium-Butylkautschuk und durch die dünne Luftschicht zwischen Probe und Prüfbehälter wird in dem Verfahren ein eindimensionaler Wärme- sowie Feuchtetransport über die beanspruchte Prüffläche sichergestellt. Der Verlauf der eindringenden Frost- bzw. Schmelzfront mit dem abgebildeten Prüfaufbau wurde in [Kas05] nachgewiesen. Um eine Vorsättigung durch kapillares Saugen zu erreichen, werden die Probekörper mit den Abmessungen 110 mm x 150 mm x 70 mm (BAW: 150 mm x 150 mm x 70 mm) vor der Befrostung sieben Tage zunächst kapillar gesättigt. Anschließend werden sie der zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung ausgesetzt. Hierbei lagern die Testkörper weiterhin 5 mm im Wasserbad, so dass für die Pumpwirkung des Betons immer Wasser zur Verfügung steht und die Mikroislinsenpumpe aktiviert wird.

Die Erfassung der Schädigung erfolgt sowohl im CIF- als auch im CDF-Prüfverfahren zerstörungsfrei. Die äußere Schädigung wird durch Wägung der abgewitterten Menge während der Prüfung ermittelt. Zur Bestimmung der inneren Schädigung wird der dynamische Elastizitätsmodul mittels Ultraschall-Laufzeitmessungen bestimmt. Nach RILEM TC 176-IDC [N6] gilt der Beton als geschädigt, sobald der dynamische Elastizitätsmodul um 20 % abfällt. Nach dem BAW-Merkblatt ist der Beton als frostbeständig einzustufen, wenn nach 28 Frost-Tauwechseln der relative dynamische Elastizitätsmodul einen Wert von 75 % nicht unterschreitet.

Das BAW-Merkblatt ist im Wesentlichen deckungsgleich mit der RILEM-Empfehlung und enthält in wenigen Punkten Anpassungen an die Anforderungen im Wasserbau, wie

z. B. bei der Probenherstellung oder der Probengeometrie. Darüber hinaus wurde, wie oben erwähnt, das Abnahmekriterium für die innere Schädigung verschärft.

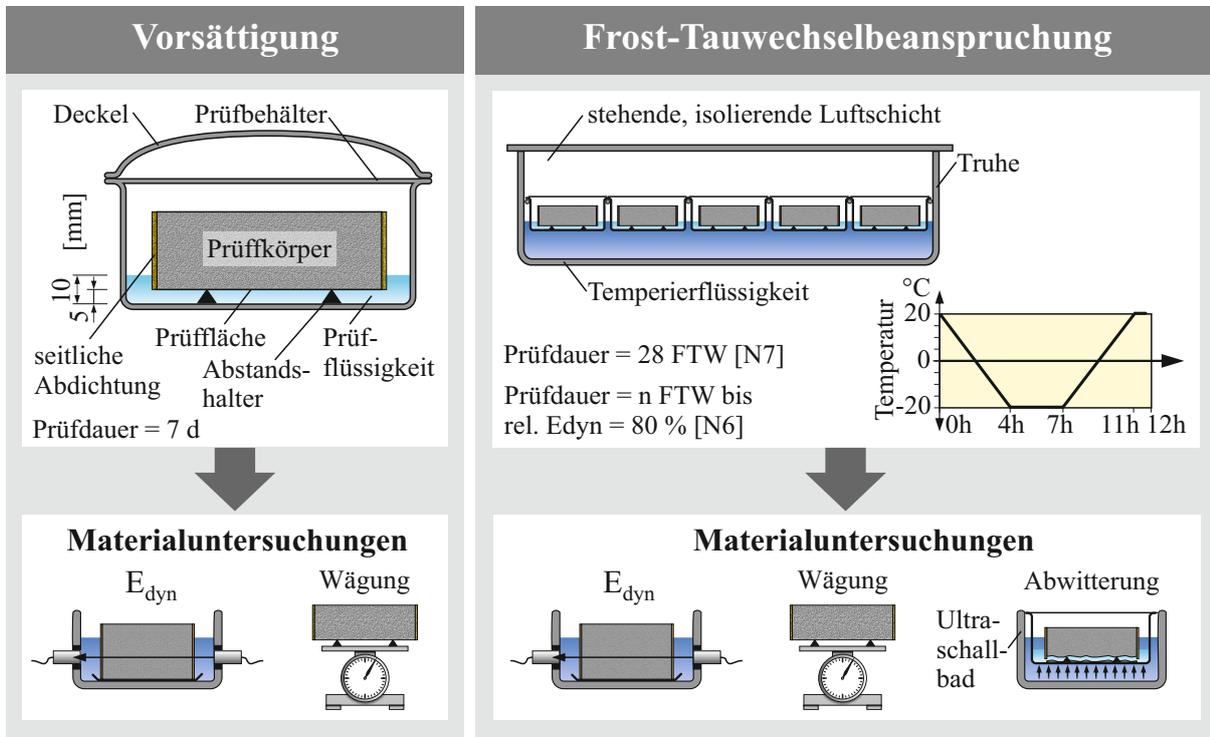


Abbildung 2.12: CIF-Frostprüfung

2.8 Ingenieurmodelle zur Vorhersage des Frostschädigungsverhaltens

Obwohl die maßgebenden Prozesse der Frostschädigung an Beton verstanden sind, ist eine Vorhersage des Sättigungs- bzw. Schädigungsverhaltens von Betons bei einer gegebenen Frost-Tauwechselbeanspruchung bislang nur sehr eingeschränkt möglich. Dies ist im Wesentlichen auf das breite Spektrum an möglichen Frosttemperaturen, Temperaturgradienten und Feuchteangebotsszenarien zurückzuführen, das mit einer sehr großen Anzahl an unterschiedlichen Porengrößen interagiert. Die Herleitung eines quantitativen physikalischen Modells auf Makrostrukturebene scheitert an der Tatsache, dass das Frostsaugen, welches der maßgebende Mechanismus bei der Frostbeanspruchung ist, nicht durch klassische Transportgesetze für kapillares Saugen, Diffusion oder Permeation beschrieben werden kann [Kru08].

Zentraler Bestandteil einer ingenieurmäßigen Dauerhaftigkeitsbemessung sind mathematische Rechenmodelle, mit denen die fortschreitende Schädigung, wie beispielsweise

die Abwitterung, in Abhängigkeit von der Zeit sowie von Material- und Beanspruchungsparametern beschrieben werden kann. Im Folgenden werden die derzeit wesentlichen Vorhersagemodelle zur Beschreibung der zeitlichen Schädigungsentwicklung von Beton infolge des Frostangriffs vorgestellt und eingehend beleuchtet.

2.8.1 Sättigungsmodell nach Fagerlund

Fagerlund erarbeitete bereits in den 70er Jahren erste Ansätze zur Prognose der Lebensdauer bzw. des Frostwiderstands von frostbeanspruchten Betonstrukturen [Fag74; Fag75; Fag76; Fag78; Fag95; Fag93; Fag02]. Dabei führte er, wie zuvor bereits erwähnt, den Kennwert der kritischen Sättigung ein, mit dem der Widerstand des Materials gegenüber einem Frostangriff indirekt beschrieben werden kann. Diesen Wert stellt er dem tatsächlichen und von der Zeit abhängigen Sättigungsgrad gegenüber, der die Einwirkungsseite in Abhängigkeit der Materialeigenschaften abbilden soll.

Fagerlund zeigte, dass nach Erreichen der kritischen Sättigung bereits ein einzelner Gefriervorgang ausreicht, um den Beton zu schädigen (s. Kapitel 2.5.2.4). Sind folglich der zeitliche Verlauf der Sättigung bzw. des Sättigungsgrads $S(t)$ und der kritische Sättigungsgrad S_{krit} bekannt, lässt sich mit diesem Ansatz der Zeitpunkt des Schädigungseintritts berechnen (s. Gleichung 2.8). Somit bildet Fagerlund indirekt die innere Schädigung infolge des Frostangriffs ab und die Modellierung bleibt eng an die im Material ablaufenden physikalischen Prozesse angelehnt.

Bei der Beschreibung der zeitabhängigen Wasseraufnahme bzw. Wassersättigung während der Einleitungsphase unterscheidet Fagerlund zwei Vorgänge (s. Gleichung 2.8). Der erste Sättigungsvorgang ist durch eine schnell ablaufende kapillare Wasseraufnahme geprägt. Dabei werden jedoch nicht alle Poren vollständig mit Wasser gefüllt. So kann nach dem kapillaren Saugen weiterhin Wasser von der Probe adsorbiert werden. Als Grund hierfür wird zum einen die fortschreitende Hydratation, die im Laufe der Zeit weitere Porenräume generiert, genannt. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die verbleibende eingeschlossene Luft im Porenwasser durch langsam ablaufende Diffusionsvorgänge gelöst wird [Fag06; Fag04]. Vor diesem Hintergrund modellierte Fagerlund den tatsächlichen Verlauf des Sättigungsgrads S in Abhängigkeit der Zeit t aus der Summe der schnellen kapillaren Wasseraufnahme S_b und dem langsameren Diffusionsprozess (s. zweiten Term in Gleichung 2.8). Die Parameter a und a_d stellen Materialkoeffizienten dar [Fag06; Fag04; Fag95; Fag97]. Der Koeffizient a berücksichtigt die Diffusivität der gelösten Luft durch die gesättigte Matrix, Koeffizient a_d die Luftporenverteilung.

$$S(t) = S_b + a \cdot t^{a_d} \leq S_{\text{krit}} \quad (2.8)$$

Die Parameter von $S(t)$ aus Gleichung 2.8 können nach Fagerlund experimentell im Rahmen von Wasseraufnahmeversuchen bestimmt werden. Die experimentelle Ermittlung

der kritischen Sättigung erfolgt, wie bereits erläutert, mittels Messungen des relativen dynamischen Elastizitätsmoduls. Ein Bemessungsbeispiel für die Vorhersage der beginnenden Frostschädigung unter Anwendung des Modells ist in Abbildung 2.13 gegeben.

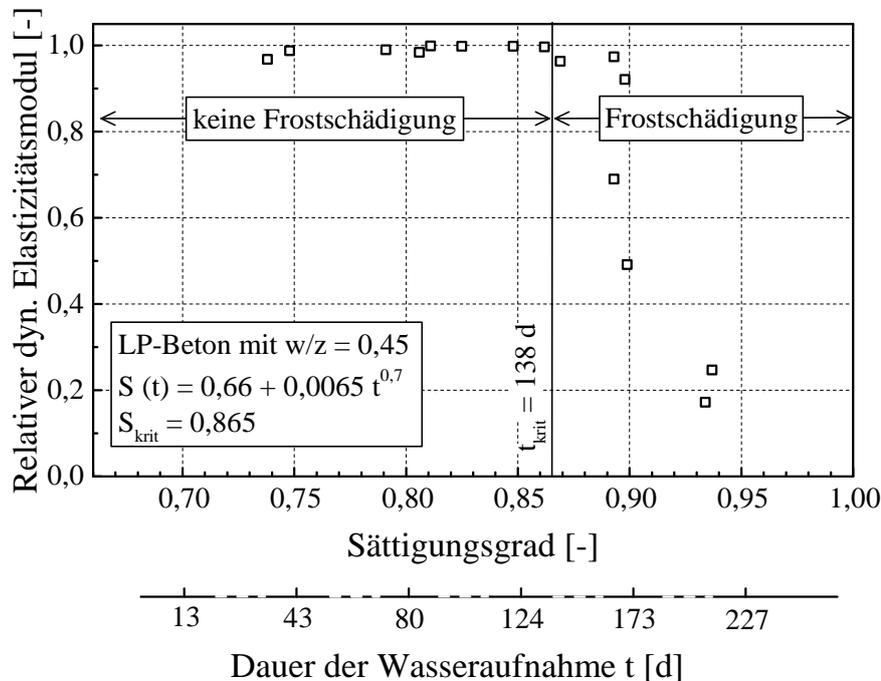


Abbildung 2.13: Relativer dynamischer Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad bzw. der Dauer der Wasseraufnahme [Fag06], modifiziert

Dargestellt ist der relative dynamische Elastizitätsmodul in Abhängigkeit des Sättigungsgrads und der Dauer der Wasseraufnahme. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Wasseraufnahme nicht infolge einer zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung stattfand, sondern infolge einer kapillaren Wasseraufnahme. Hierbei wurde die Wasseraufnahme in bestimmten Zeitabständen unterbrochen, um die Proben versiegelt dem Frostangriff auszusetzen und anschließend den dynamischen Elastizitätsmodul zu bestimmen. Aus Abbildung 2.13 kann für den gegebenen Luftporenbeton mit einem w/z-Wert von 0,45 ein kritischer Sättigungsgrad mit $S_{krit} = 0,865$ identifiziert werden. Die Wasseraufnahme ist nach 138 Tagen soweit vorangeschritten, dass eine anschließende Befrostung zur einsetzenden Schädigung führt.

Eine theoretische Herleitung des kritischen Sättigungsgrads $S_{krit,th}$ und des tatsächlichen zeitabhängigen Sättigungsgrads $S_{th}(t)$ wird in [Fag78; Sen83] vorgestellt. Der kritische Sättigungsgrad wird mittels theoretischer Methoden in Abhängigkeit der Gesamtporosität ϵ und dem kritischen Luftporensystem, ausgedrückt durch die spezifische Luftporenoberfläche a_{spez} und dem kritischen Abstandsfaktor L_{cr} , formuliert (s. Gleichung 2.9).

$$S_{\text{krit,th}} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\varepsilon - \frac{2,744}{1 + \frac{a_{\text{spez}} \cdot L_{\text{cr}}}{3}} \right) \quad (2.9)$$

Für die theoretische Beschreibung des zeitabhängigen Sättigungsgrads $S_{\text{th}}(t)$ wird die Permeabilität des Materials gegenüber Wasser und die Diffusion von Luft berücksichtigt. Beides ist maßgeblich von der Gesamtporosität ε [-] und der Gesamtporosität ε_0 [-] abzüglich des Luftporengehalts a_0 [-], dem w/z-Wert sowie dem Porenvolumen V_p [m³] abhängig. Ferner spielt auch der Zementgehalt ζ [kg/m³] und der Hydratationsgrad β [-] eine Rolle. Die Konstante k_z [-] berücksichtigt die verwendete Zementart und beträgt im Falle eines Portlandzements 0,065.

$$S_{\text{th}}(t) = \frac{1}{\varepsilon} (\varepsilon_0 - k_z \cdot (w/z)^2 \cdot V_p \cdot \log t) \quad (2.10)$$

mit:

$$V_p = \frac{\zeta}{1000} (w/z + 0,32) + a_0 \quad (2.11)$$

$$\varepsilon = \frac{\zeta}{1000} (w/z - 0,19 \beta) + a_0 \quad (2.12)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{\zeta}{1000} (w/z - 0,19 \beta) \quad (2.13)$$

Die Intensität der Schädigung wird über den Abfall des relativen dynamischen Elastizitätsmoduls bestimmt. Im Hinblick auf die Schädigungsbeschreibung führt Fagerlund den Schädigungsgrad F ein. Dieser kann mit Hilfe des sogenannten Ermüdungsfaktors K_N , der von der Anzahl der Frost-Tauwechsel N abhängt, bestimmt werden (Gleichung 2.14 und Gleichung 2.15) [Fag95; Fag02; Fag97]. Die empirische Konstante A ist nach Fagerlund die sog. "Ermüdungsgrenze", die die Schädigung nach einer unendlichen Anzahl an Frost-Tauwechseln wiedergibt. Der Wert für A wird zwischen 1 und 10 angegeben.

$$F = K_N \cdot (S - S_{\text{krit}}) \quad \text{für} \quad S > S_{\text{krit}} \quad (2.14)$$

$$\text{mit :} \quad K_N = \frac{A \cdot N}{4 + N} \quad (2.15)$$

Für einen typischen Beton berechnet Fagerlund nach 1000 Frost-Tauwechseln einen Abfall des dynamischen Elastizitätsmoduls um 40 %, also eine maximal mögliche Schädigung von 40 % [Fag97].

Das Modell von Fagerlund bildet den physikalischen Vorgang des Wassersättigungsprozesses von Beton ab. Allerdings wird hierbei hauptsächlich die kapillare Wasseraufnahme berücksichtigt, die lediglich von den Eigenschaften des Materials abhängt. Die mit jedem Frost-Tauwechsel zunehmende Wassersättigung bleibt dabei unberücksichtigt. In das Modell gehen weder die Häufigkeit noch die Intensität der Frost-Tauwechselbeanspruchung und somit auch nicht der gesamte Mechanismus der Mikroislinsenpumpe ein, was nach Setzer für das Erreichen einer kritischen Sättigung, die zum Schaden führt, maßgebend ist [Set01b; Set99]. Allerdings ist es Fagerlund gelungen, auf physikalisch begründetem Weg, einen Grenzzustand S_{krit} einzuführen, der die Abschätzung des Zeitpunktes der einsetzenden Schädigungsphase erlaubt.

2.8.2 Zeitabhängiges Schädigungsmodell nach Sarja und Vesikari

Bei dem Schädigungs-Zeit-Gesetz von Sarja und Vesikari [Sar+04] handelt es sich um einen Produktansatz, der eine auf empirischen Daten basierte Bestimmung der Abwitterungstiefe s [mm] an der Betonoberfläche nach einer Zeit t [Jahre] (s. Gleichung 2.16) ermöglicht [Ves94]. Diese ist vom Koeffizienten zur Berücksichtigung der Umweltbedingungen c_{env} [-], dem Koeffizient zur Berücksichtigung der Nachbehandlung c_{cur} [-], dem Koeffizient zur Berücksichtigung des Alters c_{age} [-] sowie dem Luftporengehalt a_0 [%] und der mittleren Würfeldruckfestigkeit f_{cm} des Betons nach 28 Tagen [N/mm^2] abhängig.

$$s(t) = c_{\text{env}} \cdot c_{\text{cur}} \cdot c_{\text{age}} \cdot a_0^{-0,7} f_{\text{cm}}^{1,4} \cdot t \quad (2.16)$$

Der Koeffizient zur Berücksichtigung der Nachbehandlung c_{cur} lässt sich in Abhängigkeit der Nachbehandlungsdauer d [Tage] mit Gleichung 2.17 berechnen.

$$c_{\text{cur}} = \frac{1}{0,85 + 0,17 \cdot \log(d)} \quad (2.17)$$

Der Koeffizient zur Berücksichtigung des Betonreifegrads und der verwendeten Zusatzstoffe c_{age} kann mit dem Verhältnis von Silikastaub zum Bindemittel (p_{sf} [%]), dem Verhältnis von Hochofenschlacke zum Bindemittel (p_{sl} [%]) sowie dem Verhältnis von Flugasche zum Bindemittel (p_{fl} [%]) nach Gleichung 2.18 bestimmt werden:

$$c_{\text{age}} = \frac{1}{1 - 0,045p_{\text{sf}} - 0,008p_{\text{sl}} - 0,001p_{\text{fl}}} \quad (2.18)$$

Der Koeffizient zur Berücksichtigung der Umweltbedingungen c_{env} ist in Tabelle 2.3 angegeben.

Tabelle 2.3: Umweltklassen zur Einschätzung des Umweltkoeffizienten c_{env}

| Klasse | Umweltbedingungen | Koeffizient c_{env} |
|--------|--|-----------------------|
| 1 | Sehr streng Frost, Schnee, Eis, viele FTW Salzwasser oder Tausalze Schwankungen der Temperatur und Feuchte Breitengrad: $60^\circ \pm 5^\circ$ | 80 - 160 |
| 2 | Streng Frost, Schnee, Eis, viele FTW ständiger Wasserkontakt keine Tausalze Schwankungen der Temperatur und Feuchte Breitengrad: $60^\circ \pm 10^\circ$ | 40 - 80 |
| 3 | Gemäßigt normale Umgebungsbedingungen FTW-Einwirkung Breitengrad: $60^\circ \pm 10^\circ$ | 20 - 40 |
| 4 | Günstig keine FTW-Einwirkung | < 20 |

Gleichung 2.16 zeigt deutlich, dass in diesem Modell sowohl die Intensität und die Häufigkeit der Frostbeanspruchung als auch die betontechnologischen Eigenschaften berücksichtigt werden. Die klimatischen Bedingungen werden durch den Umweltkoeffizienten c_{env} abgebildet, welcher in vier Klassen eingeteilt ist (s. Tabelle 2.3). Bei der Berücksichtigung der Umweltbedingungen wird zwischen einer reinen und einer mit Tausalzen kombinierten Frost-Tauwechselbeanspruchung unterschieden. Darüber hinaus besteht hierbei die Möglichkeit, den Einfluss der Frostbeanspruchung in ihrer Intensität und Häufigkeit zu steuern. Allerdings ist eine große Spannweite des Umgebungskoeffizienten gegeben. Neben der charakteristischen Druckfestigkeit und dem Luftporengehalt kann durch den Koeffizienten c_{age} – in Form des wirksamen Alters – die Zugabe von puzzolanen Zusatzstoffen im Modell berücksichtigt werden. Schließlich wird auch die Güte bzw. Qualität der Nachbehandlung im Modell erfasst.

Den maßgebenden Einfluss auf die Frostabwitterung in diesem Modell haben die Umgebungsbedingungen. Insbesondere bei Anwesenheit von Tausalzen kann die Abwitterung um ein Vielfaches ansteigen. Weiterhin zeigt der Exponent der Druckfestigkeit in Gleichung 2.16, dass eine zunehmende Betonfestigkeit, eine überproportionale Verringerung des Frostabtrags zur Folge hat.

2.8.3 Zeitabhängiges Schädigungsmodell nach Lowke und Brandes

Das Modell von Lowke und Brandes [Low+08] beruht auf der Übertragung von standardisierten Frost-Tauwechselln (z. B. CIF-Test) mit variierenden klimatischen Randbedingungen auf die reale in der Praxis vorzutreffende Frostbeanspruchung. Neben der Beschreibung der Einleitungsphasendauer (Gleichung 2.19), in der noch keine Schädigung stattfindet, formulieren Lowke und Brandes mit Hilfe des Produktansatzes die jährliche Abwitterung während des kombinierten Frost-Taumittelangriffs (s. Gleichung 2.20).

Die Berechnung der Anzahl an Frost-Tauwechselln zum Erreichen der einsetzenden Schädigung N_{ini} erfolgt multiplikativ mittels des Faktors zur Berücksichtigung der Ausgangsfeuchte f_{φ} [-], des Faktors zur Berücksichtigung der Minimaltemperatur im Frost-Tauwechsel f_{Tmin} [-] sowie des Faktors zur Berücksichtigung der Betonzusammensetzung f_{con} [-]. In Gleichung 2.19 beschreibt die Konstante k_s die nach dem Prüfverfahren maximal zulässige Abwitterung bezogen auf die Rohdichte des Betons.

$$N_{ini} = k_s \cdot f_{\varphi} \cdot f_{Tmin} \cdot f_{con} \quad (2.19)$$

Die in der Schädigungsphase auftretende Abwitterung wird in Abhängigkeit der Beanspruchung (Minimaltemperatur, Salzkonzentration) sowie des Materialwiderstandes (Betonzusammensetzung, Karbonatisierungsfortschritt, Bindemittel) berechnet. Die Abwitterungstiefe s pro Frost-Tauwechsel [m/FTW] ist in Abhängigkeit des Faktors zur Berücksichtigung der Minimaltemperatur im Frost-Tauwechsel f_{Tmin} [-], des Faktors zur Berücksichtigung der Salzkonzentration f_s [-], des Faktors zur Berücksichtigung des w/z-Wertes f_{wz} [-], des Faktors zur Berücksichtigung des Bindemittels f_{bin} [-], des Faktors zur Berücksichtigung des Luftporengehalts f_{a_0} [-] sowie des Faktors zur Berücksichtigung der karbonatisierten Betonrandzone f_{carb} [-] gegeben. Die Konstante k_s ist, wie bereits erwähnt, stellvertretend für die maximal zulässige Abwitterung bezogen auf die Betondichte anzusehen.

$$s = k_s \cdot f_s \cdot f_{Tmin} \cdot f_{wz} \cdot f_{bin} \cdot f_{a_0} \cdot f_{carb} \quad (2.20)$$

Die Datenbasis zur Bestimmung der in Gleichung 2.19 und Gleichung 2.20 gegebenen Faktoren fehlt allerdings vollständig. Wird diese geschaffen, so kann der Zeitpunkt der einsetzenden Schädigung und die Schädigungsintensität in Form einer Abwitterungstiefe bestimmt werden. In der derzeit vorliegenden Version – d. h. ohne Quantifizierung der Einflussparameter – ist das Modell vorläufig nicht anwendbar.

2.8.4 Bewertung der bestehenden Prognosemodelle

Bislang fehlt in der Literatur eine Vergleichsanalyse zur Güte der oben vorgestellten Schädigungs-Zeit-Modelle. Ein Grund hierfür ist, dass in den Ansätzen unterschiedliche Phasen der Auswirkungen der Frostbeanspruchung auf Beton betrachtet werden. Während Fagerlund mit seinem Sättigungsmodell die Einleitungsphase beschreibt und dabei sich auf die dominierende innere Schädigung der reinen Frost-Tauwechselbeanspruchung fokussiert, modellieren Sarja und Vesikari sowie Lowke und Brandes die zeitabhängige Schädigung. Hierbei wird die äußere Schädigung, nämlich die Abwitterung, betrachtet, die sich hauptsächlich bei der kombinierten Frost-Tausalzwechselbeanspruchung durchsetzt.

Das Modell von Fagerlund ist ein Labormodell und für die praktische Anwendung bisher ungeeignet, da es die zu erwartende Betonschädigung am Bauwerk deutlich überschätzt. Darüber hinaus wird die während der Frostbeanspruchung wirkende Mikroislinsenpumpe nicht berücksichtigt. Dennoch liefern die Untersuchungen von Fagerlund bedeutende Bausteine zur Lebensdauerprognose von Beton unter Frostbeanspruchung. Durch die Modellierung des Sättigungsprozesses und die Einführung eines kritischen Grenzzustandes bleibt Fagerlund eng an die physikalisch ablaufenden Prozesse angelehnt. So ist dieses Modell aufgrund des physikalisch sinnvollen Ansatzes bei der Dauerhaftigkeitsbemessung im *fib* Model Code for Service Life Design [N1] verankert. Für die Quantifizierung der Mikroislinsenpumpe bzw. die Modellierung des Frostsaugens während der reinen Frostbeanspruchung ist Fagerlunds Ansatz als wegweisend anzusehen.

2.9 Schlussfolgerungen für die eigene Arbeit

Die bei einem Frostangriff im Beton wirkenden Mechanismen werden seit vielen Jahrzehnten intensiv erforscht. Die bislang umfassendste Darstellung bzw. physikalisch schlüssigste der während der Frost-Tauwechselbeanspruchung ablaufenden Vorgänge lieferte dabei Setzer mit dem von ihm entwickelten Mikroislinsenmodell. Dieses beschreibt, wie mit jedem Frost-Tauwechsel Wasser aus äußeren Quellen vom Porengefüge des Betons aufgenommen wird, so dass die Wassersättigung des Betons sukzessive ansteigt. Diese sog. Mikroislinsenpumpe bewirkt, dass die aufgenommene Wassermenge, die durch die Kapillarität aufnehmbare Menge an Wasser bei Weitem überschreiten kann und so zu einem kritischen Wasserfüllgrad der Poren führt. Wird dieser überschritten, so bauen sich aufgrund der Volumenvergrößerung des gefrierenden Wassers kritische Spannungen im Betongefüge auf, die eine Schädigung des Werkstoffs bewirken. Im Letzteren finden sich die Überlegungen bzw. Modellvorstellungen von Fagerlund wieder.

Für die quantifizierte Vorhersage der eintretenden Frostschädigung am Beton ist eine mathematische Beschreibung des zeitabhängigen Schädigungsfortschritts notwendig. Hierzu existieren bisher nur wenige Modellansätze. Dies liegt an der Komplexität der Schädigungsmechanismen in dem höchst komplexen Baustoff Beton, so dass beispielsweise die Wasseraufnahme während der Befrostung nicht durch klassische Feuchte-transportmodelle beschrieben werden kann.

Fagerlund greift das Problem der kritischen Wassersättigung im Beton auf und liefert ein physikalisch begründetes Modell zur Vorhersage des Schädigungsbeginns. Aus der Gegenüberstellung des zeitlich veränderlichen und eines kritischen Sättigungsgrads kann der Zeitpunkt, ab dem die Schädigung einsetzt, berechnet werden. Allerdings bleibt in Fagerlunds Modell der gesamte und letztlich ausschlaggebende Mechanismus der Mikroislinsenpumpe unberücksichtigt. Dennoch beinhaltet der Modellansatz die zutreffendste Grundidee für die Ableitung eines Prognosemodells.

Um ein physikalisches Berechnungsmodell für die Vorhersage der Wasseraufnahme während der Befrostung bereitstellen zu können, müssen zunächst die Auswirkungen der vielen Einflussparameter zuverlässig quantifiziert werden. In diesem Zusammenhang ist die Untersuchung der Feuchteverteilung infolge des frostinduzierten Pumpeffekts unerlässlich. Es gilt zu klären, in welchem Ausmaß die maßgebenden Faktoren aus Material und Umwelt die Intensität der Mikroislinsenpumpe quantitativ beeinflussen. Erst auf der Grundlage dieser gewonnenen Erkenntnisse kann das zeitabhängige Feuchteaufnahmeverhalten von Beton bei zyklischer Frostbeanspruchung zielsicher formuliert werden. Auf dieser Arbeitshypothese baut die vorliegende Dissertation auf. Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen und erzielten Ergebnisse helfen dabei, die genannten Lücken zu schließen. Aufbauend auf den experimentellen Untersuchungen wird ein Modellansatz vorgeschlagen, der die zeit- und ortsabhängige Vorhersage der Wasseraufnahme während des Frostangriffs ermöglicht. Sie bildet den Ausgangspunkt für die Ableitung eines physikalisch basierten und zuverlässigen Prognosemodells für die Frostschädigung.

Kapitel 3

Experimentelle Untersuchungen

Das Hauptaugenmerk der experimentellen Untersuchungen lag auf der zerstörungsfreien und orts aufgelösten Analyse und Quantifizierung des Wasseraufnahmeverhaltens von Zementstein während einer zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung. Als wichtigstes Messinstrument wurde die Methode der bildgebenden kernmagnetischen Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) herangezogen. Es sollte der Zeitpunkt der eintretenden Frostschädigung in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad der Poren mit Wasser erkundet werden. Die Experimente bildeten die Grundlage zur Formulierung eines Wassertransportgesetzes unter Einwirkung der Frost-Tauwechselbeanspruchung für zementgebundene Werkstoffe. Das vorliegende Kapitel gibt einen Überblick über das Versuchsprogramm, präsentiert die untersuchten Materialien sowie die angewendeten Messmethoden. In dem Zusammenhang werden insbesondere die Grundlagen der NMR-Messmethode erläutert und die Messeinrichtung vorgestellt.

3.1 Überblick über das Untersuchungsprogramm

Wesentliche Teile der experimentellen Untersuchungen wurden im Zuge des DFG Projekts „Quantifizierung und Modellierung des Sättigungsverhaltens von Zementstein bei Frostbeanspruchung mittels angepasster NMR-Bildgebung“ erarbeitet [Dju+12; Dju+15; Dju+16a; Dju+16b]. Eine Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen wird in Abbildung 3.1 gegeben.

Um Feuchteprofile im Zementstein erfassen zu können, mussten zunächst NMR-spezifische Entwicklungsarbeiten erbracht werden, die in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner, Herrn PD Dr. Hardy, erfolgten. Zu diesen Arbeiten gehörten zum einen der Aufbau des NMR-Versuchsstands und die Ausarbeitung entsprechender Messsequenzen und Datenanalysemethoden.

In einem nächsten Schritt war es erforderlich, eine Methode zu entwickeln, mit welcher die NMR-Messdaten in Wassersättigungsgrade umgerechnet werden können. Hierzu wurde an Zementsteinen mit verschiedenen w/z -Werten der funktionale Zusammenhang zwischen dem Wassersättigungsgrad und den NMR-Messdaten untersucht.

Zentraler Arbeitsschwerpunkt der experimentellen Untersuchungen war die Quantifizierung der Wassertransportprozesse, die während einer zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung im Zementstein ablaufen. Diese Untersuchungen gliedern sich in zwei Bereiche. Zum einen erfolgte die Simulation der Frostbeanspruchung ex situ in der klassischen CIF-Truhe und zum anderen in situ im NMR-Gerät. Der Schwerpunkt lag jedoch bei den ex situ Untersuchungen, bei denen neben dem Wasseraufnahmevermögen auch das Schädigungsverhalten analysiert werden konnte. Dazu wurde eine umfangreiche Parameterstudie zum Einfluss des Wasserzementwertes sowie der Temperatur bzw. Minimaltemperatur der Frost-Tauwechsel durchgeführt (s. Tabelle 3.1). Darüber hinaus wurde auch der Einfluss der Probenlänge sowie der von künstlich eingebrachten Luftporen auf das Wasseraufnahmeverhalten untersucht. In regelmäßigen Abständen wurde die Änderung des Wassergehalts sowohl gravimetrisch als auch orts aufgelöst mittels der entwickelten NMR-Apparatur gemessen. Gleichzeitig konnte im Rahmen der ex situ Untersuchungen das Schädigungsverhalten während der Beanspruchung sowohl zerstörungsfrei als auch zerstörend untersucht werden.

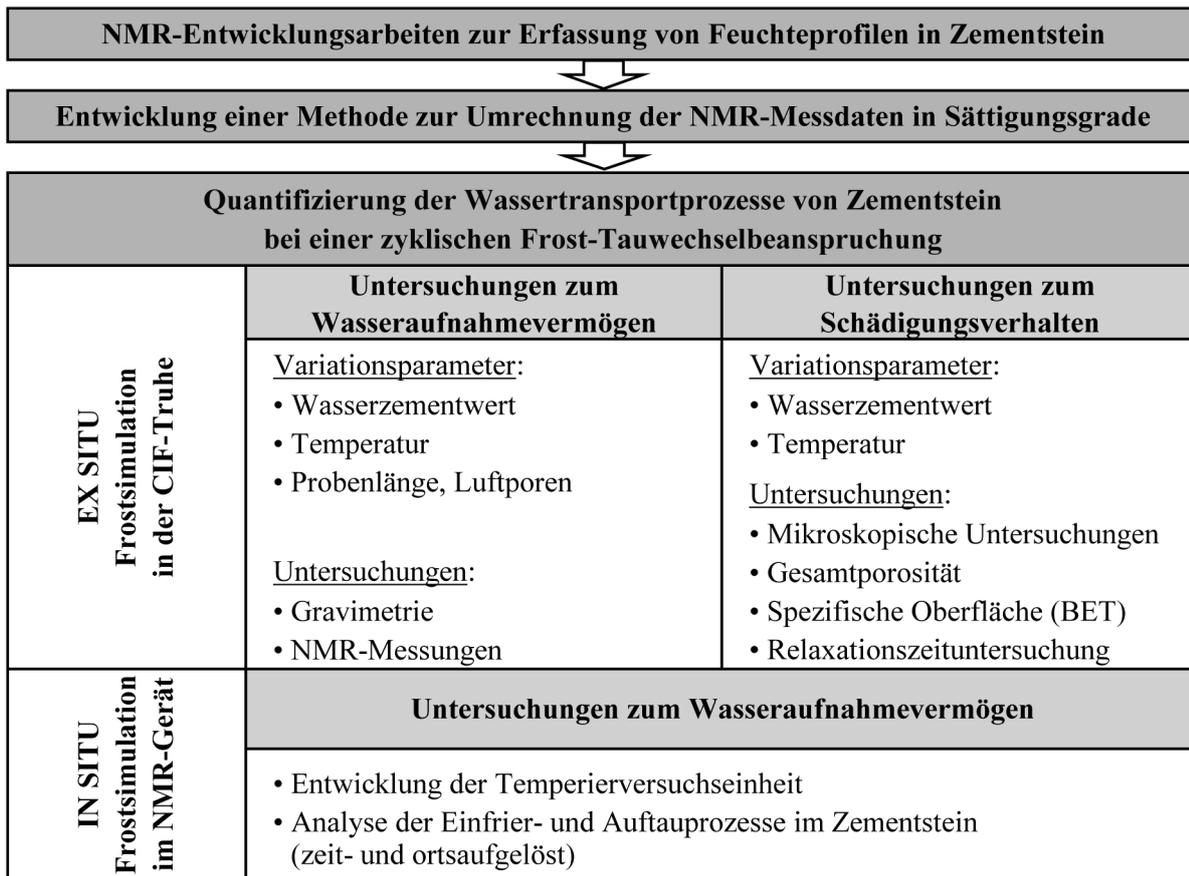


Abbildung 3.1: Übersicht über die experimentellen Untersuchungen

Mikrostrukturelle Untersuchungen dienen zur Analyse der einsetzenden Schädigung während der Befrostung. Zur Erfassung der Rissentwicklung an der Prüffläche wurden mikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Zur Identifizierung von Veränderungen des Porenraumes wurde die Gesamtporosität sowie die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode herangezogen. Die Analyse der in der NMR-Messung ermittelten Relaxationszeiten diente ebenso zur Ermittlung von Veränderungen im Porensystem von Zementstein während der Befrostung.

Tabelle 3.1: Überblick über die im Rahmen der ex situ Versuche variierten Material- und Umweltparameter (Minimaltemperatur T_{\min}) im Frost-Tauwechsel

| T_{\min} | | -20 °C | -10 °C | -7 °C | -5 °C |
|-------------|------|--------|--------|-------|-------|
| Material | | | | | |
| Zementstein | | | | | |
| ohne LP | 0,35 | - | x | - | - |
| | 0,40 | x | x | x | x |
| | 0,50 | - | x | - | - |
| mit LP | 0,40 | - | x | - | - |
| Mörtel | | | | | |
| ohne LP | 0,50 | - | x | - | - |

Im Rahmen der in situ Experimente fanden weitere Untersuchungen zum Wasseraufnahmevermögen statt. Hierzu wurde zunächst eine spezielle NMR-Versuchseinrichtung entwickelt, in der die zyklische Frost-Tauwechselbeanspruchung nachgestellt werden konnte. Somit waren kontinuierliche Messung der Feuchtegehaltsänderung sowie die Analyse der Einfrier- und Auftauprozesse möglich.

3.2 Verwendete Materialien

Hinsichtlich der Analyse zur Abhängigkeit des NMR-Messsignals von den Sättigungsgraden wurden Probekörper aus Zementstein mit w/z-Werten von 0,40, 0,50, 0,60 und 0,70 hergestellt. Für die Untersuchungen des Feuchtetransports dienten Probekörper aus Zementstein mit w/z-Werten von 0,35, 0,40 und 0,50 sowie Mörtelprobekörper mit einem w/z-Wert von 0,50. Die Zementsteine wurden aus einer reinen Wasser-Zement-Mischung aufbereitet. Die Fertigung des Mörtel mit CEN-Normsand erfolgte nach DIN EN 196-1 [N10]. Als Zement wurde ein weißer, eisenarmer Portlandzement CEM I 42,5 R der Firma Dyckerhoff verwendet. Die physikalischen, mineralogischen sowie chemischen

Kennwerte des benutzten Zementes sowie die dabei eingesetzten Untersuchungsmethoden sind Tabelle 7.1 im Anhang zu entnehmen. Als Zugabewasser kam Karlsruher Leitungswasser zum Einsatz. Der Einfluss von Luftporenbildner wurde bei Zementsteinen mit einem w/z-Wert von 0,40 untersucht. Verwendet wurde der Luftporenbildner SIKA LPS A-94 von der Firma Sika mit einer Dosiermenge von 1,6 M.-% des Zementgehalts.

3.3 Herstellung, Lagerung und Behandlung der Proben

Das Anmischen der Zementleime und Mörtel erfolgte in einem Hobart Mischer gemäß DIN EN 196-1 [N10] mit einem Fassungsvermögen von 2,5 l. Das dabei angewendete Mischregime ist in Tabelle 3.2 angegeben. Um den am Mischtrog anhaftenden Zementleim zu lösen und dem Mischgut zurückzuführen, wurde der Mischvorgang nach einer Mischzeit von 60 s sowie nach 120 s für jeweils 90 s bzw. 60 s unterbrochen. Die Abfolge des Mischens für den Mörtel erfolgte ebenso nach DIN EN 196-1 [N10].

Anschließend wurde das Mischgut schichtweise in Weithalsdosen mit verschließbarem Deckel und einem Fassungsvermögen von 120 ml bzw. 500 ml gefüllt. Die Dosen mit einer Zementleimmischung mit w/z = 0,35, w/z = 0,40 und w/z = 0,50 wurden auf einem Rütteltisch für 60 s verdichtet. Proben mit w/z = 0,60 und w/z = 0,70 wurden in einem Vakuumschrank für 60 s einem Unterdruck von 0,5 bar ausgesetzt, um ein indirektes Verdichten ohne Entmischung des frischen Leims zu bewirken. Alle Proben wurden nach der Verdichtung luftdicht verschlossen. Um möglichst homogene Probekörper zu erhalten und die Einflüsse aus einer möglichen Entmischung durch Sedimentieren während der Erhärtungsphase zu minimieren, wurden die verschlossenen Proben im Anschluss an die Herstellung 24 h senkrecht zu ihrer Längsachse rotiert und danach luftdicht, möglichst ohne Feuchteausaustausch, bei 20 °C gelagert.

Tabelle 3.2: Mischregime der untersuchten Zementsteine

| Vorgang | Mischintensität | Dauer |
|--|-----------------|-------|
| Anmischen von Wasser und Zement | Stufe I | 60 s |
| Ruhephase (Entfernen von anhaftendem Zementleim) | | 90 s |
| Fortsetzen des Mischens | Stufe II | 60 s |
| Ruhephase (Entfernen von anhaftendem Zementleim) | | 60 s |
| Fortsetzen des Mischens | Stufe II | 120 s |

Im Alter von ca. 2 Monaten wurden jeweils aus der Mitte der Proben Bohrkerne mit einem Durchmesser von 1 cm mittels einer Nassbohrung gewonnen und diese auf eine Länge von 2 cm gesägt. Zur Untersuchung des Einflusses der Probenlänge auf das Wasseraufnahmeverhalten wurde bei einigen Proben eine Länge von 10 cm gewählt.

Bis zum Versuchseinsatz und dem Erreichen der Gewichtskonstanz lagerten die Proben im Umgebungsklima von 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchte (RH). Die Karbonatisierung der Proben wurde experimentell mittels Phenolphthaleinlösung überprüft. Dabei wurde eine Karbonatisierungstiefe von weniger als 1 mm festgestellt.

Zur Gewährleistung eindimensionaler Feuchtetransportbedingungen während der Versuche über die geprüfte Stirnfläche der Proben wurde bei den untersuchten Zementsteinproben die Mantelfläche inklusive einer Stirnseite vor dem Versuchsbeginn versiegelt. Zur Abdichtung wurde ein Glasfaser-Epoxidharz-Verbundwerkstoff verwendet. Mit Hilfe der Glasfaser konnte die Abdichtung länger als die eigentliche Probe ausgeführt werden, um in diesen Überstand Wasser einfüllen zu können (s. Abbildung 7.1 im Anhang). Dies war insbesondere bei der Durchführung der in situ NMR-Befrostungsversuche notwendig. Proben, welche bei dem ex situ Befrostungsversuch zum Einsatz kamen, wurden ohne Abdichtungsüberstand befrosten.

3.4 Eigenschaften der untersuchten Zementsteine und Mörtel

3.4.1 Frisch- und Festbetonkennwerte

Die Untersuchung des frischen Zementleims erfolgte unmittelbar nach dem Mischen. Hierzu wurde die Rohdichte ohne Verdichten ermittelt. Der Luftporengehalt des frischen Zementleims wurde aus der Differenz der theoretischen Reindichte und der experimentellen Rohdichte berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Kennwerte des frischen Zementleims ohne und mit Luftporenbildner (LP) sowie des ebenfalls untersuchten Mörtels

| Material | Zementstein ohne LP | | | Zementstein mit LP | Mörtel |
|--------------------------------|---------------------|------|------|--------------------|--------|
| w/z-Wert | 0,35 | 0,40 | 0,50 | 0,40 | 0,50 |
| Rohdichte [g/cm ³] | 1,95 | 1,87 | 1,80 | 1,75 | 1,85 |
| LP-Gehalt [Vol.-%] | 2,00 | 3,00 | 0,65 | 8,20 | - |

Die Bestimmung der Biegezug- und Druckfestigkeit wurde an prismatischen Probekörpern im Alter von 56 Tagen nach DIN EN 196-1 [N10] durchgeführt. In Tabelle 3.4 sind die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchung zusammengestellt.

Tabelle 3.4: Kennwerte des festen Zementsteins ohne und mit Luftporenbildner (LP) und des Mörtels

| Material | Zementstein ohne LP | | | Zementstein mit LP | Mörtel |
|---|---------------------|------|------|--------------------|--------|
| w/z-Wert | 0,35 | 0,40 | 0,50 | 0,40 | 0,50 |
| Biegezugfestigkeit [N/mm ²] | 11,9 | 9,9 | 8,9 | 6,9 | 9,4 |
| Druckfestigkeit [N/mm ²] | 79,3 | 66,4 | 43,6 | 40,9 | 58,6 |

3.4.2 Dichte, Porosität und Porenradienverteilung

3.4.2.1 Dichte und Gesamtporosität

Die Ermittlung der Gesamtporosität ε sowie der Trockenrohddichte ρ_{roh} und Reindichte ρ_{rein} erfolgte in Anlehnung an DIN 52009 [N11] und DIN 52102 [N12] an zylindrischen Probekörpern mit einem Durchmesser von 1 cm und einer Länge von 2 cm. Die für die Ermittlung notwendige Wassersättigung der Proben wurde unter einem Druck von 150 bar durchgeführt, um auch die schwer zugänglichen Porenräume (offene Porosität) zu erfassen. Vorher wurden die Probekörper ohne Temperaturänderung bei Raumtemperatur in einem Vakuumexsikkator getrocknet. Auf eine Ofentrocknung wurde verzichtet, um mögliche Strukturveränderungen durch erhöhte Temperaturen auszuschließen.

Nach der 24-stündigen Wassersättigung bei 150 bar wurde die Masse der wassergesättigten Probe unter Atmosphärendruck in Luft m_{sat} sowie unter Wasser m_{tauch} bestimmt. Anschließend wurden die Proben bei einer Temperatur von 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet und die Masse der trockenen Probe $m_{\text{tr},105^\circ\text{C}}$ ermittelt. Mit den gravimetrisch ermittelten Größen konnte die Gesamtporosität ε [Vol.-%], die Trockenrohddichte ρ_{roh} [g/cm³] sowie die Reindichte ρ_{rein} [g/cm³] mit Hilfe der Gleichungen 3.1 bis Gleichung 3.3 berechnet werden.

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{sat}} - m_{\text{tr},105^\circ\text{C}}}{m_{\text{sat}} - m_{\text{tauch}}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$\rho_{\text{roh}} = \frac{m_{\text{tr},105^\circ\text{C}}}{m_{\text{sat}} - m_{\text{tauch}}} \quad (3.2)$$

$$\rho_{\text{rein}} = \frac{\rho_{\text{roh}}}{1 - \varepsilon/100} \quad (3.3)$$

Die Ergebnisse zur Messung der Gesamtporosität, der Trockenrohddichte sowie der Reindichte der untersuchten Werkstoffe sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt. Untersucht

wurden jeweils fünf Proben. Bei Zementstein mit Luftporenbildner wurden aus Mangel an Proben zwei verwendet.

Tabelle 3.5: Gesamtporosität, Trockenrohddichte und Reindichte der untersuchten Zementsteine mit und ohne Luftporenbildner (LP) sowie des Mörtels (im Klammern: Spannweite / Variationskoeffizient)

| w/z-Wert | | Gesamtporosität [Vol.-%] | Trockenrohddichte [g/cm ³] | Reindichte [g/cm ³] |
|--------------------|------|-----------------------------|---|------------------------------------|
| Zementstein | | | | |
| ohne LP | 0,35 | 34,4 (0,92/0,01) | 1,75 | 2,67 |
| | 0,40 | 39,1 (0,70/0,01) | 1,66 | 2,66 |
| | 0,50 | 43,6 (0,77/0,01) | 1,54 | 2,63 |
| mit LP | 0,40 | 43,4 (0,40/-*) | 1,51 | 2,67 |
| Mörtel | | | | |
| ohne LP | 0,50 | 18,5 (1,54/0,03) | 2,15 | 2,64 |

* Keine Angabe des Variationskoeffizienten, da nur zwei Proben untersucht wurden

3.4.2.2 Porenradienverteilung

Die Porenradienverteilung wurde mit Hilfe der Methode der Quecksilberintrusion nach DIN 66133 [N13] bestimmt. Quecksilber ist ein nicht benetzendes Fluid und kann deshalb nur unter Einwirkung eines von außen angebrachten Drucks p in die Poren eines porösen Systems eindringen. Dabei ist der angelegte Druck umgekehrt proportional zum Porenradius r . Unter der Annahme von zylindrischen Poren lässt sich mit Hilfe der Washburn-Gleichung zu jedem Druck p der Porenradius r berechnen (s. Gleichung 3.4). σ stellt die Oberflächenspannung des Quecksilbers dar, θ ist der Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und der Oberfläche des ofentrockenen Materials.

$$p = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r} \quad (3.4)$$

Die Quecksilberdruckuntersuchung erfolgte am aufbereiteten Granulat mit Korngrößen von 3 mm bis 5 mm, das unmittelbar vor der Untersuchung bei einer Temperatur von 105 °C getrocknet wurde. Der maximal angewendete Intrusionsdruck des verwendeten Porosimeters (Autopore III 9420, Micromeritics) betrug 2060 bar. Für die Bestimmung der

Porengröße mit Hilfe der Washburn-Gleichung wurde ein Kontaktwinkel des Quecksilbers zur Oberfläche des ofengetrockneten Zementsteins bzw. Mörtels von $141,3^\circ$ sowie eine Oberflächenspannung des Quecksilbers von $0,485 \text{ N/m}$ angesetzt. Hiermit konnten für die untersuchten Werkstoffe Porenradien zwischen $3,7 \text{ nm}$ und ca. 190.000 nm erfasst werden.

Die Ergebnisse der Porenradienverteilung der untersuchten Zementsteine und des Mörtels sind in Abbildung 3.2 wiedergegeben. Für die Analyse des Zementsteins mit $w/z = 0,35$, $w/z = 0,40$ (ohne Luftporenbildner), $w/z = 0,50$ und Mörtel wurden jeweils sechs Proben verwendet. Bei Mörtel sind aus versuchstechnischen Problemen zwei Messungen ausgeschieden. Bei Zementstein mit künstlichen Luftporen waren vier Proben eingeplant, jedoch sind zwei Messungen gescheitert.

Bei der Untersuchung an Proben mit künstlich eingeführten Luftporen ist zu beachten, dass die Ergebnisse versuchsbedingt nicht die Porenradienverteilung im Zementstein repräsentieren. Das Quecksilber kann in die Luftporen erst dann eindringen, wenn die kleineren Zugangskapillaren gefüllt werden. Somit werden die Luftporen in ihrer Größe und Menge den Zugangskapillaren zugerechnet. Des Weiteren besitzen die künstlich eingebrachten Luftporen eine runde Form, bei der Methode der Quecksilberintrusion werden aber zylindrische Porenformen angenommen. Die mittels Quecksilberintrusion ermittelte Gesamtporosität lässt sich jedoch annähernd mit den Ergebnissen von den Zementsteinproben ohne künstliche Luftporen vergleichen.

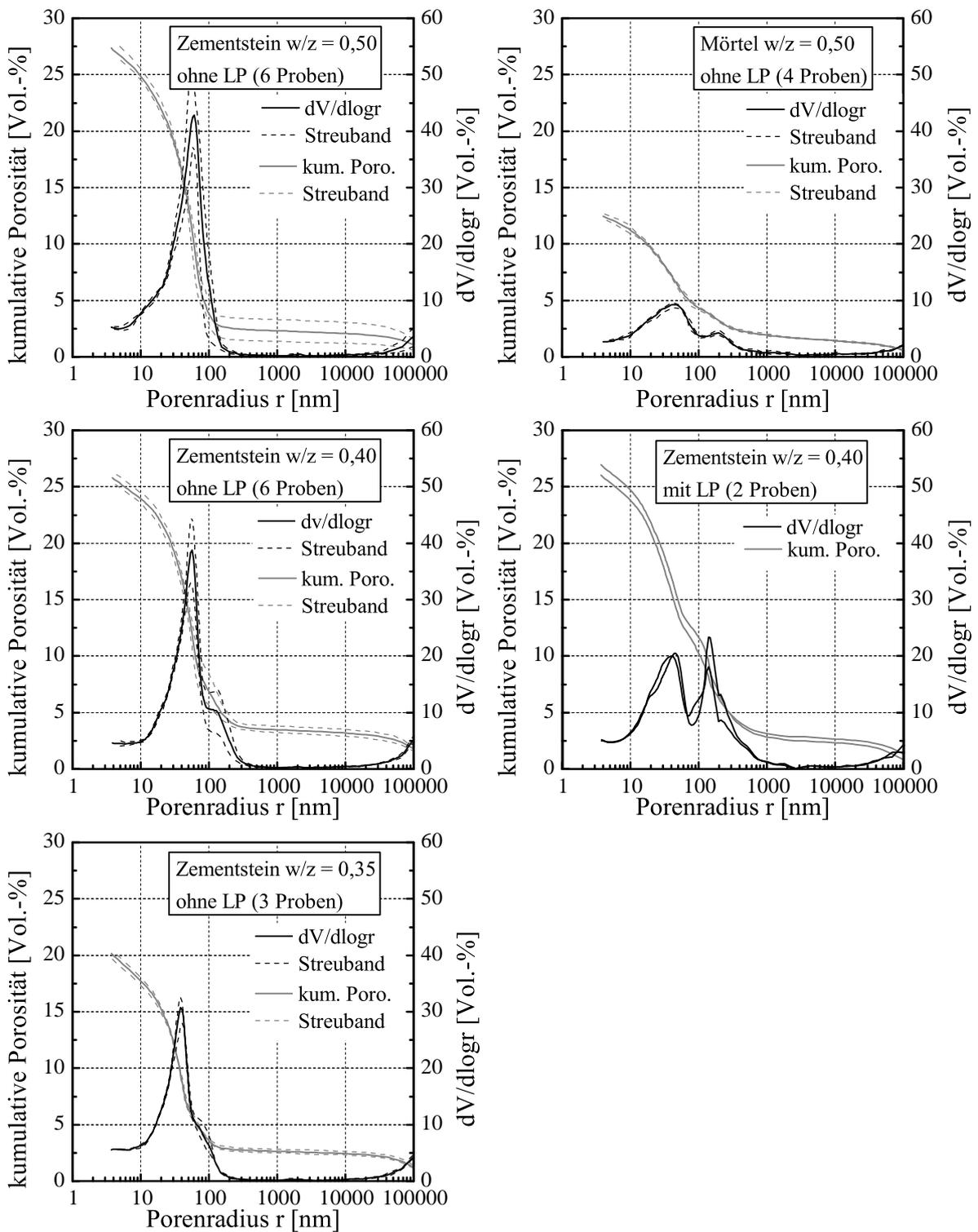


Abbildung 3.2: Kumulative Porosität und Porenradienverteilung ($dV/d\log r$) in Abhängigkeit vom Porenradius r der untersuchten Zementsteine ohne und mit künstlichen Luftporen (LP) sowie Mörtel (in Klammern: Anzahl der untersuchten Proben)

3.5 Frostuntersuchungen an Zementstein- bzw. Mörtelproben in der CIF-Truhe (Ex Situ Experiment)

Die Simulation der Frost-Tauwechselbeanspruchung wurde in Anlehnung an den CIF-Test durchgeführt [N6]. Wie bereits in Kapitel 2.7 berichtet, zeichnet sich dieser dadurch aus, dass der eindimensionale Wärme- und Feuchtetransport präzise abgebildet wird. Der für die eigenen Untersuchungen gewählte Prüfungsablauf ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt und lässt sich in zwei Schritte gliedern:

1. Vorsättigung durch kapillares Saugen:

Die abgedichteten Proben wurden bei 20 °C für drei Tage auf Abstandshaltern mit der Prüffläche nach unten in die Prüflösung (demineralisiertes Wasser) getaucht.

2. Zyklische Frost-Tauwechselbeanspruchung:

Für die Simulation der Frostbeanspruchung kam eine isolierte CIF-Prüftruhe mit Temperierbad zum Einsatz, in welche die kapillar gesättigten Proben mitsamt der Prüflüssigkeit in der Edelstahlschale einer zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung unterzogen wurden. Jeder Frost-Tauwechsel (FTW) dauerte 12 Stunden. Es wurden bis zu 68 Frost-Tauwechsel durchgeführt. Dabei wurden die Proben ausgehend von einer Temperatur von 20 °C mit einer konstanten Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/h auf eine festgelegte Minimaltemperatur T_{\min} (-20 °C, -10 °C, -7 °C) abgekühlt, dort drei Stunden gehalten und anschließend mit einer Geschwindigkeit von 10 K/h erneut bis 20 °C erwärmt. Die Temperatur von 20 °C wurde für die verbleibende Zeit des 12-stündigen Frost-Tauwechsels konstant gehalten. Bei Frost-Tauwechseln mit $T_{\min} = -20$ °C ergibt sich somit eine Dauer der Warmphase von 1 Stunde, bei Frost-Tauwechseln mit $T_{\min} = -10$ °C eine Dauer von 3 Stunden und bei Frost-Tauwechseln mit $T_{\min} = -7$ °C eine Dauer von 3,6 Stunden.

Vor sowie nach der Vorsättigung und in regelmäßigen Zeitabständen während der Befrostung (im aufgetauten Zustand) wurde der Sättigungsgrad der Proben in der NMR-Anlage untersucht. Darüber hinaus wurde gravimetrisch die Massenänderung der Proben aufgezeichnet und die Gefügeänderungen an der Probenprüfseite lichtmikroskopisch analysiert. An ausgewählten Proben wurde zur Erfassung der Gefügeveränderung die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode und die Gesamtporosität nach der in Kapitel 3.4.2.1 beschriebenen Methode ermittelt. Um das Wasseraufnahmevermögen bei einem Frostangriff mit der reinen kapillaren Wasseraufnahme vergleichen zu können, wurde parallel das kapillare Saugen über einen längeren Zeitraum beobachtet.

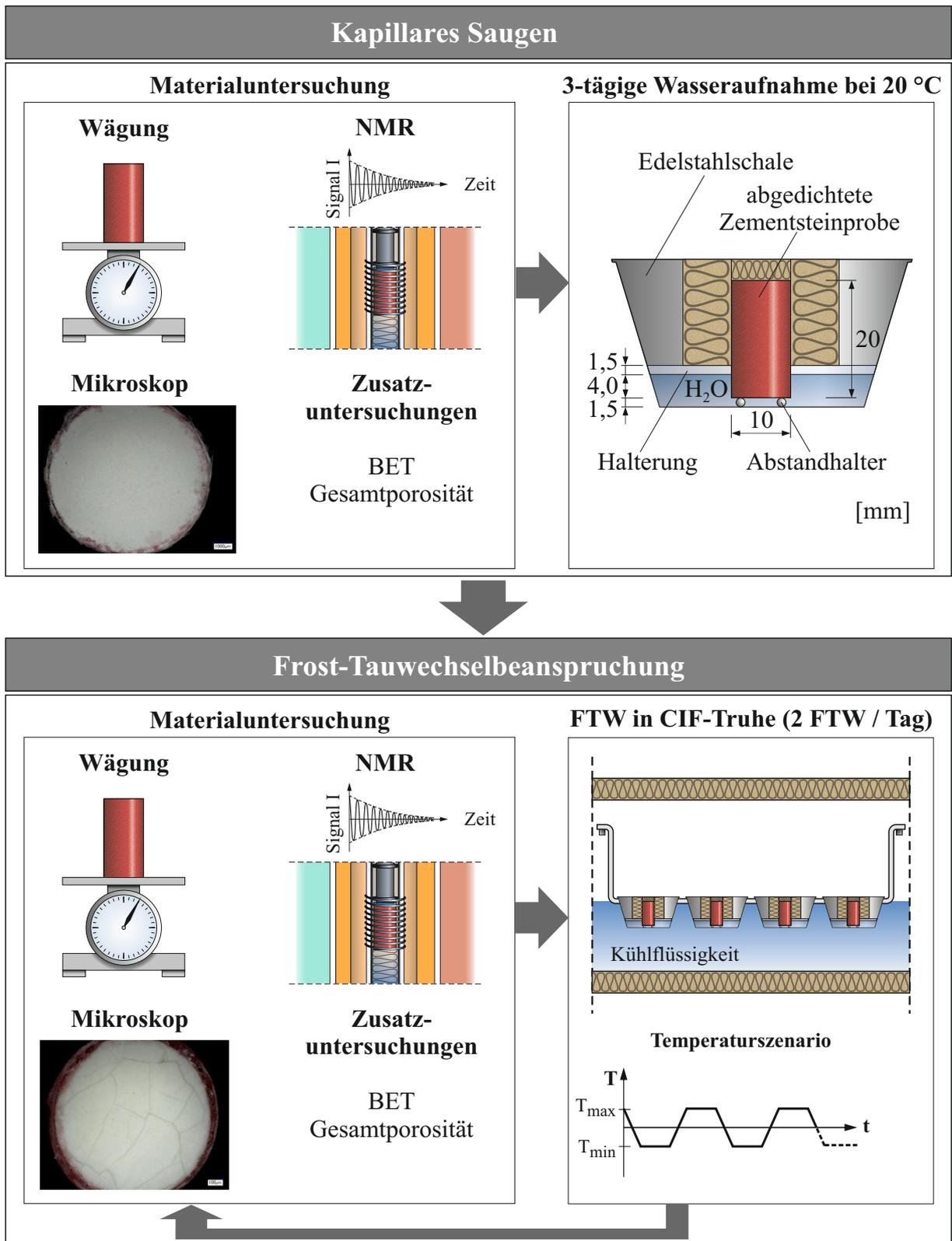


Abbildung 3.3: Überblick über die experimentellen Untersuchungen im Rahmen der ex situ Versuche in der CIF-Truhe

3.6 NMR-Untersuchungen zur orts aufgelösten Bestimmung des Feuchtegehalts im Zementstein bzw. Mörtel

3.6.1 Physikalische Grundlagen der NMR-Methode und des Messprinzips

Die Methode der kernmagnetischen Resonanz beruht auf der magnetischen Wechselwirkung von Atomkernen mit einem äußeren angelegten Magnetfeld [Mes15]. Atomkerne kann man sich vereinfacht als magnetische Kreisel vorstellen, die ein magnetisches Dipolmoment ausbilden. Dieses magnetische Dipolmoment ist proportional zu dem quantenmechanischen Eigendrehimpuls des Atoms, dem sogenannte Kernspin, der bei Atomen, bei denen nicht sowohl die Protonen als auch Neutronenzahl gerade ist (sogenannte "gg-Kerne"), auftritt. Eine starke natürliche Kernmagnetisierung weisen Wasserstoffatomkerne (^1H) auf. Sie können deshalb gut mit der NMR-Methode nachgewiesen werden [Mes15]. Das Messprinzip der Methode ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Richtungen der Dipolmomente im Raum sind nicht festgelegt, solange kein äußeres Magnetfeld vorhanden ist (Ausgangszustand in Abbildung 3.4). Wird ein äußeres Magnetfeld B_0 angelegt, das per Konvention die z-Richtung festlegt, richten sich die Dipolmomente des Atoms mit ihren z-Komponenten parallel (energetisch niedrigerer Zustand) oder antiparallel (energetisch höherer Zustand) zum angelegten äußeren Magnetfeld B_0 aus (Zustand 1 in Abbildung 3.4). Nach der Plank-Einstein-Gleichung entspricht die Energiedifferenz der charakteristischen Larmorfrequenz ω_L (s. Gleichung 3.5), welche mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ mit 42,58 MHz/Tesla und der Stärke des Magnetfeldes B_0 zur Klassifizierung von NMR-Geräten verwendet wird [Wei+13]:

$$\omega_L = \gamma \cdot B_0 \quad (3.5)$$

Der Überschuss an magnetischen Dipolmomenten, der sich im energetisch günstigeren Zustand einstellt, führt zu einem makroskopisch messbaren Magnetfeld, der Kernmagnetisierung bzw. makroskopischen Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 der Probe in Feldrichtung B_0 . Wird in diesem Zustand auf die Probe bzw. die Wasserstoffatome ein kurzer 90° -Impuls elektromagnetischer Wellen (Hochfrequenz) mit der Larmorfrequenz ω_L gesendet, dann wird die makroskopische Magnetisierung M_0 aus ihrer Ausgangslage gebracht und um 90° in die xy-Ebene gedreht. Die transversale Magnetisierung M_{xy} wird somit maximal (unmittelbar nach der Anregung ist idealerweise der Betrag von M_{xy} auch M_0) und die longitudinale Magnetisierung M_z wird auf Null gebracht (Zustand 2 in Abbildung 3.4) [Wei+13]. Bis zu diesem Zeitpunkt lässt sich noch kein Signal messen.

Nach Abschalten des Hochfrequenzimpulses (HF-Impuls) kehrt die Kernmagnetisierung präzedierend in die ursprüngliche Gleichgewichtslage zurück. Während dieses Relaxationsprozesses zerfällt die transversale Magnetisierung M_{xy} und somit auch das Resonanzsignal und die longitudinale Magnetisierung M_z wird wieder aufgebaut. Im thermischen Gleichgewicht ist M_0 also ein Grenzwert von M_z . Während des Relaxationsprozesses

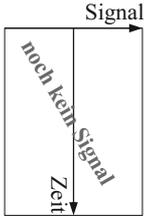
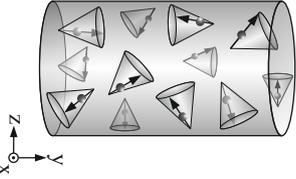
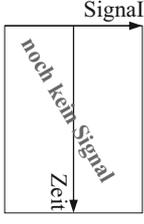
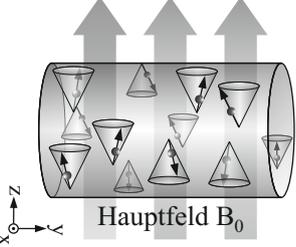
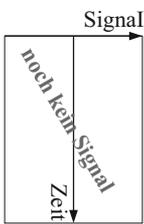
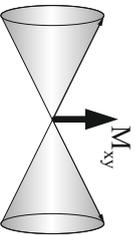
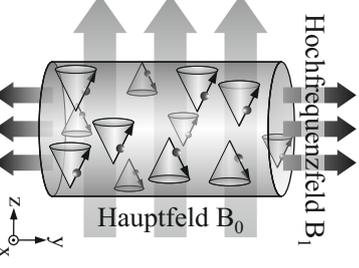
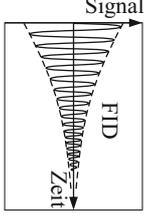
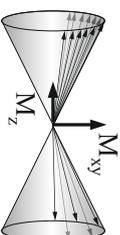
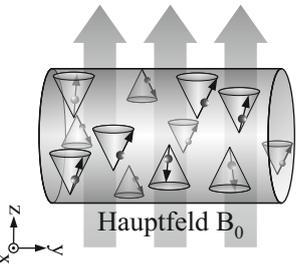
| Induziertes Messsignal | Vektormodell | Orientierung der magnetischen Dipolmomente | Zustandsbeschreibung |
|---|---|--|---|
|  |  |  | Ausgangszustand zufällige Orientierung der magnetischen Dipolmomente |
|  |  |  | Zustand 1 Ausrichtung der Kernmagnetisierung M_z der Atomkerne im Hauptmagnetfeld B_0 |
|  |  |  | Zustand 2 Auslenkung der Kernmagnetisierung M_z zu M_{xy} infolge Anregung mit dem Hochfrequenzfeld B_1 |
|  |  |  | Zustand 3 Präzessionsbewegung der Kernmagnetisierung bis zum Erreichen der Gleichgewichtsmagnetisierung |

Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des NMR-Messprinzips

wird in der Empfängerspule eine Wechselspannung induziert, die als Messsignal in Form einer Schwingung registriert wird. Die Intensität dieses Signals hängt von der Anzahl der Wasserstoffkerne im Messvolumen ab. Somit kann indirekt eine Aussage über den Feuchtezustand der im Messbereich befindlichen Probe getroffen werden.

Während der Relaxation laufen folglich zwei unabhängige Prozesse ab, die longitudinale und die transversale Relaxation. Der Aufbau der Magnetisierungskomponente M_z wird als longitudinale Relaxation bezeichnet und ist durch die longitudinale Relaxationszeit T_1 charakterisiert (s. Gleichung 3.6).

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (3.6)$$

Die transversale Relaxation beschreibt den Zerfall der Magnetisierungskomponente M_{xy} in der xy -Ebene nach der Auslenkung der Magnetisierung M_z . Unmittelbar nach dem Pulsen präzedieren die Spins zunächst mit gleicher Geschwindigkeit, es besteht Phasenkohärenz, d. h. der Winkel (Phase) zwischen den einzelnen Spins ist Null. Aufgrund unterschiedlicher Präzessionsgeschwindigkeiten der Spins fächern sich die Spins mit der Zeit in der xy -Ebene auf, heben sich dadurch gegenseitig auf, so dass die Phasenkohärenz und somit das Signal verloren geht (Dephasierung). Dadurch wird auch die Magnetisierungskomponente M_{xy} kleiner. Eine mathematische Beschreibung der transversalen Magnetisierung M_{xy} mit der charakteristischen transversalen Relaxationszeit T_2 ist durch Gleichung 3.7 gegeben.

$$M_{xy}(t) = M_0 \cdot e^{-t/T_2} \quad (3.7)$$

Durch Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes B_0 wird die Dephasierung der makroskopisch magnetischen Momente beschleunigt, wodurch das NMR-Signal schneller abnimmt. Daher wird die tatsächliche Zerfallszeit bei der transversalen Relaxation mit T_2^* bezeichnet und ist von der Relaxationszeit T_2' , bewirkt durch die Magnetfeldinhomogenität, und der natürlichen Relaxationszeit T_2 abhängig (s. Gleichung 3.8).

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_2} \quad (3.8)$$

Das mit T_2^* abklingende NMR-Signal wird als freier Induktionszerfall bzw. free induction decay (kurz: FID) bezeichnet und stellt die einfachste Messmethode der transversalen Relaxation dar (s. Abbildung 3.5). Unmittelbar nach der Anregung mit einem idealen 90° -Impuls ist die gesamte Magnetisierung in die transversale Ebene gedreht, so dass zu diesem Zeitpunkt ($t = 0$) die erfasste Signalintensität SI_0 direkt proportional zum Wassergehalt in der untersuchten Probe ist. Um jedoch eine Signalintensität detektieren zu können, muss das Abklingen des HF-Impulses abgewartet werden. Diese Wartezeit wird auch als Totzeit t_d bezeichnet, in der kein Signal aufgenommen werden kann. Erst nach

Ablauf der Totzeit kann in inkrementellen Zeitschritten mit der Datenaufzeichnung begonnen werden. Für die Messung des Wassergehalts in Zementstein bzw. Baustoffen hat dies zur Folge, dass ein geringer Teil der Wasserstoffatome und somit des gespeicherten Wassers nicht erfasst werden kann. Die gerätespezifische Totzeit sollte daher so weit wie möglich minimiert werden. Nach der Anregung und der Totzeit beginnt die Aufzeichnung des Signals, welches in regelmäßigen Zeitschritten t_{ink} detektiert wird. Das Ergebnis der NMR-Messung ist ein mit der Zeit abklingendes Signal (s. Abbildung 3.5).

Für die Ermittlung der natürlichen transversalen Relaxation T_2 wird während der Dephasierung der Spin nach einer gewissen Zeit ein weiterer Impuls von 180° auf die Probe ausgestrahlt. Dies hat zur Folge, dass die Momente auf die gegenüberliegende Seite gedreht werden, mit gleicher Geschwindigkeit weiter präzedieren und somit wieder aufeinander zulaufen (Rephasierung). Dadurch wird das abklingende Induktionssignal wieder aufgebaut und ein Spin-Echo erzeugt [Mes15]. Durch die Wiederholung des 180° -Impulses lässt sich eine Einhüllende der Amplitudenmaxima erzeugen, mit Hilfe welcher sich die charakteristische Zeit T_2 bestimmen lässt. Diese Methode der T_2 -Zeitbestimmung wird mit den zugehörigen weiteren Einstellungen CPMG-Methode (nach den Erfindern Carr, Purcell, Meiboom und Gill) genannt.

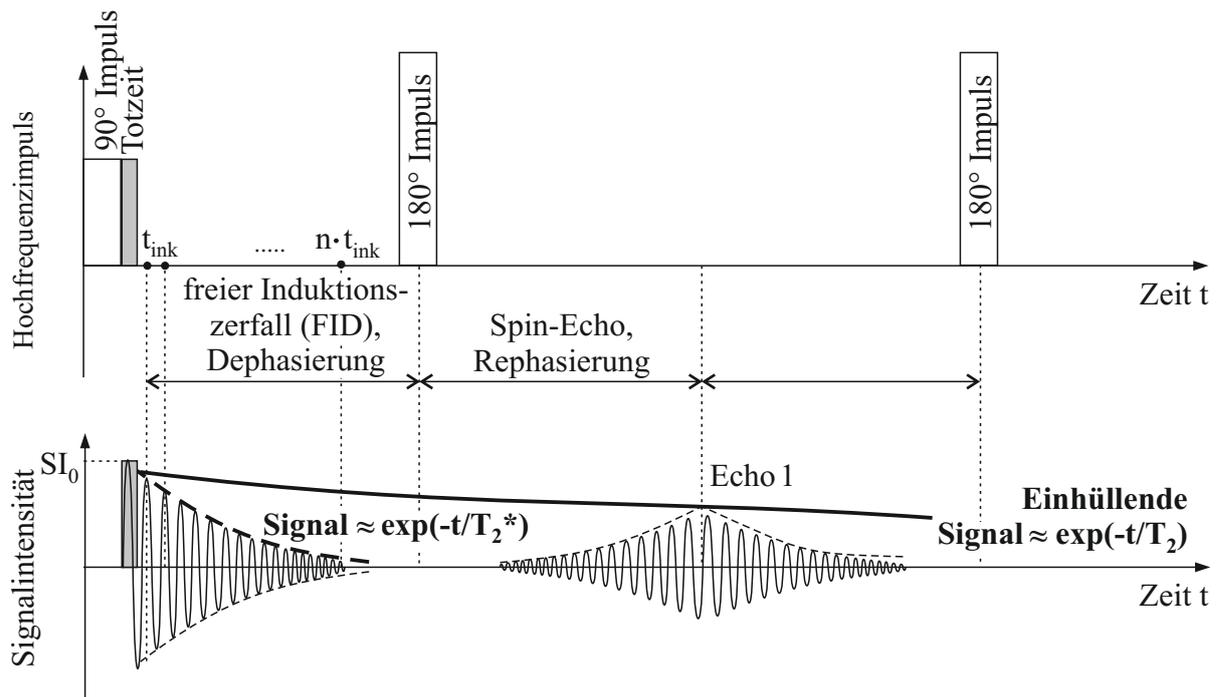


Abbildung 3.5: Pulssequenz und die dazugehörigen NMR-Signale FID und Spin-Echo

Für eine orts aufgelöste NMR-Feuchtemessungen müssen inhomogene Magnetfelder geschaffen werden. Hierzu wird zusätzlich eine Magnetfeldspule, die sogenannte Gradientenspule, eingesetzt, welche weitere Magnetfelder erzeugt und somit räumlich das statische Hauptfeld B_0 linear variiert. Nach Gleichung 3.5 weisen in einem homogenen

Magnetfeld die Spins die gleiche Larmorfrequenz ω_L auf. Im Falle eines inhomogenen Magnetfeldes verändert sich folglich die Lamorfrequenz in Abhängigkeit des Magnetfeldgradienten und des Ortes. Somit präzedieren die Spins, welche in einem stärkeren Magnetfeld liegen, schneller als diejenigen, die sich in einem schwächeren Magnetfeld befinden. Bei einer geeigneten Experimentführung entspricht das Messsignal somit der Fourier-Transformierten der Spindichte [Wei+13].

Um die orts aufgelöste Feuchteverteilung in zementgebundenen Werkstoffproben mit sehr kurzer Zerfallszeit mittels des Magnetresonanztomographen abbilden zu können, hat sich die sog. Single Point Imaging SPI-Methode bewährt [Emi+85]. Diese ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt.

Zunächst wird vor Anregung mit dem 90° -HF-Impuls der Gradient mit einer bestimmten Intensität in Richtung des homogenen Feldes B_0 hinzugeschaltet und seine Größe bzw. die Anzahl der Inkremente des Gradienten G_{ink} während der Messung variiert. Nach dem Pulsen erfolgt die Abtastung des Gesamtsignal für n inkrementierte Werte t_{ink} des Zeitsignals. Die Zeitpunkte der Datenpunktmessung werden auch als Kodierzeiten t_k bezeichnet, die sich aus der Totzeit t_d und der Summe inkrementierter Zeitschritte $i \cdot t_{\text{ink}}$ zusammensetzen. Im zweiten Schritt wird das Magnetfeld des Gradienten erhöht und nach erneuter Pulsgebung der Signalzerfall aufgezeichnet. Während einer Messung werden 128 Gradientenfeldstärken (beginnend bei $-64 G_{\text{ink}}$ bis zu $63 G_{\text{ink}}$) abgetastet. In der Abbildung 3.6 wird die Methode vereinfacht beginnend bei $0 G_{\text{ink}}$ erläutert. In jeder Gradientenfeldstärke wird der Signalzerfall bei 128 Kodierzeitschritten zeitdiskret gemessen. Somit wird eine Datenmatrix mit insgesamt 128×128 Stützstellen gewonnen. Mit Hilfe der Fourieranalyse (FFT) in Richtung der Gradientenschritte werden diese Daten in ein orts aufgelöstes Signalintensitätsprofil des untersuchten Probekörpers umgerechnet und zusätzlich der T_2^* -Zerfall analysiert. Dabei ist die Ortsauflösung proportional zur Messzeit (Kodierzeit), so dass mit höher werdenden Kodierzeiten die Ortsauflösung verbessert und der Abstand zwischen zwei Messpunkten Δl innerhalb der gemessenen Probenlänge l reduziert wird. Eine ausführliche Beschreibung dieser Messmethode ist in [Har12] gegeben.

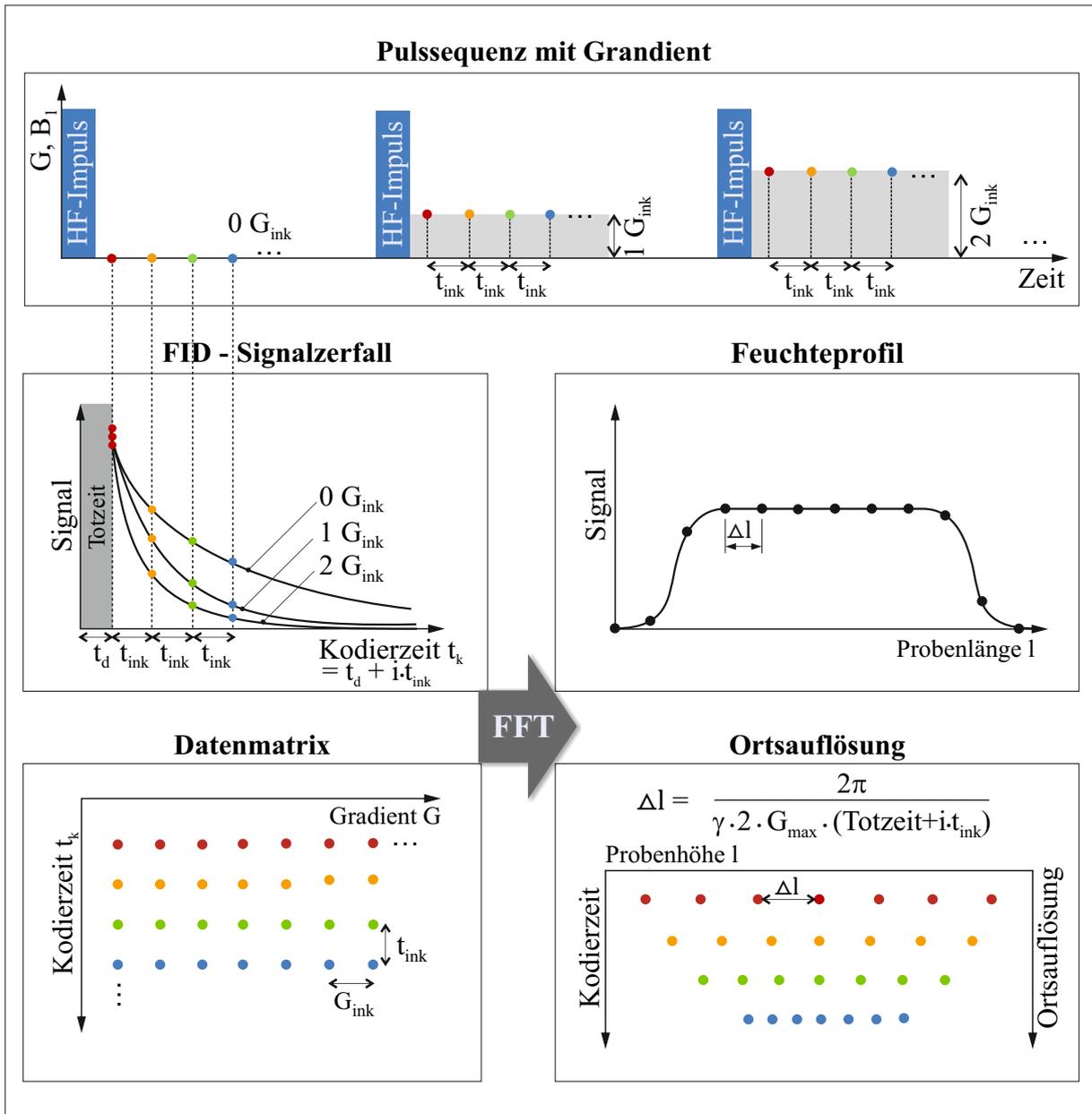


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der SPI-Methode mit überlagertem Magnetfeldgradienten zur ortsaufgelösten Feuchtemessung

3.6.2 Aufbau der NMR-Versuchseinrichtung

3.6.2.1 Verwendetes NMR-Gerät

Im Rahmen der Untersuchungen kam das kompakte Niederfeld-NMR-Gerät Bruker minispec mq10-rheo zum Einsatz, das aus drei Geräteeinheiten, nämlich der Magneteinheit, der Elektronik und dem Gradientenverstärker, besteht (s. Abbildung 3.7).

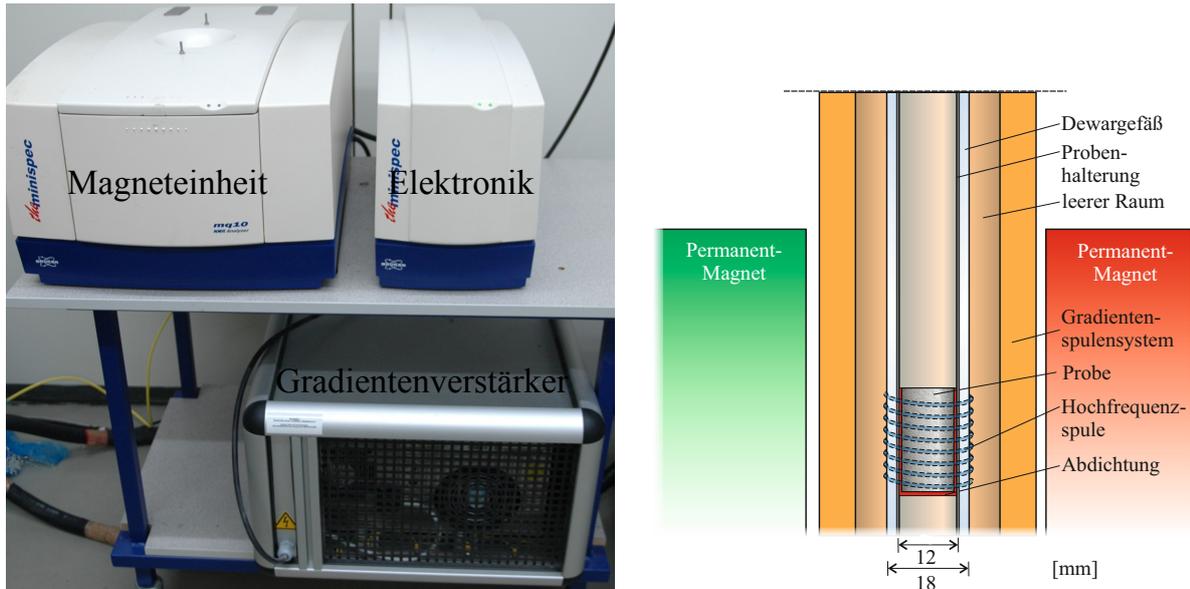


Abbildung 3.7: NMR-Gerät mit Magneteinheit, Elektronik sowie Gradientenverstärker (links) und der schematische Aufbau in der Magneteinheit (rechts)

Die Magneteinheit besitzt zwei Permanentmagnete, die ein homogenes Feld mit einer Flussdichte von 0,235 Tesla erzeugen. Die Resonanzfrequenz für die Wasserstoffatome liegt bei 10 MHz. Zwischen den beiden Magneten wurde ein langes, doppel- und dünnwandiges, speziell angefertigtes Hochvakuum-Dewargefäß eingebaut, in das eine Probe eingesetzt werden kann. Es kann also immer nur eine Probe gemessen werden. Zusätzlich dient der Dewar der thermischen Entkoppelung zu der Magneteinheit. Die Abmessungen des inneren und äußeren Dewarglasrohres sowie die Länge sind genau an die Abmessungen des Gerätes angepasst. Der lichte Innendurchmesser des Glasdewars beträgt 12 mm, was auch dem maximalen Durchmesser der abgedichteten Probe inklusive der Einlasshalterung entspricht. Durch eine silberne Verspiegelung des Dewargefäßes außerhalb des Messbereiches wird die Wärmestrahlung der Magnete zusätzlich abgeschirmt. Um den Dewar ist eine Hochfrequenzspule gewickelt, über die der HF-Impuls gesendet und das Antwortsignal empfangen wird. Die Totzeit der Hochfrequenzspule beträgt 20 μ s. Der NMR-Aufbau wurde weiterhin mit einer Gradientenspule ausgestattet, die für die orts aufgelöste Feuchtemessung erforderlich ist [Har12] (s. a. Kapitel 3.6.1). Über die NMR-

Elektronik, die mit einem Computer verbunden ist, wird die Messung und die Aufnahme der Signalintensitätsprofile gesteuert.

3.6.2.2 In situ Messungen

Für die in situ Untersuchungen wurde die zuvor dargestellte NMR-Versuchseinheit um eine speziell für die gegebenen Randbedingungen entwickelte Temperiereinheit erweitert (s. Abbildung 3.8). Diese ermöglichte es, die Frostversuche direkt in der NMR-Anlage durchzuführen und gleichzeitig kontinuierlich die Veränderungen der Feuchteverteilung in der Probe zu erfassen.

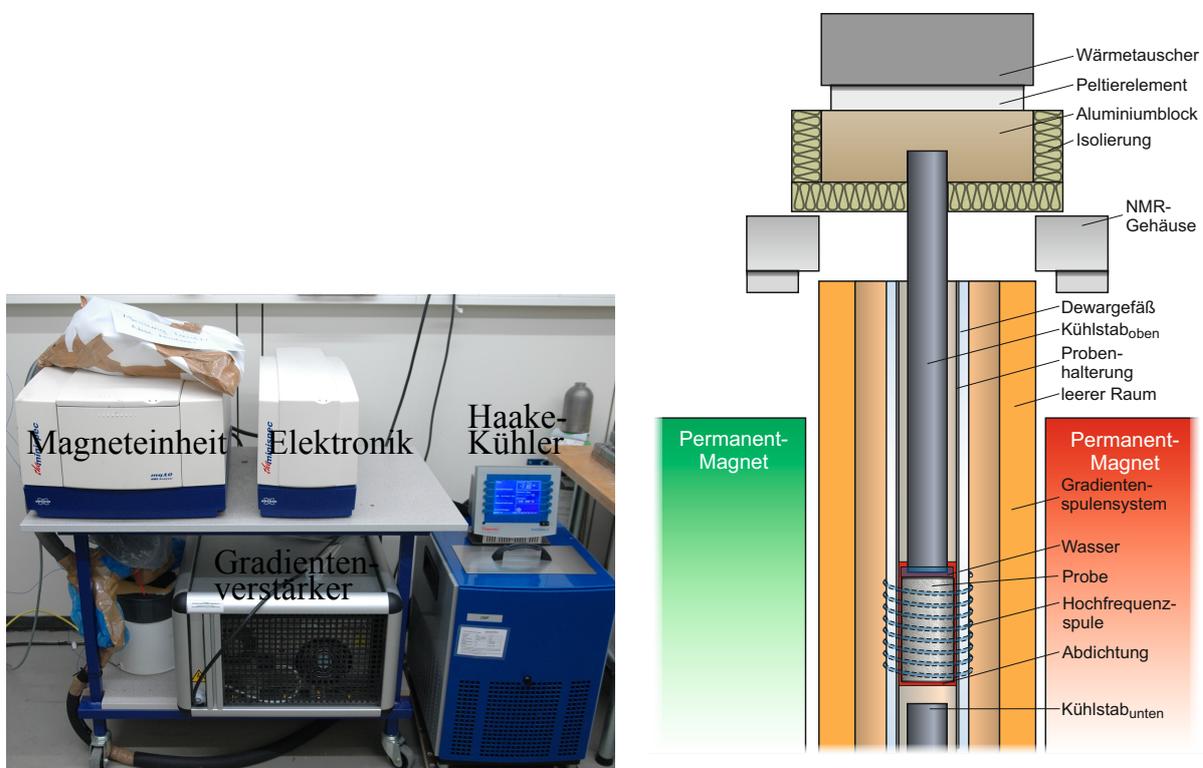


Abbildung 3.8: NMR-Gerät mit Kühleinheiten (links) und der schematische Aufbau der Kühlung in der Magneteinheit (rechts)

Die Temperiereinheit unterteilt sich in zwei Bereiche. Die obere Kühlung, welche an einen Rechner angeschlossen ist, regelt die vorgegebene Temperaturanglinie der zyklischen Frostbeanspruchung. Hierzu erzeugt ein geeignetes Peltierelement die erforderliche Kühlleistung bei der benötigten Temperaturdifferenz. An der warmen Seite des Peltierelements wird die Wärme durch einen Wärmetauscher bei ca. 253 K abgeführt. Um mit der verfügbaren Kühlleistung bei maximaler Temperaturdifferenz auf möglichst tiefe Temperaturen zu kommen, wird an den Wärmetauscher ein größerer Kühler (Thermostat

HAAKE Phoenix II P1) angeschlossen. An der kalten Seite des Peltierelements befindet sich ein Aluminiumblock für die Wärmeübertragung. In diesen wird ein Kühlstab aus Aluminiumnitrid fest eingespannt, der die Verbindung zu der Probe herstellt. Aluminiumnitrid ist aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit von 180 W/mK ein guter Wärmeleiter. Ferner ist es weder para- noch ferromagnetisch und auch nicht elektrisch leitend. Der Abstand zwischen dem Kühlstab und der Probe wurde mittels Abstandshaltern (Glas-kugeln) auf max. 1 mm begrenzt. Aufgrund der Wärmestrahlung aus dem Magnetraum und der zwar geringen jedoch vorhandenen Wärmeleitung über das Dewarglas wurde die Probe zur Kompensation der Wärmeverluste zusätzlich von unten gekühlt. Hierzu wurde ein Kühlstab in den Kreislauf des Haake-Kühlers eingeführt und von unten durch den Dewar an die Probe herangeführt. Die Temperatur des Haake-Kühlers wurde konstant bei -20 °C gehalten.

Zur Bewertung des Kühlsystems wurde im Rahmen von Vorversuchen die Temperatur im Probenraum sowie in der Probe gemessen. Verwendet wurden faseroptische Sensoren, die eine gleichzeitige NMR-Messung ermöglichen. In die Zementsteinprobe wurden zwei Sensoren eingebaut (s. Abbildung 3.9). Hierzu wurde eine Öffnung in die Probe vorgebohrt, in der die Sensoren mit frischem Zementleim eingeführt und fixiert werden konnten. Bei diesem Versuch wurde eine Zementsteinprobe mit einem w/z-Wert von 0,40 verwendet. Aus der Variation der Minimaltemperatur T_{\min} des Frost-Tauwechsels am Peltierelement und der dabei gemessenen Probentemperatur (s. Abbildung 3.9) konnten die Wärmeverluste des entwickelten Temperiersystems quantifiziert werden. Diese setzen sich aus den Verlusten entlang des Kühlstabes, der angesprochenen Wärmestrahlung der Magnete sowie der Wärmeleitung des Dewarglases zusammen.

Der Zusammenhang zwischen der vorgegebenen Temperatur am Peltierelement und in der eingebauten Probe ist in Abbildung 3.10 gegeben. Mit Hilfe von Abbildung 3.10 konnte die am Peltierelement einzustellende Solltemperatur für die Versuche bestimmt werden, um mindestens die gewünschte Prüffächentemperatur zu erhalten.

In erster Linie ist ein Temperaturgradient innerhalb der Probe zu beobachten. Dieser nimmt mit sinkender Temperatur zu. Das Kühlsystem mit dem in Abbildung 3.8 (rechts) gezeigten Aufbau ermöglicht eine maximale Mindesttemperatur an der Prüffläche von ca. -26 °C mit einer Temperatur von ca. -6 °C an der Probenunterseite, was einem Temperaturgradient an der Prüffläche von ca. 1 K/mm entspricht.

Zur weiteren Absenkung des Temperaturgradienten wurde in den weiteren in situ Experimenten auf die Temperatursensoren verzichtet, um somit mehr Platz im Probenraum zu schaffen, und der untere Kühlstab näher an die Probe herangeführt.

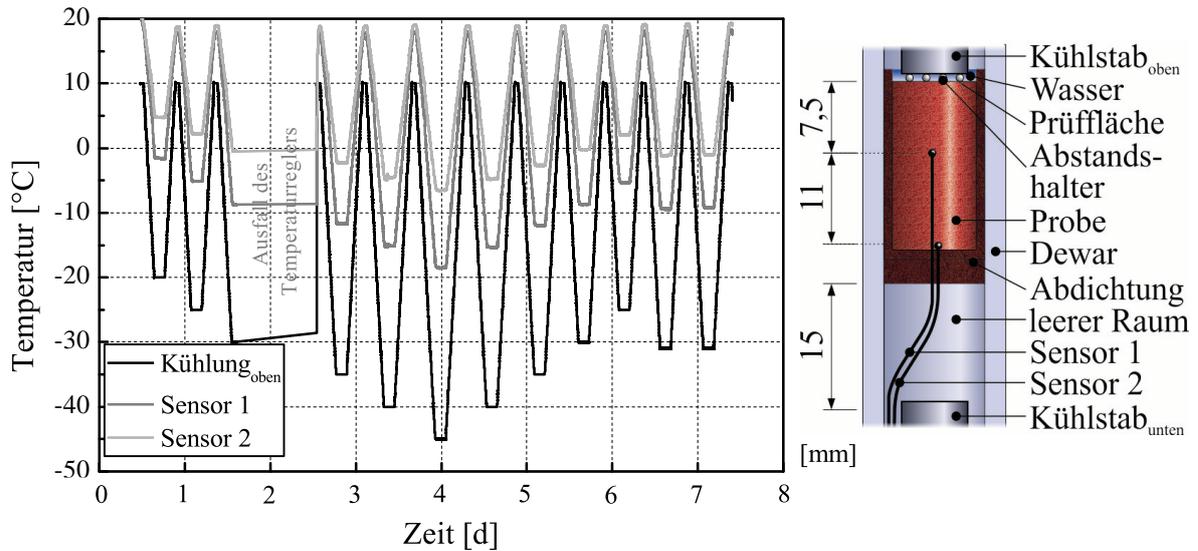


Abbildung 3.9: Temperaturverlauf in einer Zementsteinprobe mit $w/z = 0,40$ während vorgegebener Temperatur in der oberen Kühlung am Peltierelement (links) und die dabei verwendete Probe mit eingebauten Temperatursensoren (rechts)

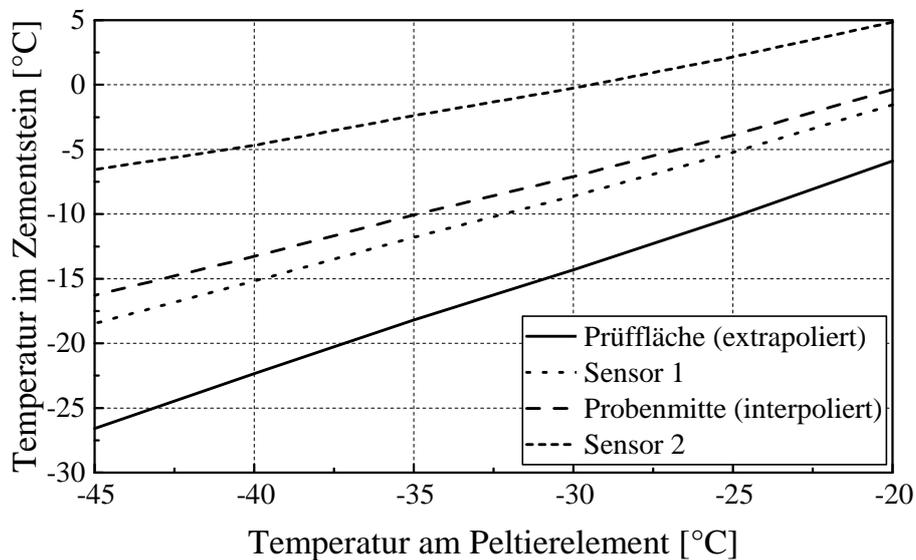


Abbildung 3.10: Zusammenhang zwischen der vorgegebenen Temperatur in der oberen Kühlung am Peltierelement (s. Abbildung 3.8) und der Temperatur im Zementstein an der Prüffläche, in der Probenmitte sowie in 7,5 mm (Sensor 1) und 18,5 mm (Sensor 2) Tiefe unterhalb der Prüffläche (Die Temperaturen für die Prüffläche wurden linear extrapoliert, die für die Probenmitte linear interpoliert.)

3.6.3 Verwendete NMR-Pulssequenz und Datenauswertung

3.6.3.1 Verwendete NMR-Pulssequenz

Im Rahmen der Feuchteuntersuchungen mittels der NMR-Methode wurden zwei verschiedene Pulssequenzen verwendet. Für die Erfassung des Integralwertes der Wassermenge in der gesamten Probe wurde die FID- und die CPMG-Methode verwendet (s. Kapitel 3.6.1). Diese Messdaten wurden bei der Untersuchung der Relaxationszeit herangezogen. Die orts aufgelösten Messungen erfolgten mit der SPI-Methode mit inkrementierten Zeitschritten. Als Kodierzeit wird bei der Auswertung und Darstellung der SPI-Ergebnisse die Kodierzeit 70 μs verwendet. Die FID- und die CPMG-Messungen dauern nur weniger Sekunden. Jedoch wird für eine Profilmessung an einer Probe mittels der SPI-Methode ein Zeitfenster von 40 min bis 50 min beansprucht.

3.6.3.2 Datenauswertung

Zur Ermittlung des Wassersättigungsgrads aus den NMR-Daten war es erforderlich, zunächst den Zusammenhang zwischen der NMR-Signalintensität und dem Sättigungsgrad zu untersuchen. Dazu wurden zylindrische Zementsteinproben mit verschiedenen Wasserzementwerten in Anlehnung an das DAfStb-Heft 422 [Bun91] unter einem Wasserdruck von 150 bar gesättigt. Unter der Annahme, dass dabei alle offenen Poren mit Wasser gefüllt werden, entspricht dieser Zustand dem gesättigten Zustand mit einem Sättigungsgrad von $S = 1$. Unmittelbar danach wurden die Proben sowohl gravimetrisch (d. h. durch Wägung) als auch mittels der NMR-Methode auf ihren Feuchtegehalt geprüft. Anschließend wurden die Proben schrittweise getrocknet. In regelmäßigen Zeitabständen während der Austrocknung wurde zu jedem Sättigungszustand die Probenmasse m_{akt} unter Atmosphärendruck bestimmt, jeweils gefolgt von einer NMR-Messung. Nach Erreichen der Massekonstanz im Klimaraum bei 20 °C und 65 % RH wurden die Proben bei einer Temperatur von 105 °C getrocknet und abschließend die Trockenmasse bestimmt. Durch die Ofentrocknung wird sichergestellt, dass das gesamte Wasser aus den Poren entweicht und somit ein Sättigungsgrad von 0 vorliegt. Abschließend konnte mit Gleichung 3.9 der gravimetrisch ermittelte Sättigungsgrad S_{gravi} zu jedem Feuchtezustand berechnet werden.

$$S_{\text{gravi}} = \frac{V_{\text{w}}}{V_{\text{p}}} = \frac{(m_{\text{akt}} - m_{\text{tr},105\text{ °C}})}{(m_{150\text{ bar}} - m_{\text{tr},105\text{ °C}})} \quad (3.9)$$

Wie unter Berücksichtigung von Gleichung 2.7 deutlich wird, ergibt sich der Sättigungsgrad aus dem Verhältnis des Volumens des Wassers V_{w} in der Probe zum Porenvolumen V_{p} . Das Volumen des Wassers resultiert aus der Differenz der Probenmasse m_{akt} des

aktuellen Sättigungszustands und der Masse der Probe $m_{tr,105\text{ °C}}$ nach Ofentrocknung. Das Porenvolumen hingegen lässt sich aus der Differenz der Probenmasse $m_{150\text{ bar}}$ nach der Sättigung bei 150 bar und der Masse der Probe $m_{tr,105\text{ °C}}$ nach Ofentrocknung bestimmen. Hierbei wird vereinfachend davon ausgegangen, dass das Wasser in den Poren eine Dichte von $\rho_w = 1,0\text{ kg/dm}^3$ besitzt. Der resultierende Fehler geht dabei sowohl in die Berechnung von V_w als auch von V_p ein und hebt sich daher bei der Ermittlung von S_{gravi} auf. Weiterhin unterstellt diese Vorgehensweise, dass sich der Porenraum V_p des Zementsteins infolge einer Befrostung nicht verändert. Diese Annahme spielt für die Bewertung der Versuchsergebnisse eine wichtige Rolle und wird zu einem späteren Zeitpunkt nochmals eingehend diskutiert.

Im Rahmen der NMR-Messung wurde sowohl der Integralwert (FID-Messung) als auch die Verteilung der Signalintensität (SPI-Messung) der Probe gemessen. Das Ergebnis der FID-Messung ist exemplarisch für eine Zementsteinprobe mit $w/z = 0,40$ in Abbildung 3.11 gegeben. Zu erkennen ist, dass der Sättigungszustand von $S_{gravi} = 1,0$ über die gesamte Zerfallszeit die größte Signalintensität liefert. Wie zu erwarten, sinkt die Signalintensität mit abnehmendem Sättigungsgrad. Beim Sättigungsgrad $S_{gravi} = 0$ ist zu erkennen, dass nach der Totzeit bzw. ab einer Kodierzeit (Zerfallszeit) von ca. 0,1 ms das Signal sehr gering ist.

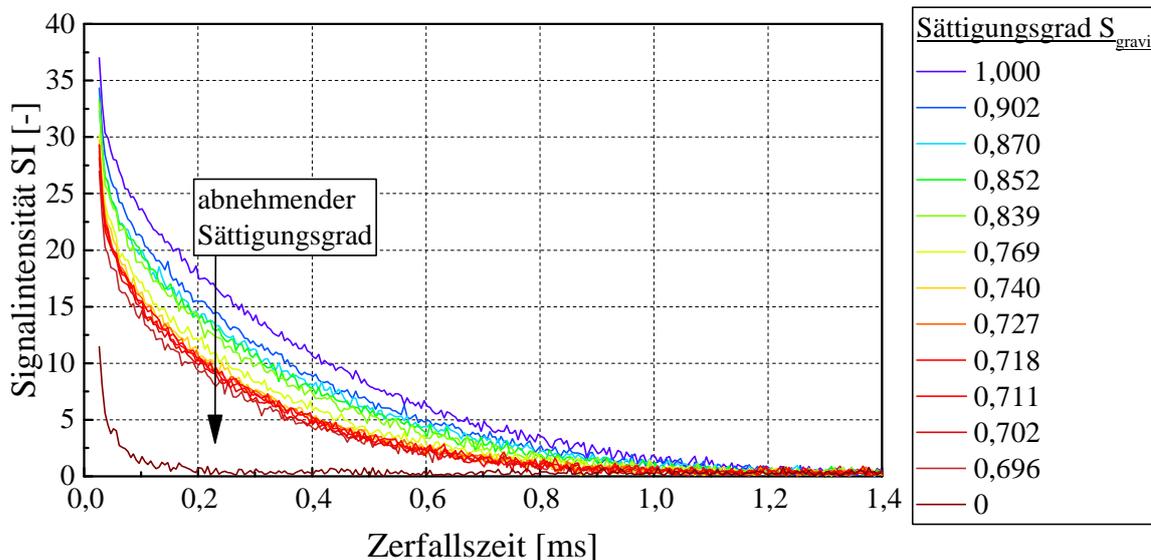


Abbildung 3.11: FID-Signalintensitätszerfall in Abhängigkeit der Zerfallszeit einer Zementsteinprobe mit $w/z = 0,40$ bei verschiedenen Sättigungszuständen

Im Falle der ortsaufgelösten Messungen muss zunächst das Messsignal von Unsicherheiten und Störungen bereinigt werden. Die Ortsabhängigkeit der Sensitivität der Hochfrequenzspule hat nämlich zur Folge, dass das Signal in Richtung der Spulenränder zerfällt. Dieses Phänomen ist in Abbildung 3.12 (links) schematisch abgebildet. Statt einer recht-

eckigen Signalintensitätsverteilung entsprechend der feuchten Probe, die als ideal und theoretisch angenommen wird, erhält man einen bogenförmigen Verlauf der Signalintensität über die gemessene Probe. Die Korrektur des Signals um den Fehler aus der lokalen Sensitivitätsvariation erfolgt durch den Bezug der gemessenen Signalintensität auf die einer Probe mit homogener Spindichte, wie z. B. Silikonöl. Durch den Bezug der Signalintensität der Zementsteinprobe SI_{ZS} auf die der Silikonölprobe SI_{Si} lässt sich die normierte Signalintensität SI_{norm} für jeden Punkt und jede Kodierzeit berechnen (s. Gleichung 3.10).

$$SI_{norm} = \frac{SI_{ZS}}{SI_{Si}} \quad (3.10)$$

Wie in Abbildung 3.12 (rechts) erkennbar, wird durch die Normierung eine schärfere Randbegrenzung beim Profil erzielt.

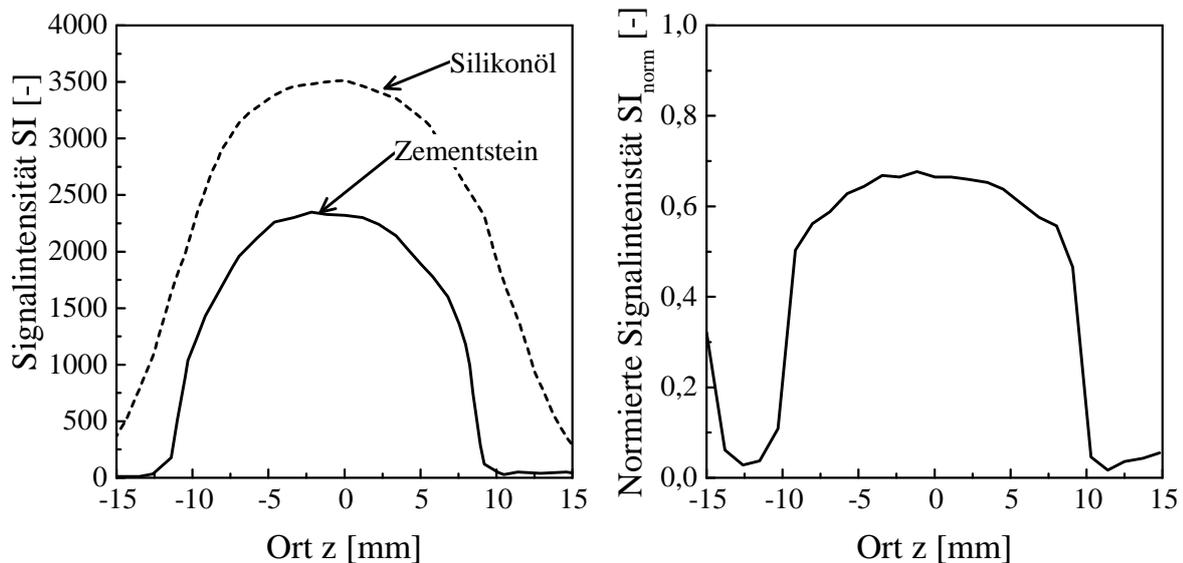


Abbildung 3.12: Verteilung der Signalintensität SI über die Höhe einer Zementsteinprobe und einer Referenzprobe aus Silikonöl (links) sowie nach Normierung des Signals der Zementsteinprobe mittels der Referenzprobe unter Verwendung von Gleichung 3.10 (rechts)

Das Ergebnis der bereinigten SPI-Messung ist exemplarisch für eine Zementsteinprobe mit $w/z = 0,40$ und für die Kodierzeit $70 \mu s$ in Abbildung 3.13 dargestellt. Die größte Signalintensität ergibt sich beim Sättigungsgrad von $S_{gravi} = 1,0$. Wie bei der FID-Messung, sinkt auch bei der SPI-Messung die Signalintensität mit abnehmendem Sättigungsgrad. Beim Sättigungszustand $S_{gravi} = 0$ fällt das Signal auf ein Wert von ca. 0,05 ab. Die sowohl bei der FID- als auch bei der SPI-Messung im trockenen Zustand

($S_{\text{gravi}} = 0$) gemessene geringe Signalintensität resultiert aus den Signalen der wasserhaltigen Festphasen im Zementstein (z. B. Calciumhydroxid) [Gre+00].

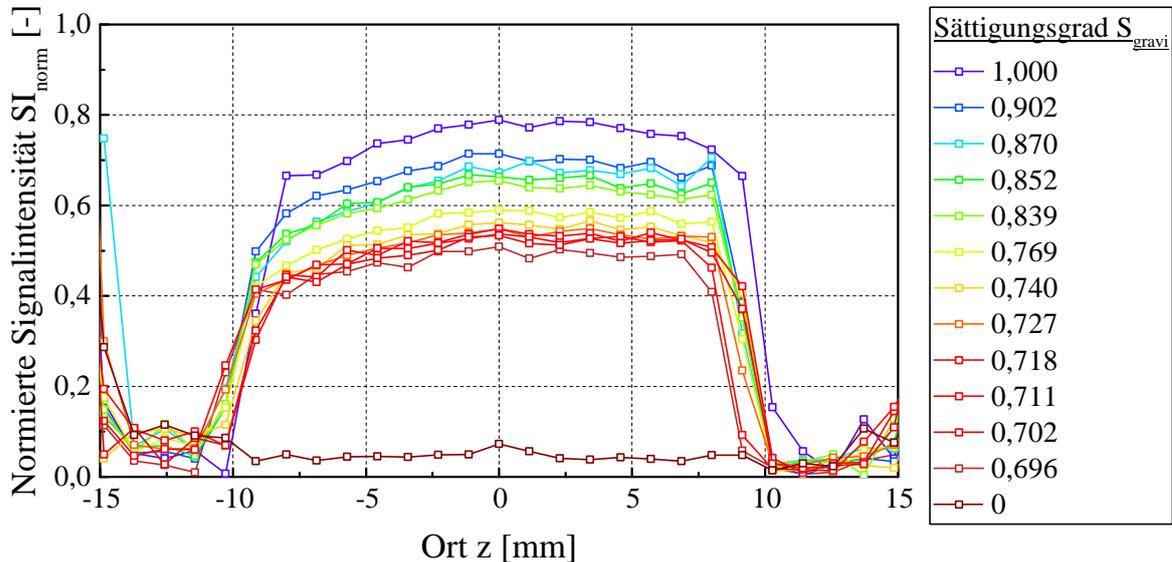


Abbildung 3.13: SPI-Profilmessung einer Zementsteinprobe mit $w/z = 0,40$ bei verschiedenen Sättigungszuständen

Für die Umrechnung der Signalintensitäten in Sättigungsgrade wurde die zu jedem Sättigungszustand gemessene Signalintensität auf die Signalintensität des gesättigten Probekörpers bezogen. Zur Überprüfung des Einflusses des trockenen Zementsteins auf das Signal wurde einmal die gesamte Signalintensität des Probekörpers samt der Festkörperanteile und einmal die gesamte Signalintensität des Probekörpers ohne Berücksichtigung der Signalintensität, die sich aus der Festkörpermatrix ergibt ($S_{\text{gravi}} = 0$), herangezogen. Bei der SPI-Messung wurde jeweils das mit Silikonöl normierte Signal verwendet.

Der funktionale Zusammenhang der FID-Signalintensität und der gravimetrisch ermittelten Sättigungsgrade der untersuchten Zementsteinproben ist für die Kodierzeit $52 \mu\text{s}$ in Abbildung 3.14 (oben) dargestellt. Abbildung 3.14 (oben, links) zeigt die aus den NMR-Daten berechneten Sättigungsgrade ohne die Signalintensität des trockenen Zementsteins, in Abbildung 3.14 (oben, rechts) wurde diese berücksichtigt. Wie aus Abbildung 3.14 ersichtlich, wächst die Signalintensität linear mit zunehmendem Feuchtegehalt, d. h. mit steigendem Sättigungsgrad S in der Probe an. Der Einfluss des trockenen Zementsteins ist vernachlässigbar gering.

Der Zusammenhang der SPI-Signalintensität und der gravimetrisch ermittelten Sättigungsgrade der untersuchten Zementsteinproben ist für die Kodierzeit $70 \mu\text{s}$ in Abbildung 3.14 (unten) dargestellt. Hierbei wurden die Signalintensitäten aller Messpunkte über die Probenhöhe (z -Achse) gemittelt. Auch hier wurde zum einen die Signalintensität ohne (Abbildung 3.14 (unten, links)) und zum anderen mit (Abbildung 3.14 (unten,

rechts)) der Signalintensität des vollständig trockenen Zementsteins berücksichtigt. Auch die SPI-Untersuchung zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen den gravimetrisch und den aus den NMR-Daten ermittelten Sättigungsgraden. Ein Einfluss des trockenen Zementsteins ist auch bei SPI-Messungen vernachlässigbar gering.

Vor dem Hintergrund der hierbei erzielten Ergebnisse erfolgte die Auswertung der NMR-Daten bzw. die Umrechnung der normierten Signalintensitäten SI_{norm} in Sättigungsgrade S_{NMR} durch den Bezug auf die normierte Signalintensität im gesättigten Zustand $SI_{S=1_{\text{norm}}}$ (s. Gleichung 3.11). Da im Rahmen des experimentellen Untersuchungsprogramms primär die Feuchteverteilung der Proben untersucht wurde, erfolgte die Berechnung der Sättigungsgrade aus den Daten der SPI-Messungen nach Gleichung 3.11.

$$S_{\text{NMR}} = \frac{SI_{\text{norm}}}{SI_{S=1_{\text{norm}}}} \quad (3.11)$$

Im Zuge der experimentellen Untersuchung war es nicht möglich gleichzeitig den Feuchtettransport und die Gesamtporosität bei 150 bar zu bestimmen. Deshalb erfolgte die Ermittlung des Signalintensitätsprofils des gesättigten Zustandes $SI_{S=1_{\text{norm}}}$ an Parallelproben (im Folgenden Kalibrierproben genannt). Diese sind jedoch von gleicher Art wie diejenigen Proben, welche in den Wasseraufnahmeversuchen untersucht wurden. Hierzu wurden pro Wasserzementwert mindestens drei Kalibrierproben herangezogen, die den Porenraum des Zementsteins vom jeweiligen Wasserzementwert repräsentativ darstellen. Das Gleiche gilt auch für den untersuchten Mörtel. In Abbildung 3.15 sind die Kalibrierkurven, die sich aus der Mittelung aller Profilkurven ergeben und die den Nenner in Gleichung 3.11 definieren, für zwei verschiedene Kodierzeiten dargestellt.

Die Kalibrierprofile zeigen, dass die Signalintensität des Zementsteins mit zunehmendem w/z-Wert aufgrund der zunehmenden Gesamtporosität steigt. Zementstein mit künstlich eingebrachten Luftporen besitzt im Vergleich zu Zementstein ohne eingeführte Luftporen eine um ca. 6 % höhere Gesamtporosität. Dieser prozentuale Anstieg spiegelt sich auch in der Signalintensität wieder. Mörtel hat aufgrund der deutlich geringeren Gesamtporosität auch eine deutlich geringere Signalintensität. Diese Verhältnisse werden unabhängig von der Kodierzeit beobachtet. Mit zunehmender Kodierzeit erhöht sich allerdings die Ortsauflösung (s. auch Abbildung 3.6). Gleichzeitig nimmt auch das Rauschen zu. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit die Auswertung der SPI-Messdaten bei der Kodierzeit von 70 μs und bei FID-Messdaten bei der Kodierzeit von 52 μs gewählt. In beiden Fällen wird eine Ortsauflösung von ca. 1,14 mm erzielt.

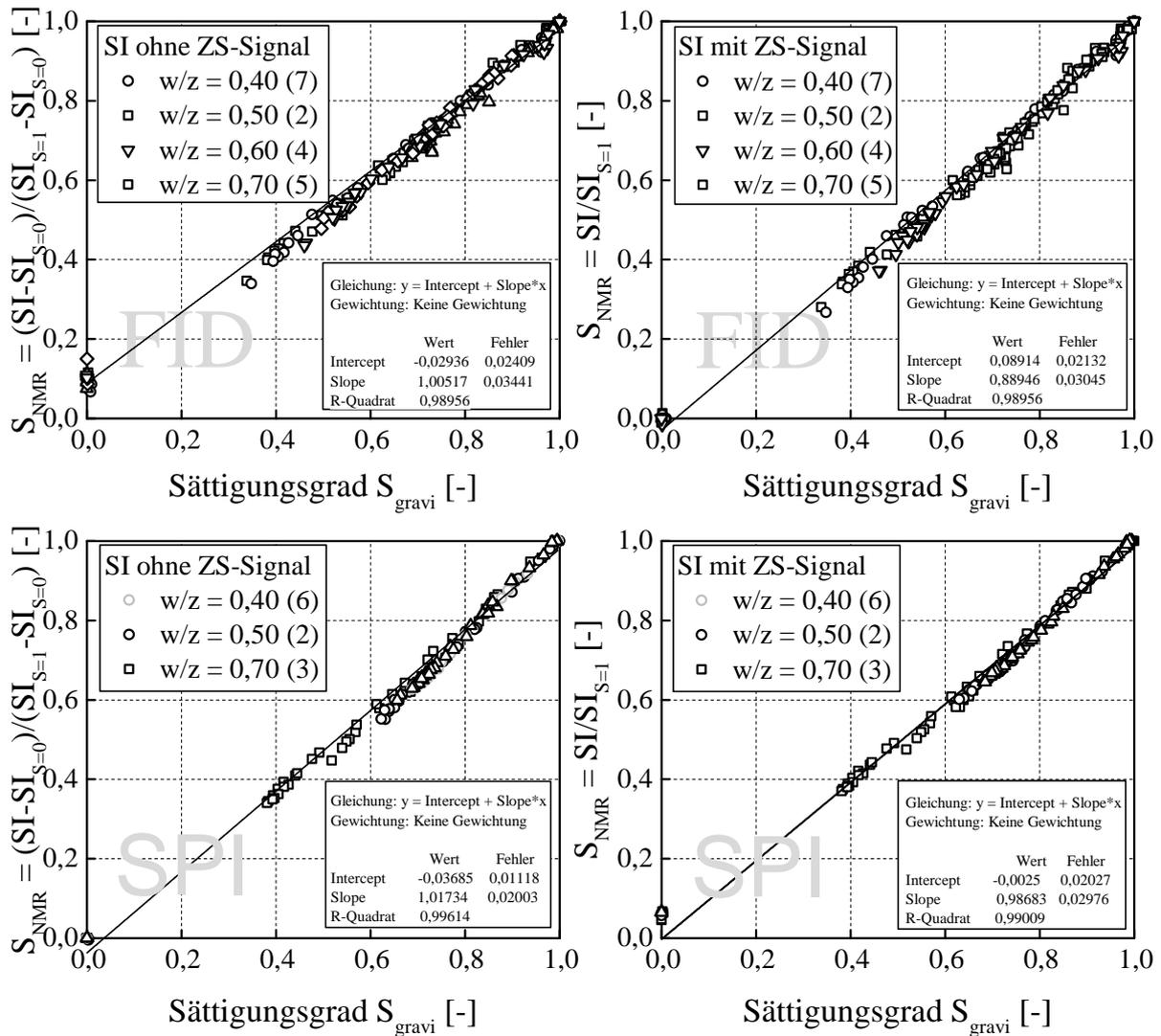


Abbildung 3.14: Abhängigkeit der FID-Signalintensität (Kodierzeit 52 μ s) (oben) bzw. der SPI-Signalintensität (Kodierzeit 70 μ s) (unten) vom gravimetrisch ermittelten Sättigungsgrad, gezeigt für Zementsteinproben mit verschiedenen w/z-Werten (dargestellt ist jede einzelne untersuchte Probe; in Klammern: Anzahl der untersuchten Proben)

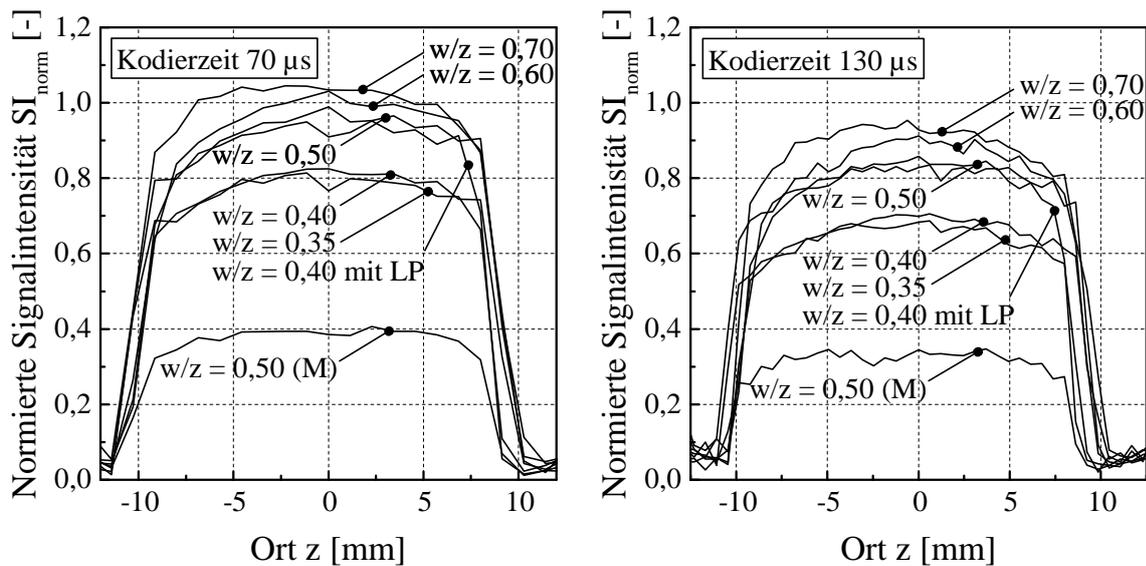


Abbildung 3.15: Verteilung der normierten Signalintensität über die Probenhöhe von Zementstein mit verschiedenen w/z-Werten und Mörtel (M) nach Wassersättigung bei einem Druck von 150 bar für zwei unterschiedliche Kodierzeiten

3.6.4 Messmethoden zur Quantifizierung der Frostschädigung

3.6.4.1 Porenraum und Rissbildung

Zur Charakterisierung der Veränderungen der Porenraumstruktur im Zuge der Frostbeanspruchung wurde die Gesamtporosität zu verschiedenen Zeitpunkten während der Frostbeanspruchung untersucht. Die Bestimmung der Gesamtporosität bzw. der offenen Porosität erfolgte mittels der Wasseraufnahme bei 150 bar (s. Kapitel 3.4.2.1).

Eine weitere Kenngröße, die die innere Porenwandoberfläche von porösen Materialien wiedergibt, ist die sogenannte spezifische Oberfläche. Diese wurde nach dem BET-Verfahren (benannt nach seinen Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller) mit Hilfe von Stickstoffadsorptionsisotherme bestimmt. Die Untersuchungen wurden an Granulat der Korngröße 3 mm bis 5 mm durchgeführt, welches mindestens 14 Stunden bei 105 °C unter Vakuum ausgeheizt wurde.

Die zerstörungsfreie und schnelle Aufzeichnung von Veränderungen an der Prüfoberfläche wurden mit einem digitalen Lichtmikroskop der Fa. Keyence durchgeführt. Somit konnten die eintretende Rissbildung und die Rissentwicklung an der Prüfoberfläche während der Versuchsphase kontinuierlich und zerstörungsfrei verfolgt werden.

3.6.4.2 Relaxationszeituntersuchung

Mittels der Relaxationszeituntersuchung bzw. der Analyse der charakteristischen Zerfallszeit T_2 , die die Kenngröße zur Beschreibung des Signalzerfalls darstellt (s. Kapitel 3.6.1), ergibt sich die Möglichkeit zur Charakterisierung des Porenraums von Zementstein.

Für die Analyse des Porenraumes mittels der NMR-Methode ist entscheidend, dass mit kleiner werdendem Porenradius die Magnetisierung des Wassers nach der Hochfrequenzanregung schneller zerfällt. So hat beispielsweise das freie flüssige Wasser in größeren Zementsteinporen im Verhältnis zu dem in kleinen Poren und zum strukturierten Wasser eine viel höhere T_2 -Zeit. Da der Zementstein ein breites Spektrum an Porenradien aufweist, ist das gemessene Messsignal eine Überlagerung mehrerer Komponenten mit unterschiedlichen T_2 -Zeiten. Durch die Zerlegung des NMR-Messsignals in seine Einzelkomponenten kann Aufschluss über die Wasserverteilung in einzelnen Porenklassen gewonnen werden. Für den Fall, dass alle Poren mit Wasser vollständig gefüllt sind, können ferner Informationen über die Beziehung zwischen der Relaxationszeit und der spezifischen Oberfläche bzw. Porenradienverteilung gewonnen werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte NMR-Untersuchung des Porenraumes erfolgte mittels FID- und CPMG-Messungen. Anhand der FID-Messungen wird die Verteilung der T_2^* -Zeit, aus den CPMG-Messungen die der T_2 -Zeit bestimmt (s. Kapitel 3.6.1). Die Zeiten zwischen der Impulsanregung und der Datenaufnahme sind bei FID-Messungen deutlich geringer als bei CPMG-Messungen, so dass bei CPMG-Daten schnell zerfallende Signalbestandteile gegebenenfalls unzureichend erfasst werden. Allerdings ist bei den CPMG-Daten der Einfluss aus der Magnetfeldinhomogenität geringer. Damit schnelle Zerfälle mit besserem Signal-Rausch-Verhältnis gemessen werden können, wurden die Messungen im Rahmen der Relaxationszeituntersuchung ohne Ortsauflösung analysiert.

Um die schnell zerfallenden Signalbestandteile zu berücksichtigen (gegeben bei den FID-Daten) und um den Einfluss der Feldinhomogenitäten gering zu halten (gegeben bei den CPMG-Daten), wurden die FID- und CPMG-Signale miteinander kombiniert und für die weitere Auswertung herangezogen [Dju+16b]. Die Zerfallszeitverteilung $g(\tau)$ mit dem Zerfallszeitenvektor τ , der 80 logarithmisch verteilten Zerfallszeiten im Intervall von 0,01 ms bis 200 ms enthält, ergibt sich aus dem Signal durch inverse Laplace-Transformation. Genauere Informationen zur Relaxationszeitanalyse sind [Dju+16b] zu entnehmen.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden primär die erzielten Ergebnisse der Versuche zum kapillaren Wasseraufnahmeverhalten bei einer Temperatur von 20 °C sowie einer zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung aufgezeigt und diskutiert. Des Weiteren wird auf die Resultate der Schädigungsuntersuchung sowie der Untersuchung zu den Einfrier- und Auftauprozessen im Zementstein eingegangen. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse bilden die Grundlage für die anschließende Formulierung des Modellansatzes (in Kapitel 5) zur Vorhersage der zeitabhängigen Sättigungs- sowie Schädigungsentwicklung.

4.1 Feuchtetransportverhalten in Zementstein ohne Frosteinwirkung

4.1.1 Systematik der Messungen

Die mittels der NMR-Methode ermittelten Profile des Sättigungsgrads werden am Beispiel des Zementsteins mit $w/z = 0,40$ in Abbildung 4.1 erläutert. Die einzelnen Kurven sind als Mittel aus vier Proben für einige Zeitschritte angegeben. Weitere Zeitschritte finden sich in der Abbildung 7.2 im Anhang.

Bei allen Profilkurven war es erforderlich, die Messwerte der ersten 2 mm bis 3 mm unter den Stirnflächen zu ignorieren. Hierfür sind zum einen Artefakte aus der NMR-Messung (z. B. Randfelder des Magnetfeldes der HF-Spule) und zum anderen Einflüsse, welche sich aus der Umrechnung der Signalintensität in Sättigungsgrade ergeben, verantwortlich. Somit resultiert aus der 20 mm langen Probe ein Profil mit einer Gesamtlänge von ca. 15 mm. Die Ortsauflösung bei den gegebenen Profilen beträgt 1,14 mm. Da sich die höchste Sensitivität der NMR-Magnetfelder in der HF-Spulenmitte befindet, wird die Ortsachse so eingetragen, dass der Ort $z = 0$ mm der Spulenmitte und damit auch der Probenmitte entspricht. Der Ort $z = 6,5$ mm entspricht – unter Berücksichtigung des vernachlässigten Randbereichs – der Prüffläche, die mit Wasser in Kontakt steht. Die fortschreitende Dauer der Wasseraufnahme ist in den folgenden Abbildungen durch einen Pfeil angedeutet.

In Abbildung 4.1 ist zu erkennen, dass die Feuchteverteilung innerhalb der Proben nach der Klimalagerung bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von 65 % praktisch konstant ist und ein Sättigungsgrad von ca. 0,70 vorherrscht. Nach dreitägiger einseitiger Wasserbeaufschlagung steigt in den ersten Millimetern der Probe der Sättigungsgrad auf ca. $S_{NMR} = 1,0$ an. Der Wert des Sättigungsgrads in Probenmitte (Ort $z = 0$ mm) bleibt unverändert bei ca. $S_{NMR} = 0,70$. Mit zunehmender Beaufschlagungsdauer sind steigende Sättigungsgrade und ein flacherer Abfall der Profile an der Saugfront zu beobachten.

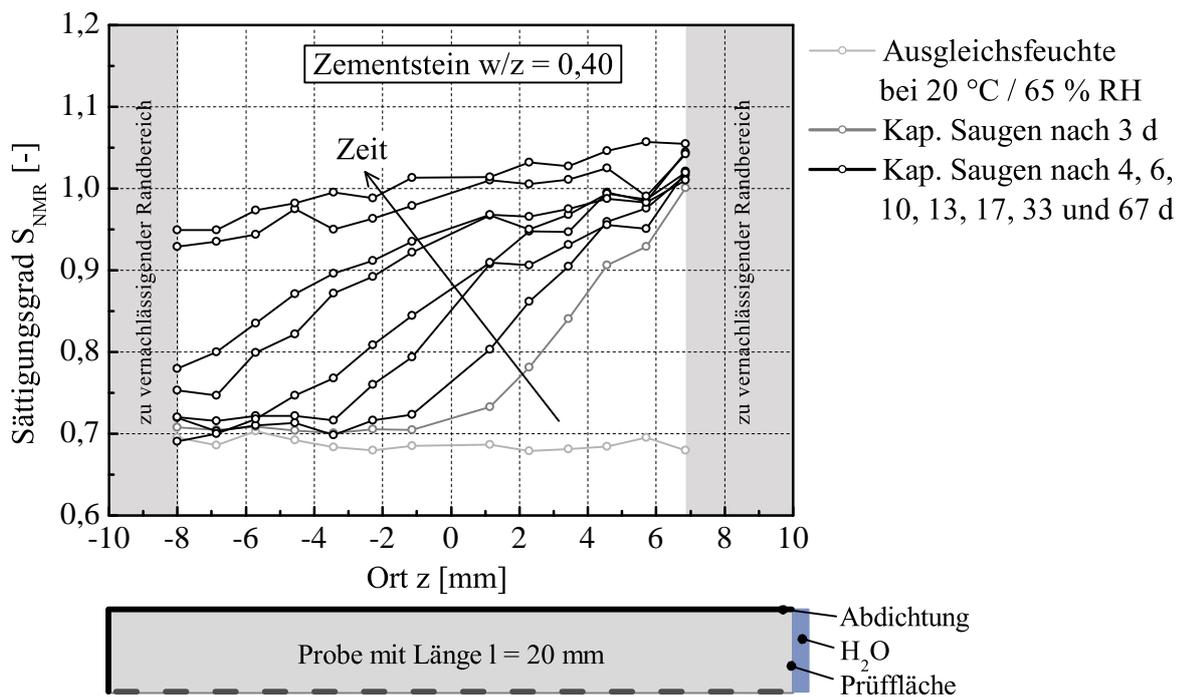


Abbildung 4.1: Profil des Sättigungsgrads während der kapillaren Wasseraufnahme für Zementstein mit $w/z = 0,40$; Mittelwerte aus jeweils vier Proben

Sättigungsgrade größer 1,0 sind unter der Annahme einer gleichbleibenden Mikro- und Porenstruktur während der kapillaren Saugversuche unrealistisch, wenn dann ausgegangen wird, dass unter einem Druck von 150 bar alle für Wasser zugängigen Poren gefüllt werden. Als ein Grund für das geringe Überschreiten von $S_{NMR} = 1,0$ ist die Umrechnung der NMR-Signalintensitäten in Sättigungsgrade zu nennen. Die für die Kalibrierung verwendeten Kalibrierproben besitzen aufgrund der Materialstreuung nicht die exakt gleiche Porosität bzw. das gleiche Porengefüge, so dass der Bezug zu einer Kalibrierprobe mit geringerer Porosität zu höheren Sättigungsgraden führt. Darüber hinaus ergeben sich durch die Probengewinnung geringfügige Unterschiede in den jeweiligen Volumina. So führt beispielsweise eine Radienabweichung um 2-3 % zu einer Abweichung von 5 % beim Sättigungsgrad. Ein weiterer Grund für $S_{NMR} > 1,0$ resultiert aus der Annahme, dass durch die Wassersättigung bei 150 bar alle Poren gesättigt werden. Durch die Was-

Wasseraufnahme über einen längeren Zeitraum kann sich nach Fagerlund (s. Kapitel 2.8.1) aber auch die im Porenwasser enthaltene Luft lösen. Könnte während der Entlüftung vor der Wassersättigung bei 150 bar nicht die gesamte Luft entweichen, so löst sich diese während der Langzeitwasseraufnahme und bewirkt somit eine erhöhte Wasseraufnahme, die nach Gleichung 3.11 zu höheren Sättigungsgraden führt.

Der über die Probenlänge gemittelte Sättigungsgrad aus Abbildung 4.1 ist in Abbildung 4.2 (links) in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Jeder Kurvenpunkt gibt folglich den Mittelwert des über die Probe verteilten Sättigungsgrads zu einem bestimmten Zeitpunkt wieder.

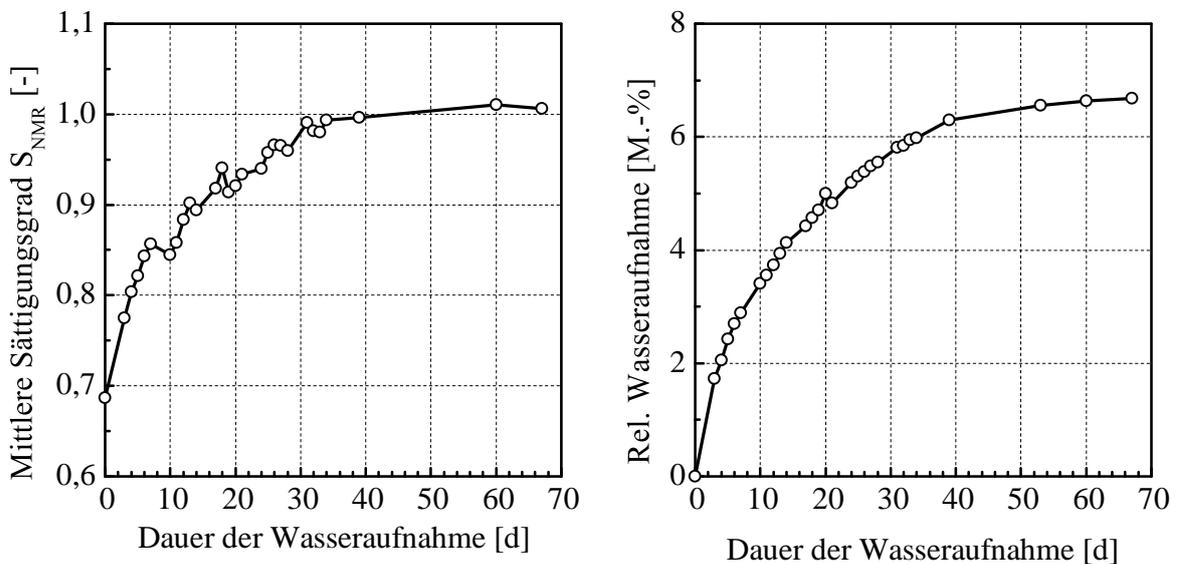


Abbildung 4.2: Zeitlicher Verlauf des mittleren Sättigungsgrads über die Probenlänge (links) und der relativen Wasseraufnahme (rechts) für Zementstein mit $w/z = 0,40$ während der kapillaren Wasseraufnahme

Abbildung 4.2 (rechts) zeigt die dazugehörigen Ergebnisse der gravimetrischen Messung. Dabei wurde bei allen Untersuchungen die relative Wasseraufnahme in M.-% berechnet, die sich aus dem Bezug der aufgenommenen Wassermenge auf die Probenmasse vor Beginn der Wasserlagerung ergibt (s. a. [N7]). Aus der Darstellung geht hervor, dass sich die Wasseraufnahme in zwei Bereiche einteilen lässt. In den ersten 7 Tagen stellt sich eine schnelle Wasseraufnahme, die für den untersuchten Zementstein mit $w/z = 0,40$ zu einem mittleren Sättigungsgrad von ca. 0,85 und einer relativen Zunahme von ca. 3 M.-% führt, ein. Anschließend verlangsamt sich die Wasseraufnahme und führt nach etwa 30 Tagen zu einer vollständigen Sättigung ($S_{NMR} = 1,0$). Die relative Wasseraufnahme erreicht Werte von über 6 %. Eine weitere Wasserbeaufschlagung der Proben führt zu keiner signifikanten Zunahme des Sättigungsgrads.

Die Gegenüberstellung der mit der Zeit ansteigenden Signalintensitätszunahme und der absoluten Wasseraufnahme ist im Anhang in Abbildung 7.3 dargestellt und zeigt einen linearen Zusammenhang. Somit wird – wie bereits in den Vorversuchen zur Datenauswertung (s. Kapitel 3.6.3.2) gezeigt – das eindringende Wasser durch das NMR-Gerät vollständig erfasst.

4.1.2 Einflussparameter

4.1.2.1 Wasserzementwert

Der Einfluss des Wasserzementwertes auf die kapillare Wasseraufnahme wurde an Zementstein mit $w/z = 0,40$ und $w/z = 0,35$ untersucht. Bei einem $w/z = 0,35$ kamen insgesamt drei Proben, bei $w/z = 0,40$ vier Proben zum Einsatz. Die Ergebnisse zu $w/z = 0,40$ entsprechen denen, die in Kapitel 4.1.1 vorgestellt sind. An dieser Stelle sei angemerkt, dass auch Zementsteinproben mit $w/z = 0,50$ untersucht wurden. Allerdings stellte sich während der Versuchsdurchführung heraus, dass alle Proben eine ausgeprägte Rissbildung aufwiesen. Als Ursache hierfür konnte das Einspannen der Proben während des Sägens auf die entsprechende Größe identifiziert werden, die zum Spalten der Proben geführt hat. Eine Wiederholung der Probenherstellung scheiterte, da die neuen Proben ebenfalls Risse aufwiesen. Eine weitere Wiederholung inklusive der Entwicklung einer Alternativmethode zur Probengewinnung war aus Zeitgründen nicht möglich. In Abbildung 4.3 ist die Verteilung des Sättigungsgrads (Mittelwerte) für Zementstein mit $w/z = 0,40$ und $w/z = 0,35$ in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit dargestellt.

Im Klimaraum bei 20 °C und 65 \% RH stellt sich durch die Vorlagerung bei beiden w/z -Werten ungefähr der gleiche Sättigungsgrad von ca. $S_{\text{NMR}} = 0,7$ ein. Nach drei Tagen kapillarer Wasseraufnahme werden in den ersten Millimetern von der Prüffläche entfernt bei Proben mit $w/z = 0,35$ Sättigungsgrade von ca. $S_{\text{NMR}} = 0,9$ gemessen, während bei Proben mit $w/z = 0,40$ dieser Wert deutlich überschritten wird. Mit der Zeit wandert das Wasser in die Probe hinein und führt zu einem Sättigungsgrad von bis zu $S_{\text{NMR}} = 1,0$. Bei Zementstein mit einem w/z -Wert von $0,40$ wandert das Wasser bereits nach ca. 10 Tagen durch die gesamte Probenhälfte. Zu diesem Zeitpunkt befindet sich die Wasserfront im Zementstein mit $w/z = 0,35$ noch in der ersten Probenhälfte und bewegt sich nur allmählich in das Probeninnere. Der maximale Sättigungsgrad während der 68-tägigen Wasserbeaufschlagung beträgt bei Zementstein mit $w/z = 0,35$ ca. $0,95$ und ist nur in den ersten Millimetern von der Beaufschlagungsfläche zu verzeichnen. Im Probeninneren beträgt der Sättigungsgrad ca. $S_{\text{NMR}} = 0,80$.

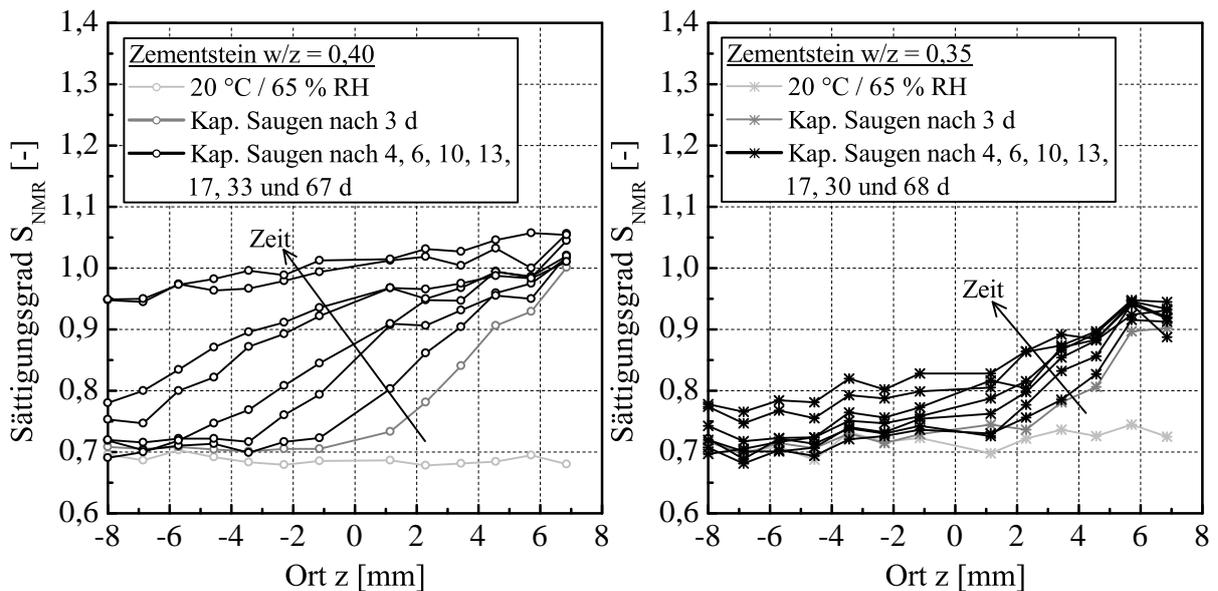


Abbildung 4.3: Profile des Sättigungsgrads während der kapillaren Wasseraufnahme für Zementstein mit $w/z = 0,40$ (links) und $w/z = 0,35$ (rechts); Mittelwerte aus jeweils vier Proben bei $w/z = 0,40$ und drei Proben bei $w/z = 0,35$

Der zeitabhängige, über die Probenlänge gemittelte Sättigungsgrad und die zeitabhängige relative Wasseraufnahme für die verschiedenen w/z -Werte sind in Abbildung 4.4 gegeben. Jeder Kurvenpunkt ergibt sich aus dem über das Probenprofil gemittelten Sättigungsgrad zum entsprechenden Zeitpunkt aus Abbildung 4.3. Bei beiden w/z -Werten ist aus der Darstellung des mittleren Sättigungsgrads zu erkennen, dass in den ersten Tagen eine schnelle Wasseraufnahme erfolgt. Danach verlangsamt sich die kapillare Wasseraufnahme, bei Zementsteinen mit niedrigerem w/z -Wert jedoch stärker. Nach 30 Tagen Wasserbeaufschlagung besitzt der Zementstein mit dem w/z -Wert von 0,35 einen Sättigungsgrad von ca. $S_{\text{NMR}} = 0,82$, während der mit $w/z = 0,40$ einen Wert von $S_{\text{NMR}} = 1,0$ erreicht. Anschließend kommt es bei beiden w/z -Werten zu einer Stagnation der Wasseraufnahme. Das Gleiche ist auch bei der zeitabhängigen Darstellung der relativen Wasseraufnahme zu beobachten. Ein weiteres Ansteigen des mittleren Sättigungsgrads für w/z -Wert von 0,35 ist laut der Untersuchungen von Beddoe und Springenschmid [Bed+99] nicht zu erwarten, da nach ca. einem Monat der Höchtwert der kapillaren Wasseraufnahme erreicht ist. Das zeigen auch die hier vorgestellten Messergebnisse sowohl für $w/z = 0,40$ als auch für $w/z = 0,35$. Die Wasseraufnahme führt mit der Zeit zu einer Selbstabdichtung, bei der u. a. die Hydratation, die Lösung und Ablagerung von Bestandteilen des Zementsteins im Porenraum als maßgebende Mechanismen wirken und somit den Wasseraufnahmeprozess verlangsamen [Ruc+06].

Die Ergebnisse zeigen, dass der w/z -Wert selbst bei vergleichsweise geringen Unterschieden maßgeblich den kapillaren Wassertransport beeinflusst. Mit sinkendem w/z -

Wert nimmt die Porosität ab, womit eine Reduktion der kapillaren Wasseraufnahme einhergeht (s. a. Tabelle 3.5). Des Weiteren wird die über Kapillarporen ablaufende Wasseraufnahme durch eine Verschiebung des Porenspektrums hin zu kleineren Porenradien stark verlangsamt. Den Literaturangaben zufolge (s. Tabelle 2.1) hat das Wasser in den Mikrokapillaren eine stark reduzierte Beweglichkeit. Betrachtet man die Porenradienverteilung in Abbildung 3.2, so ist zu erkennen, dass dieser Bereich mit sinkendem w/z -Wert zunimmt, was zur Drosselung der Wasseraufnahme führt.

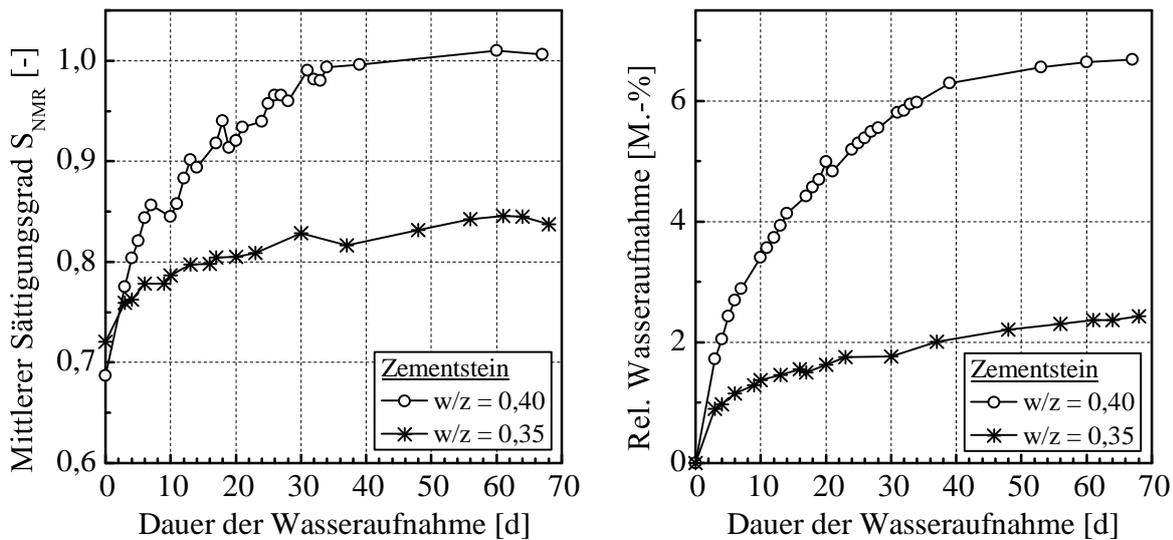


Abbildung 4.4: Zeitlicher Verlauf des mittleren Sättigungsgrads über die Probenlänge (links) und der relativen Wasseraufnahme (rechts) für Zementstein mit $w/z = 0,40$ und $w/z = 0,35$ während der kapillaren Wasseraufnahme

4.1.2.2 Luftporenbildner

Der Einfluss von künstlich eingeführten Luftporen auf die kapillare Wasseraufnahme wurde an Zementstein mit einem w/z -Wert von 0,40 untersucht. Vergleichend dazu wurden parallel Proben ohne künstlich eingebrachte Luftporen gemessen. Aufgrund der Belegung des NMR-Gerätes war die Messung von mehr als zwei Proben in dem vorgesehenen Zeitfenster (warme Phase des Frost-Tauwechsels) nicht möglich.

In Abbildung 4.5 ist die Verteilung des Sättigungsgrads in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit abgebildet (Mittelwert aus zwei Proben). Nach der Lagerung im Klimaraum bei 20 °C und 65 % RH ist bei Proben mit künstlichen Luftporen ca. 55 % des Porenraumes mit Wasser gefüllt ($S_{NMR} = 0,55$), während bei Zementstein ohne Luftporenbildner der Sättigungsgrad ca. $S_{NMR} = 0,70$ beträgt.

Nach der dreitägigen Vorsättigung erhöht sich der Sättigungsgrad bei beiden Probenseerien insbesondere in der ersten Probenhälfte. Während die Proben ohne künstliche Luftporen Sättigungsgrade von ca. $S_{\text{NMR}} = 1,0$ aufweisen, steigt der Sättigungsgrad bei Proben mit künstlich eingebrachten Luftporen maximal auf ca. $S_{\text{NMR}} = 0,72$. Im Laufe der Wasseraufnahme ist insgesamt zu erkennen, dass der Sättigungsgrad bei Zementstein mit künstlichen Luftporen mit der Zeit deutlich langsamer ansteigt als der ohne Luftporen.

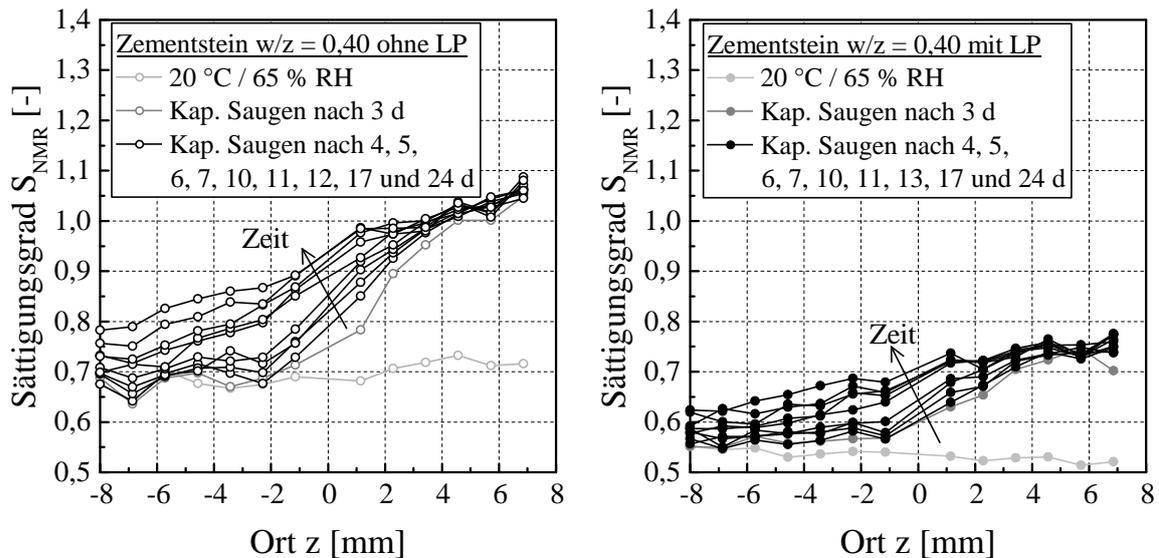


Abbildung 4.5: Profile des Sättigungsgrads während der kapillaren Wasseraufnahme für Zementstein mit $w/z = 0,40$ ohne künstlich eingebrachte Luftporen (LP) (links) und mit künstlich eingebrachten Luftporen (rechts); Mittelwerte aus jeweils zwei Proben

Aus der Darstellung des über die Probenlänge gemittelten Sättigungsgrads in Abbildung 4.6 geht hervor, dass die zeitabhängige Geschwindigkeit der Wasseraufnahme unabhängig von den eingebrachten Luftporen ist. Allerdings geht auch hierbei hervor, dass der Sättigungsgrad bei Zementstein ohne Luftporen einen deutlich höheren Wert als der Zementstein mit eingeführten Luftporen aufweist. Abbildung 4.6 (rechts) zeigt, dass der Unterschied in der relativen Wasseraufnahme für Zementstein mit oder ohne eingebrachte Luftporen minimal ist.

Die Unterschiede im Sättigungsgrad resultieren aus der unterschiedlichen Porosität, die bei der Berechnung des Sättigungsgrads berücksichtigt wird (s. Gleichung 3.9 und Gleichung 3.11). Aufgrund der geringeren Porosität von Zementstein ohne Luftporen hat dieser bei gleicher Menge an aufgenommenen Wasser einen höheren Sättigungsgrad, was sich auch bei der Darstellung der relativen Wasseraufnahme widerspiegelt.

Während der kapillaren Wasseraufnahme führen künstliche Luftporen zu einer geringfügigen Reduktion des Wasseraufnahmevermögens (Abbildung 4.5). Die Luftporen unter-

brechen die Kapillarporen und begrenzen somit die Wasseraufnahme und insbesondere die Eindringtiefe durch Kapillarkräfte [Lun97]. Dies ist vor allem bei Proben mit großem Anteil an Kapillarporen zu erwarten [Lun97]. Bei Proben mit hohem Anteil an Gelporen, was bei dem untersuchten Zementstein mit $w/z = 0,40$ (s. a. Abbildung 3.2) der Fall ist, spielt dieser Effekt eine untergeordnete Rolle.

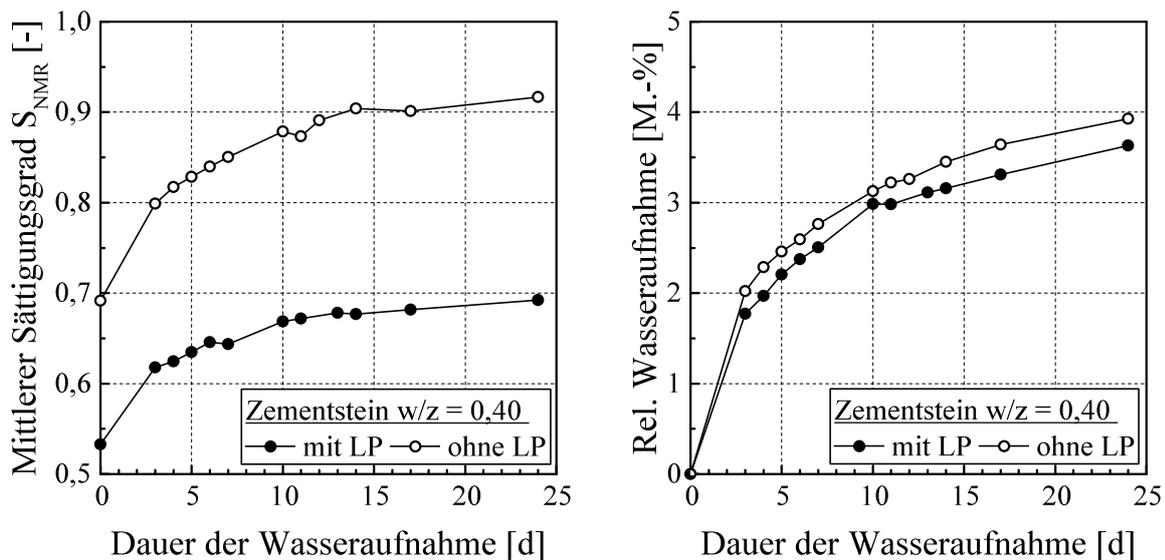


Abbildung 4.6: Zeitlicher Verlauf des mittleren Sättigungsgrads über die Probenlänge (links) und der relativen Wasseraufnahme (rechts) für Zementstein mit $w/z = 0,40$ ohne und mit künstlich eingebrachten Luftporen (LP) während der kapillaren Wasseraufnahme

4.1.2.3 Probenlänge

Der Einfluss der Probenlänge auf das Transportverhalten von Wasser wurde an Zementsteinproben mit einem w/z -Wert von 0,40 untersucht. Um die maximale Eindringtiefe der Wasserfront bei langen Proben zu bestimmen, wurde zunächst eine 10 cm lange Zementsteinprobe in ihrer gesamten Länge im NMR-Gerät gemessen. Die Profilmessung für lange Proben erfolgte in sieben Messabschnitten (1 x 10 mm, 6 x 15 mm), anschließender räumlicher Verschiebung der Probe und späterer Zusammensetzung der Einzelmessungen zu einem Gesamtprofil. Grund hierfür ist das knapp 2 cm lange "Field of View" des NMR-Gerätes, in welchem Messwerte korrekt aufgezeichnet werden können. Im Unterschied zu den zuvor beschriebenen Messungen wird in Abbildung 4.7 die Position der Messung durch den Abstand von der Prüffläche beschrieben.

Die Ergebnisse der ortsaufgelösten Feuchtemessung während der kapillaren Wasseraufnahme der langen Zementsteinprobe von 10 cm sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Nach

Abzug der durch Randeﬀekte beeinflussten Randzone ergibt sich eine effektive Gesamtlänge von ca. 9,5 cm. Die scheinbare Änderung des Sättigungsgrads in den einzelnen Messbereichen des Probeninneren sind NMR-technische Artefakte. Diese technisch bedingten Messungenauigkeiten (Rauschen) ergeben sich bei Messung von langen Proben und sind zu vernachlässigen. Bei der hier untersuchten Zementsteinprobe ist zu erkennen, dass sie einen höheren Sättigungsgrad bereits zu Beginn der Wasserbeaufschlagung aufweist als vergleichbare Proben in anderen Versuchen (z. B. Abbildung 4.1). Dies liegt an der vorzeitigen Abdichtung nach der Bohrung, die die Schaffung der Ausgleichsfeuchte bei 65 % RH verlangsamt. Die Detailansicht des Randbereichs in Abbildung 4.7 (rechts) zeigt, dass sich die kapillare Wasseraufnahme auf die ersten 20 mm konzentriert. Nach 50-tägiger Wasseraufnahme ist keine signifikante Zunahme des Sättigungsgrads ab einer Probentiefe von 20 mm zu verzeichnen. Basierend auf den Untersuchungen von Beddoe und Springenschmid [Bed+99] ist im DAfStb-Heft 555 [Iva06] festgelegt, dass nach etwa einem Monat der Kapillarbereich eine Eindringtiefe von maximal 7 cm erreicht. Aufgrund von Selbstheilungseffekten infolge der Wechselwirkung zwischen Zementgel und dem eindringenden Wasser ist die für grobporige Materialien gültige \sqrt{t} -Beziehung zwischen der Eindringtiefe und der Zeit für längere Wasserbeaufschlagung bei feinporigen Materialien, wie Beton, Mörtel oder Zementstein, nicht anwendbar [Ruc+06; Iva06].

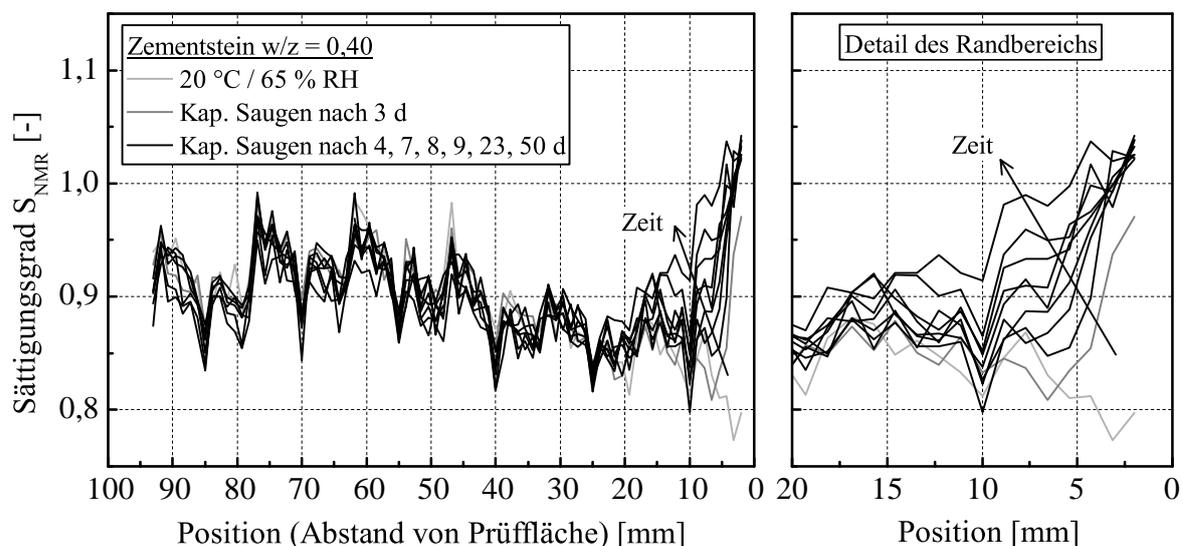


Abbildung 4.7: Profile des Sättigungsgrads während der kapillaren Wasseraufnahme für eine Zementsteinprobe mit $w/z = 0,40$ und einer Probenlänge von 10 cm

Im Rahmen eines weiteren Versuchs wurde im nächsten Schritt die kapillare Wasseraufnahme von 10 cm und 2 cm langen Zementsteinproben parallel beobachtet. Der Vergleich der kapillaren Wasseraufnahme, bei welchem immer lediglich die ersten 2 cm (ausgehend von der Prüffläche) gemessen wurden, ist in Abbildung 4.8 für den Zeitpunkt nach der

Wasserbeaufschlagungsdauer von 0, 2 und 22 Tagen für alle Proben abgebildet. Zu erkennen ist, dass sich der Wassertransport bei beiden Probenlängen ähnlich entwickelt.

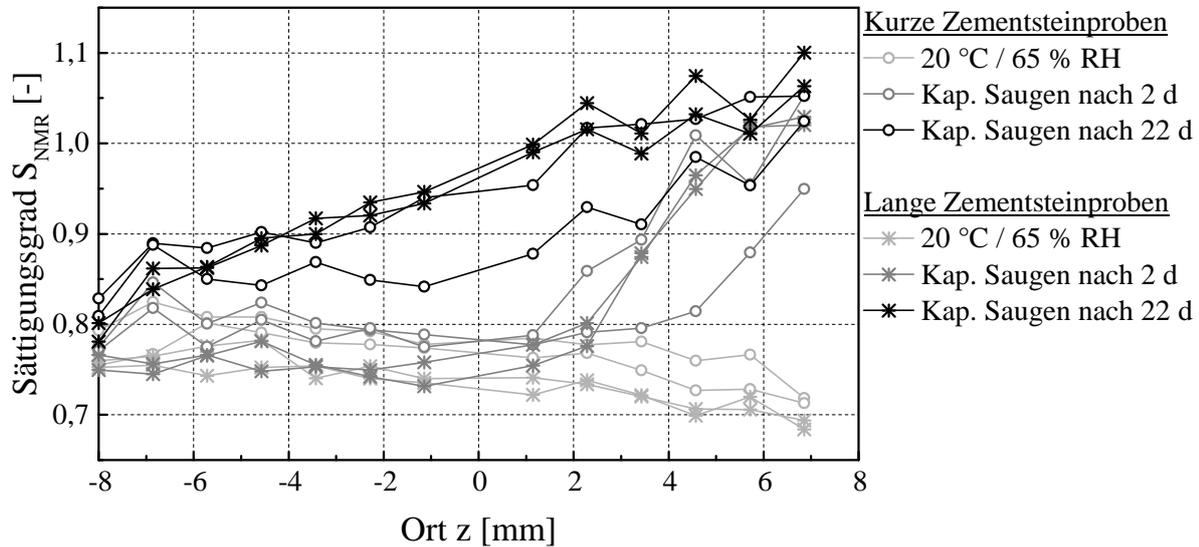


Abbildung 4.8: Profile des Sättigungsgrads während der kapillaren Wasseraufnahme für Zementstein mit $w/z = 0,40$ und einer Probenlänge von 10 cm bzw. 2 cm

Der zeitabhängige, über die Probenlänge bzw. die ersten 2 cm der Probenlänge gemittelte Sättigungsgrad und die dazugehörige gravimetrische Untersuchung sind in Abbildung 4.9 zusammengefasst. Zur besseren Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Probenlängen bei den gravimetrischen Ergebnissen wurde hierzu die zeitabhängige absolute Massen- bzw. Wasserzunahme dargestellt. In beiden Fällen sind die Ergebnisse der einzelnen Proben dargestellt. Wie bereits schon in Abbildung 4.8 zu sehen, wird auch hier in Abbildung 4.9 deutlich, dass der Sättigungsgrad bzw. die absolute Wasserzunahme von langen Proben im Laufe des Versuchs schneller ansteigt als der von den kurzen Proben. Gleichzeitig ist zu sehen, dass eine der beiden kurzen Proben dem Sättigungsgradverlauf der langen Proben folgt. Ursache der großen Abweichung im Rahmen dieses Versuchs bei kurzen Proben konnte nicht gefunden werden.

Die größere absolute Wasserzunahme von langen Proben war auch zu erwarten, da aufgrund des insgesamt größeren Probenvolumens auch mehr Porenräume zur Verfügung stehen, die mit Wasser gefüllt werden können. Das Wasser, das in die lange Probe eindringt, wird weiter ins Probeninnere transportiert, so dass zusätzliches Wasser von der Prüffläche aufgenommen werden kann. Bei kurzen Proben dringt das Wasser ein und kann aufgrund der fehlenden Länge nicht weitertransportiert werden. Die Saugkraft ist ausgeschöpft, so dass insgesamt weniger Wasser von den kurzen Proben aufgenommen wird.

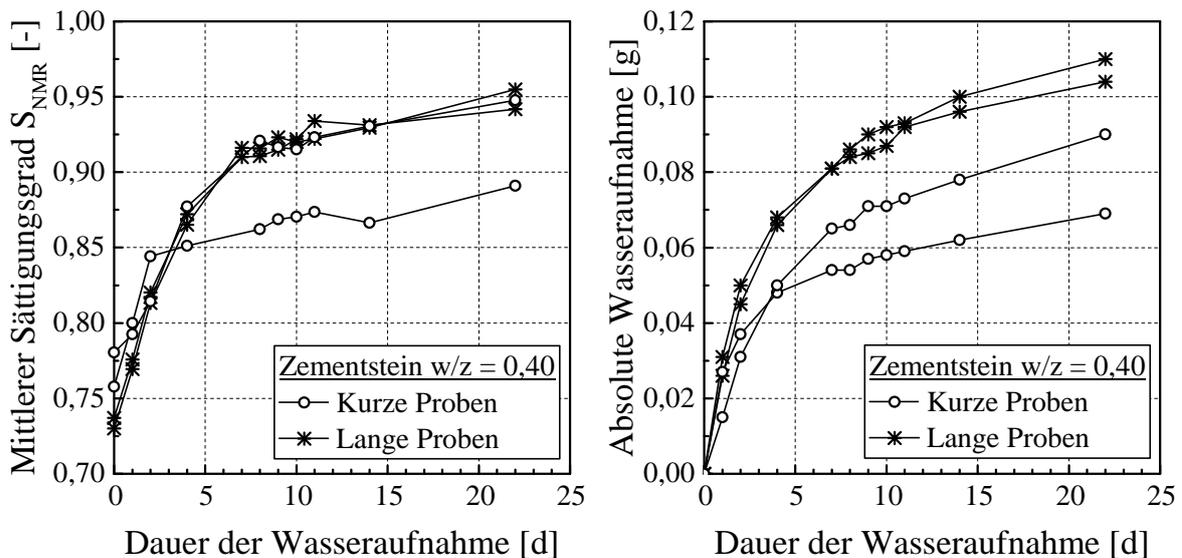


Abbildung 4.9: Zeitlicher Verlauf des mittleren Sättigungsgrads über die Probenlänge (links) und der absoluten Wasseraufnahme (rechts) während des kapillaren Saugens für Zementstein mit $w/z = 0,40$ und einer Probenlänge von 10 cm bzw. 2 cm; der Sättigungsgrad der langen Probe wurde aus den ersten 20 mm von der Prüffläche aus gemessenen Profilwerten ermittelt

4.1.3 Schlussfolgerung

Die Untersuchung des Feuchtetransportverhaltens in Zementstein ohne Frosteinwirkung war notwendig, um die Wasseraufnahme ohne und mit Einwirkung der Frost-Tauwechselbeanspruchung vergleichen zu können. Dadurch wird ermöglicht das Transportverhalten von Wasser während der Frostbeanspruchung besser zu verstehen und quantitativ von dem kapillaren Saugen abzugrenzen.

Die wesentliche Erkenntnis aus den Untersuchungen war, dass sich selbst beim reinen kapillaren Saugen ohne Frosteinwirkung relativ hohe Sättigungsgrade v. a. in der Randzone einstellen und Werte bis zu 1,0 erreicht werden können. Bei Zementsteinen mit $w/z = 0,40$ werden bereits nach wenigen Tagen die ersten Millimeter des Probenrandbereichs gesättigt. Nach etwa zwei Monaten sind alle unter einem Druck von 150 bar für Wasser zugängigen Poren gefüllt. Mit sinkendem w/z -Wert wird auch der Sättigungsgrad reduziert. Die Zugabe von Luftporenbildnern erzeugte neben dem Rückgang der Wasseraufnahme im Randbereich auch die Verlangsamung des Wassertransportes ins Probennere. Darüber hinaus zeigte sich kein eindeutiger Einfluss der Probenlänge auf den Wasseraufnahmetransport.

4.2 Feuchtetransportverhalten in Zementstein infolge einer abgeschlossenen Frosteinwirkung (Ex situ Experimente)

4.2.1 Systematik der Messungen

Im Zuge der Untersuchung des Wassertransportverhaltens infolge der Frost-Tauwechselbeanspruchung wurde bei allen Experimenten an gleichartigen Proben auch immer die kapillare Wasseraufnahme verfolgt (s. vorangehendes Kapitel). Um die Streuung, die aus der Herstellung resultiert, zu erfassen, wurden die Proben aus verschiedenen Zementleimmischungen gewonnen. Ferner war die Herstellung einer großen Probenanzahl aus einer Zementleimmischung aufgrund des geringen Fassungsvermögens des Mixers nicht möglich.

Wie bereits in Kapitel 3.5 erläutert, wurden alle Proben zunächst drei Tage der reinen kapillaren Wasseraufnahme ausgesetzt (Vorsättigung). Anschließend wurde die Gruppe der Proben, die zur Untersuchung des Frostsaugverhaltens vorgesehen waren, der Frost-Tauwechselbeanspruchung unterworfen. Pro Tag wurden 2 Frost-Tauwechsel gefahren, so dass während der Frostbeanspruchung zwei Frost-Tauwechsel einen Tag Wasseraufnahme repräsentieren (s. Kapitel 3.5). Die Proben zur Untersuchung des reinen kapillaren Saugens wurden ohne Unterbrechung in Kontakt mit Wasser belassen. In den Grafiken wurde in den Legenden die Trennung der Wasseraufnahme vor und nach der Vorsättigung vorgenommen, um die Profile des kapillaren Saugens mit denen vom Frostsaugen vergleichen zu können.

In Abbildung 4.10 ist die orts aufgelöste Wasseraufnahme während des Frostversuchs mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$ (rechts) und im Vergleich dazu während des kapillaren Saugens (links) exemplarisch für Zementstein mit $w/z = 0,40$ dargestellt. Die einzelnen Kurven sind als Mittel aus vier Proben abgebildet. Die Ortsauflösung betrug auch hier 1,14 mm. Wie bereits in Kapitel 4.1.1 erläutert, werden aufgrund von NMR-Artefakten bei der Darstellung der orts aufgelösten Messergebnisse die ersten 2 mm bis 3 mm des Probenrands nicht abgebildet.

Im Falle des Frostversuchs wurde nach der dreitägigen Vorsättigung mit der Befrostung begonnen, d. h. es wurden zwei Frost-Tauwechsel pro Tag durchgeführt, während bei der kapillaren Wasseraufnahme die Temperatur konstant bei 20 °C gehalten wurde. Aus Abbildung 4.10 ist ersichtlich, dass nach der gleichen Zeitdauer (beachte: 2 FTW = 1 Tag) die Wasseraufnahme infolge der zyklischen Frostbeanspruchung das kapillare Wasseraufnahmevermögen bei Weitem übersteigt (s. a. Abbildung 7.5 im Anhang). Zum einen dringt die Wasserfront schneller in das Probeninnere bei der zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung ein, zum anderen werden höhere Sättigungsgrade erreicht. Die kapillargesättigten Proben aus Abbildung 4.10 (links) wurden zusätzlich im Anschluss an den kapillaren Saugversuch nach 67 Tagen einer Frost-Tauwechselbeanspru-

chung mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$ ausgesetzt. Im linken Diagramm sind die Profile für den Sättigungsgrad nach 8 und 20 Frost-Tauwechsell dargestellt. Zu erkennen ist, dass die zyklische Temperaturbeaufschlagung den Sättigungsgrad im Probeninneren weiter über einen Sättigungsgrad größer 1,0 hinaus ansteigen lässt.

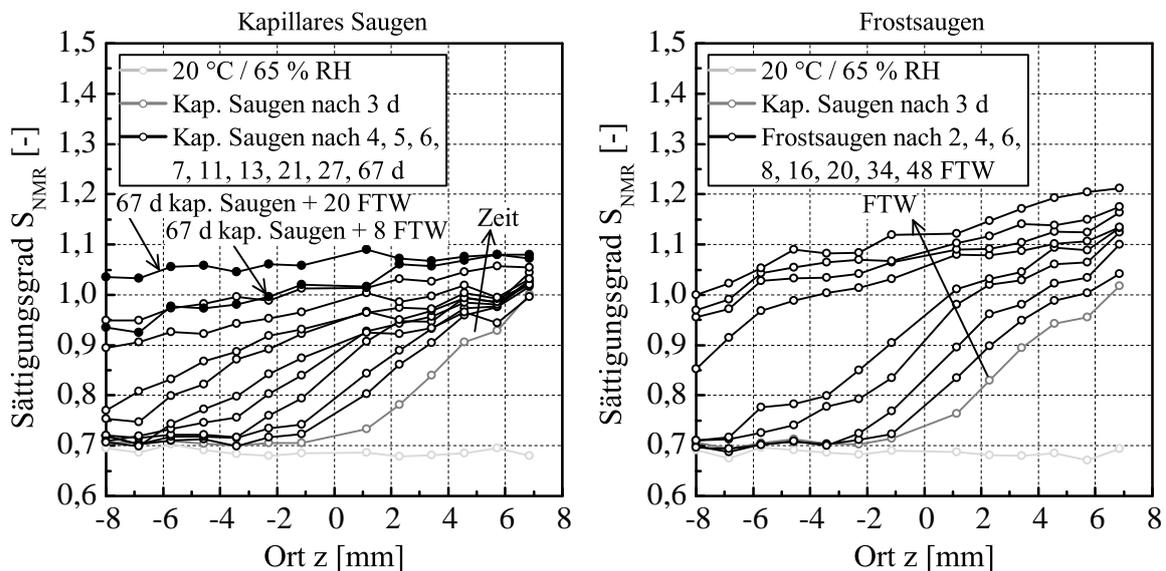


Abbildung 4.10: Profile des Sättigungsgrads während der kapillaren Wasseraufnahme (links) und des Frostsaugens (rechts) für Zementstein mit $w/z = 0,40$; Mittelwerte aus jeweils vier Proben

Die Profile der Einzelmessungen jeder Probe sind in Abbildung 7.4 im Anhang aufgezeigt. In Tabelle 7.2 im Anhang sind für ausgewählte Orte und Zeitpunkte des Versuchs der Mittelwert, Standardabweichung sowie der Variationskoeffizient angegeben. Es ist zu erkennen, dass die Messergebnisse vor dem Hintergrund des geringen Serienumfangs vergleichsweise geringe Streuungen aufweisen, welche auch bei der Untersuchung des Porenraumes des Zementsteins (s. Kapitel 3.4.2.1) beobachtet wurden.

Der zeitliche Verlauf des über die Probenlänge gemittelten Sättigungsgrads für die Wasseraufnahme bei der zyklischen Frostbeanspruchung mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$ sowie die kapillare Wasseraufnahme sind in Abbildung 4.11 zusammengefasst. Dabei ist deutlich der Einfluss der zyklischen Temperaturbeanspruchung zu erkennen. Diese führt bereits nach wenigen Frost-Tauwechsell zu einem Anstieg der Wasseraufnahme, welche die durch die Kapillarität aufgenommene Menge an Wasser überschreitet. Nach ca. 20 Frost-Tauwechsell ist ein Abflachen des Kurvenverlaufs und somit ein verlangsamtes Frostsaugen infolge der Frostbeanspruchung zu beobachten.

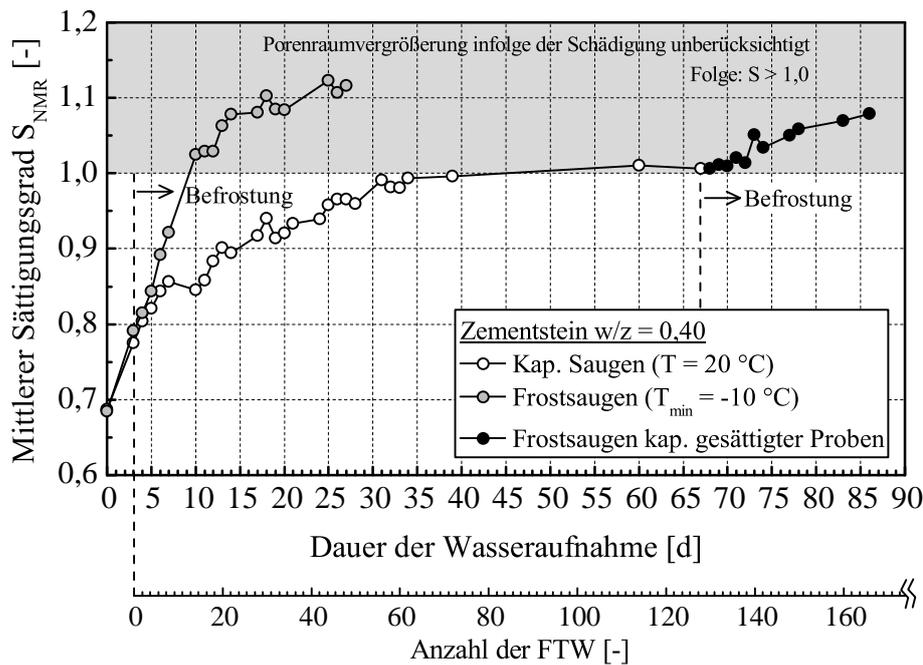


Abbildung 4.11: Zeitlicher Verlauf des mittleren Sättigungsgrads über die Probenlänge während der Wasseraufnahme bei 20 °C und bei der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{min} = -10$ °C für Zementstein mit $w/z = 0,40$

Ursache für den beschleunigten Wassertransportprozess bei der zyklischen Befrostung ist die Wirkung der in Kapitel 2.5.2.5 beschriebenen Mikroislinsenpumpe. Durch diesen Mechanismus können Porenräume wassergesättigt werden, die ein geringes oder sogar kein kapillares Wasseraufnahmevermögen besitzen. Grund hierfür sind die beim Gefrieren infolge der Porenradius-Gefrierpunktbeziehung entstehenden Druckunterschiede in der Zementsteinmatrix, welche beim Auftauen durch Nachsaugen des auf der Oberfläche befindlichen freien Wassers ausgeglichen werden (s. Kapitel 2.5.2.5).

Wie aus den Ergebnissen zu erkennen ist, führt die Frost-Tauwechselbeanspruchung nicht nur zu einer höheren Feuchteaufnahme, sie bewirkt auch eine Gefügeschädigung. Aus Abbildung 4.10 (rechts) geht hervor, dass bereits nach ca. 2 bis 4 Frost-Tauwechseln Sättigungsgrade über 1,0 in der Randzone zur Prüffläche erreicht werden. Nach 28 Frost-Tauwechseln stellt sich ein Sättigungsgrad von bis zu $S_{NMR} = 1,2$ in der oberen Probenhälfte ein. Dies resultiert aus dem Wasser in bzw. der Sättigung von Mikrorissen, die durch die Volumenzunahme des gefrierenden Wassers im Porenraum entstanden sind. Füllen sich diese neuen Porenräume bzw. Risse mit Wasser, wird dies durch die NMR-Methode als ein Anstieg in der Signalintensität erfasst. Dadurch kann die gemessene normierte Signalintensität SI_{norm} die normierte Signalintensität $SI_{S=1_{norm}}$ einer vollständig gesättigten jedoch ungerissenen Probe, die als Referenz verwendet wird (s. Glei-

chung 3.11), übersteigen. Entsprechend ergeben sich so Sättigungsgrade $S_{\text{NMR}} > 1,0$. Somit ist die berechnete Zunahme des Sättigungsgrads S_{NMR} über 1,0 ein Maß für das Volumen der durch den Frostangriff erzeugten Porositätsänderung bzw. Rissbildung.

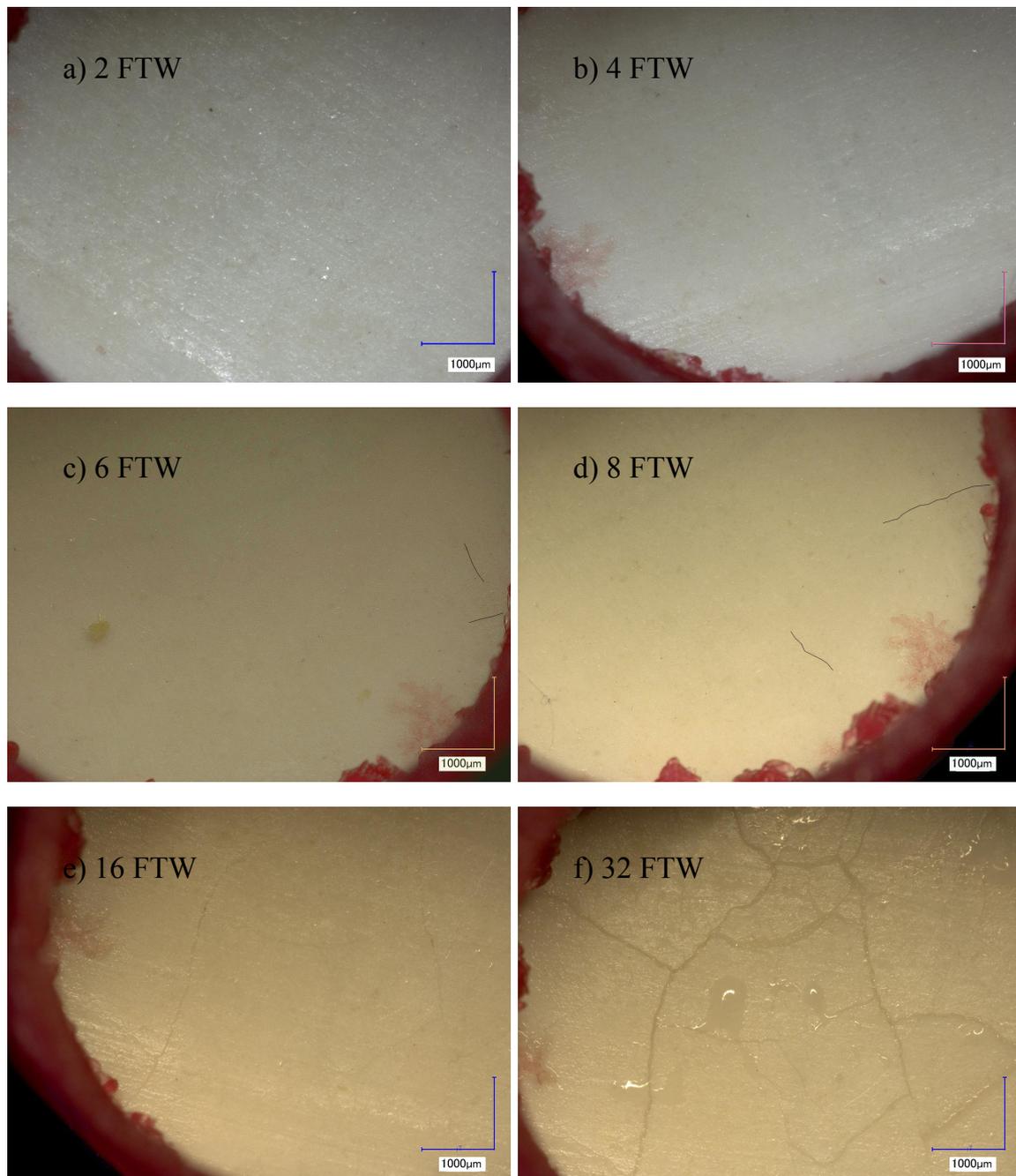


Abbildung 4.12: Mikroskopische Aufnahme einer Zementsteinprobe mit $w/z = 0,40$ nach 2, 4, 6, 8, 16 und 32 Frost-Tauwechselln mit $T_{\text{min}} = -10\text{ °C}$ (Risswurzeln wurden nur bei c) und d) angedeutet, sonst nicht speziell kenntlich gemacht)

Begleitende mikroskopische Untersuchungen zeigen, dass sich bei Erreichen des Sättigungsgrads von $S_{\text{NMR}} = 1,0$ in den ersten Millimetern der Prüfseite erste sichtbare Risse an der Prüffläche ausbilden. Abbildung 4.12 zeigt exemplarisch die Rissbildung einer der Zementsteinproben zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Probe stammt aus der Reihe des Frostversuchs aus Abbildung 4.10. Die dazugehörige Profilmessung und der daraus über die Probenlänge gemittelte Sättigungsgrad sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Aus der Profilmessung ist zu erkennen, dass nach 4 Frost-Tauwechseln der Sättigungsgrad im Randbereich der Prüfseite einen Wert von 1,0 erreicht. Wird der über die Probenlänge gemittelte Sättigungsgrad betrachtet, hat die Probe zu diesem Zeitpunkt einen Sättigungsgrad von 0,85. Zu diesem Zeitpunkt ist an der Prüffläche mikroskopisch kein Riss zu sehen. Nach 6 Frost-Tauwechseln ist der erste sichtbare Riss erkennbar (s. Abbildung 4.12). Der mittlere Sättigungsgrad nach 6 Frost-Tauwechseln liegt bei ca. $S_{\text{NMR}} = 0,91$, wohingegen ortsaufgelöst in der ersten Probenhälfte der Sättigungsgrad Werte von ca. 1,05 erreicht. Die mikroskopischen Ergebnisse zeigen nach 16 Frost-Tauwechseln deutlich erkennbare Risse. Zu diesem Zeitpunkt ist der Sättigungsgrad annähernd in der gesamten Probe über dem Wert von $S_{\text{NMR}} = 1,0$.

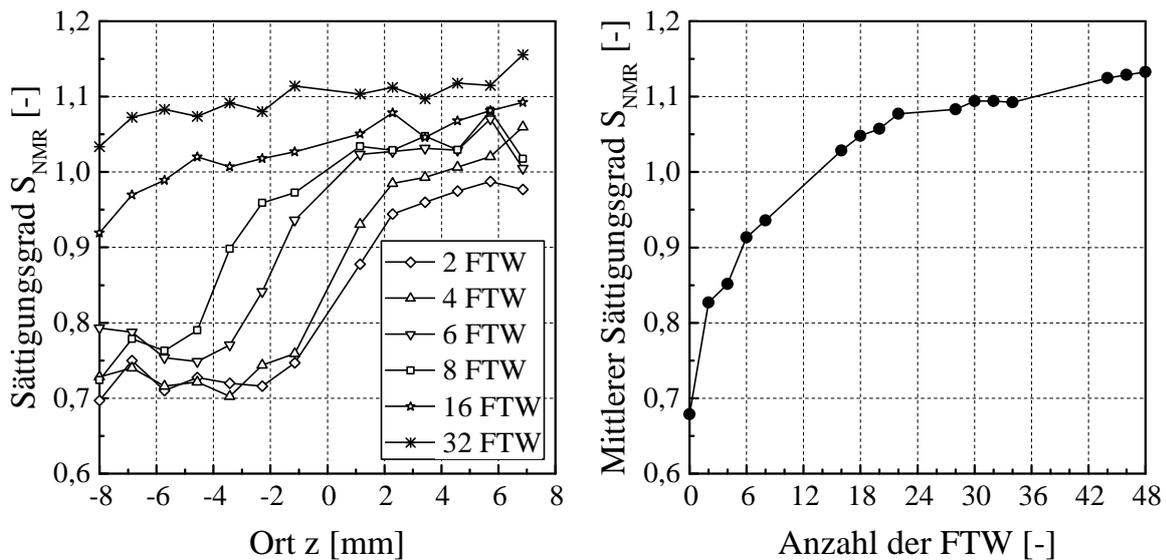


Abbildung 4.13: Profile des Sättigungsgrads (links) und der daraus über die Probenlänge gemittelter Sättigungsgrad für eine Zementsteinprobe mit $w/z = 0,40$ während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\text{min}} = -10 \text{ }^\circ\text{C}$

4.2.2 Einflussparameter

4.2.2.1 w/z-Wert

Zur Untersuchung des Einflusses des Wasserzementwertes auf das Frostsaugen wurde Zementstein mit $w/z = 0,35$, $w/z = 0,40$ und $w/z = 0,50$ verwendet. Hierzu wurden bei $w/z = 0,35$ drei, bei $w/z = 0,40$ vier und bei $w/z = 0,50$ zwei Proben getestet. Aufgrund der begrenzten Messdauer in der warmen Phase eines Frost-Tauwechsels konnten bei den Versuchen mit der Minimaltemperatur von $T_{\min} = -10\text{ °C}$ maximal vier Proben gemessen werden. Bei der Untersuchung der Proben mit $w/z = 0,35$ war eine Probe im Vorfeld gerissen und wurde deshalb nicht verwendet. Bei $w/z = 0,50$ standen aufgrund der in Kapitel 4.1.2.1 geschilderten Problematik bei der Probenherstellung lediglich zwei Proben zur Verfügung. In Abbildung 4.14 ist die orts aufgelöste Verteilung des Sättigungsgrads für die verschiedenen Wasserzementwerte während der Frostprüfung mit einer Minimaltemperatur von $T_{\min} = -10\text{ °C}$ dargestellt.

Bei allen Zementsteinen stellt sich während der Vorlagerung in Abhängigkeit des w/z-Wertes ein bestimmter Sättigungsgrad ein. Zu erkennen ist, dass nach der Klimalagerung bei 65 % RH Proben mit $w/z = 0,50$ einen geringeren Sättigungsgrad aufweisen als die Proben mit einem niedrigeren Wasserzementwert. Grund hierfür ist die höhere Bindekapazität für Wasser von kleineren Poren, deren Gehalt mit sinkendem w/z-Wert zunimmt. Die dreitägige Wasseraufnahme bewirkt bei allen Zementsteinen eine Zunahme des Sättigungsgrads, die bei Zementsteinen mit höheren w/z-Werten aufgrund der höheren Kapillarporosität stärker ausgeprägt ist. Infolge der anschließenden Frost-Tauwechselbeanspruchung ist sowohl die Wasserzunahme als auch der Feuchtetransport ins Probeninnere mit sinkendem w/z-Wert deutlich reduziert. Der Grund hierfür ist in der unterschiedlichen Porenradienverteilung zu sehen.

Aus den Ergebnissen der Quecksilberdruckporosimetrie geht hervor, dass mit sinkendem w/z-Wert der Anteil an Gel- und Kapillarporen abnimmt und damit auch die Gesamtporosität. Durch die Verschiebung der Porenradien hin zu Poren mit kleinerem Durchmesser kann die Mikroislinsepumpe weniger effektiv arbeiten und die Wasseraufnahme infolge des Einfrierens und Auftauens wird gebremst.

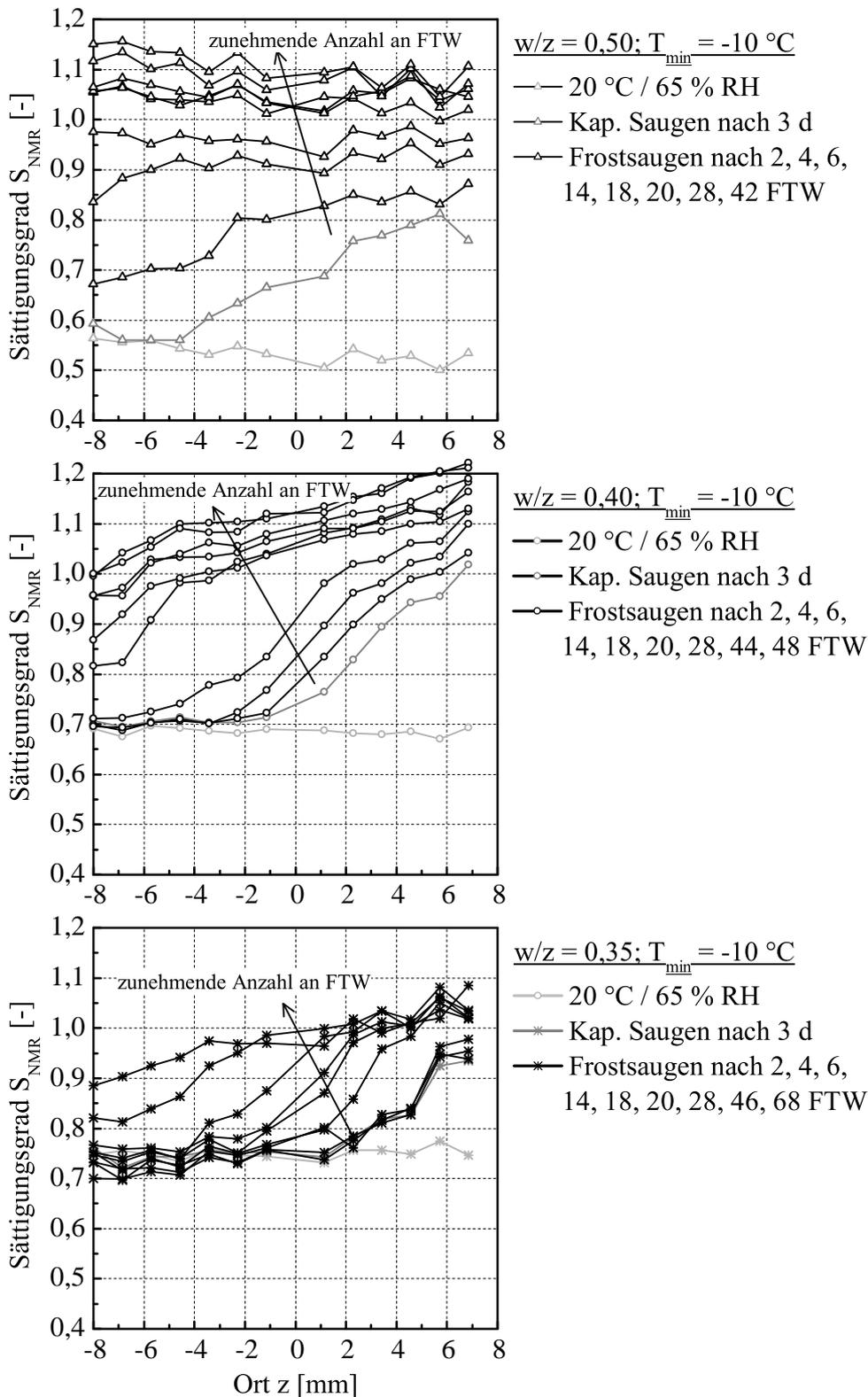


Abbildung 4.14: Profile des Sättigungsgrads während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{min} = -10$ °C für Zementstein mit $w/z = 0,50$ (oben), $w/z = 0,40$ (Mitte) und $w/z = 0,35$ (unten)

Abbildung 4.15 zeigt den über die Probenlänge gemittelten Sättigungsgrad über die Dauer der Wasseraufnahme bzw. die Anzahl der Frost-Tauwechsel.

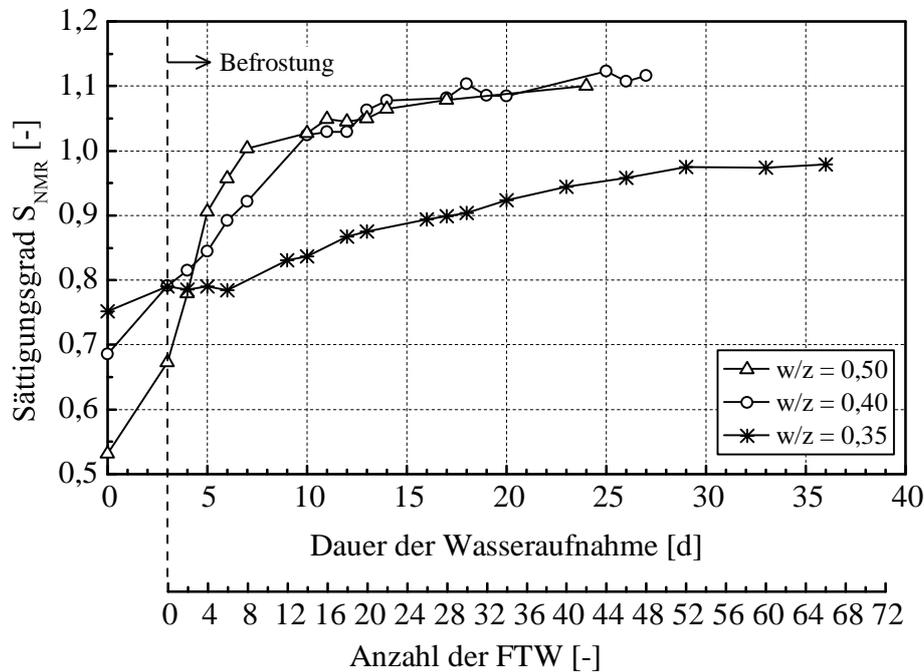


Abbildung 4.15: Zeitlicher Verlauf des mittleren Sättigungsgrads über die Probenlänge während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$ für Zementsteine mit $w/z = 0,50$, $w/z = 0,40$ und $w/z = 0,35$

In den ersten Frost-Tauwechseln steigt bei w/z -Werten von 0,50 und 0,40 der Sättigungsgrad signifikant an. Entsprechend der höheren Porosität ist insbesondere bei w/z -Wert von 0,50 eine schnelle Zunahme des Sättigungsgrads zu verzeichnen. Bereits nach 8 Frost-Tauwechseln wird der Sättigungsgrad von 1,0 erreicht, während bei Zementstein mit $w/z = 0,40$ erst nach 14 Frost-Tauwechseln der Sättigungsgrad von 1,0 überschritten wird. Mit fortschreitender zyklischer Frostbeanspruchung wird die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme herabgesetzt. Bei Zementstein mit $w/z = 0,35$ wird das Frostsaugen nach ca. 6 Frost-Tauwechseln aktiviert und erreicht nach 68 Frost-Tauwechseln einen mittleren Sättigungsgrad von ca. $S_{NMR} = 0,85$. Bezieht man die Werte der Sättigungsgrade der beaufrosteten auf den entsprechenden Wert der unbefrosteten Proben aus Abbildung 4.4, ist erkennbar, dass die Beschleunigung des Wasseraufnahmeprozesses infolge Frost vergleichbar mit der kapillaren Wasseraufnahme ist.

Durch die zyklische Frostbeanspruchung wird die Mikroislinsenpumpe aktiviert, die eine beschleunigte Wasseraufnahme bewirkt und somit auch die Poren mit einem geringeren kapillaren Wasseraufnahmevermögen mit Wasser füllt. Mit sinkendem Wasserzementwert wird die Wirkung der Mikroislinsenpumpe aufgrund der Verschiebung der

Porenradienverteilung hin zu Poren mit kleineren Porenradien, die schwieriger mit Wasser zu füllen sind, gedrosselt.

Der Unterschied im Sättigungsgrad zwischen dem w/z -Wert von 0,40 und 0,35 ist ausgeprägter als zwischen dem w/z -Wert von 0,40 und 0,50. Zum einen spielt dabei die geringere Porositätsdifferenz zwischen dem w/z -Wert von 0,40 und 0,50 eine Rolle. Zum anderen ist die Porenradienverteilung bei Zementstein mit $w/z = 0,35$ hin zu kleineren Poren verschoben und besitzt einen geringeren Anteil an Kapillarporen im Vergleich zu dem Zementstein mit höheren w/z -Werten. Bei Zementstein mit $w/z = 0,40$ und $w/z = 0,50$ ist der Anteil an Kapillarporen bzw. Mikrokapillarporen etwa in der gleichen Größenordnung, so dass der Sättigungsgrad geringere Unterschiede im Vergleich zu $w/z = 0,40$ mit $w/z = 0,35$ aufweist.

4.2.2.2 Frosttemperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Intensität der Temperaturbeanspruchung auf das Frostsaugen wurde die Minimaltemperatur T_{\min} der Frost-Tauwechsel variiert. Die Abkühl- und Auftaugeschwindigkeit von 10 K/h (s. a. Abbildung 3.3) blieben konstant. Untersucht wurden Zementsteinproben mit einem w/z -Wert von 0,40 bei Minimaltemperaturen von -5 °C , -7 °C , -10 °C und -20 °C . Bei dem Versuch mit $T_{\min} = -20\text{ °C}$ wurden insgesamt zwei, bei $T_{\min} = -10\text{ °C}$ und bei $T_{\min} = -7\text{ °C}$ insgesamt vier und bei $T_{\min} = -5\text{ °C}$ insgesamt drei Zementsteinproben verwendet. Die Frost-Tauwechseln mit $T_{\min} = -20\text{ °C}$ haben eine kürzere warme Phase im Vergleich zu denen mit höheren Minimaltemperaturen, so dass hier maximal zwei Proben gemessen werden konnten. Bei dem Versuch mit der Minimaltemperaturen $T_{\min} = -5\text{ °C}$ war eine Probe in der Frostruhe verrutscht, so dass sie nicht mit der Prüfflüssigkeit in Kontakt stand und verworfen werden musste. Die Einzelmessungen zu jeder Probe sind in Tabelle 7.3 bis Tabelle 7.6 im Anhang aufgeführt.

In Abbildung 4.16 sind die Ergebnisse der orts aufgelösten Änderung des Sättigungsgrads während der Frostversuche dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass mit abnehmender Minimaltemperatur der Sättigungsgrad in der Probe schneller ansteigt und dass die Wasserfront schneller in die Probe eindringt. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus den Versuchen zum reinen kapillaren Wasseraufnahmeverhalten ohne Frosteinwirkung (s. Kapitel 4.1 und Abbildung 4.1) ist ersichtlich, dass die zyklische Frostbeanspruchung mit einer Minimaltemperatur von -5 °C offensichtlich keine beschleunigte Wasseraufnahme bewirkt. Den Ergebnissen zufolge setzt der Effekt der Mikroeislinsepumpe erst ab einer Minimaltemperatur kleiner als -5 °C , spätestens ab -7 °C , ein und führt zu einer signifikanten Erhöhung der Wasseraufnahme gegenüber dem reinen kapillaren Saugen (Erklärung siehe unten).

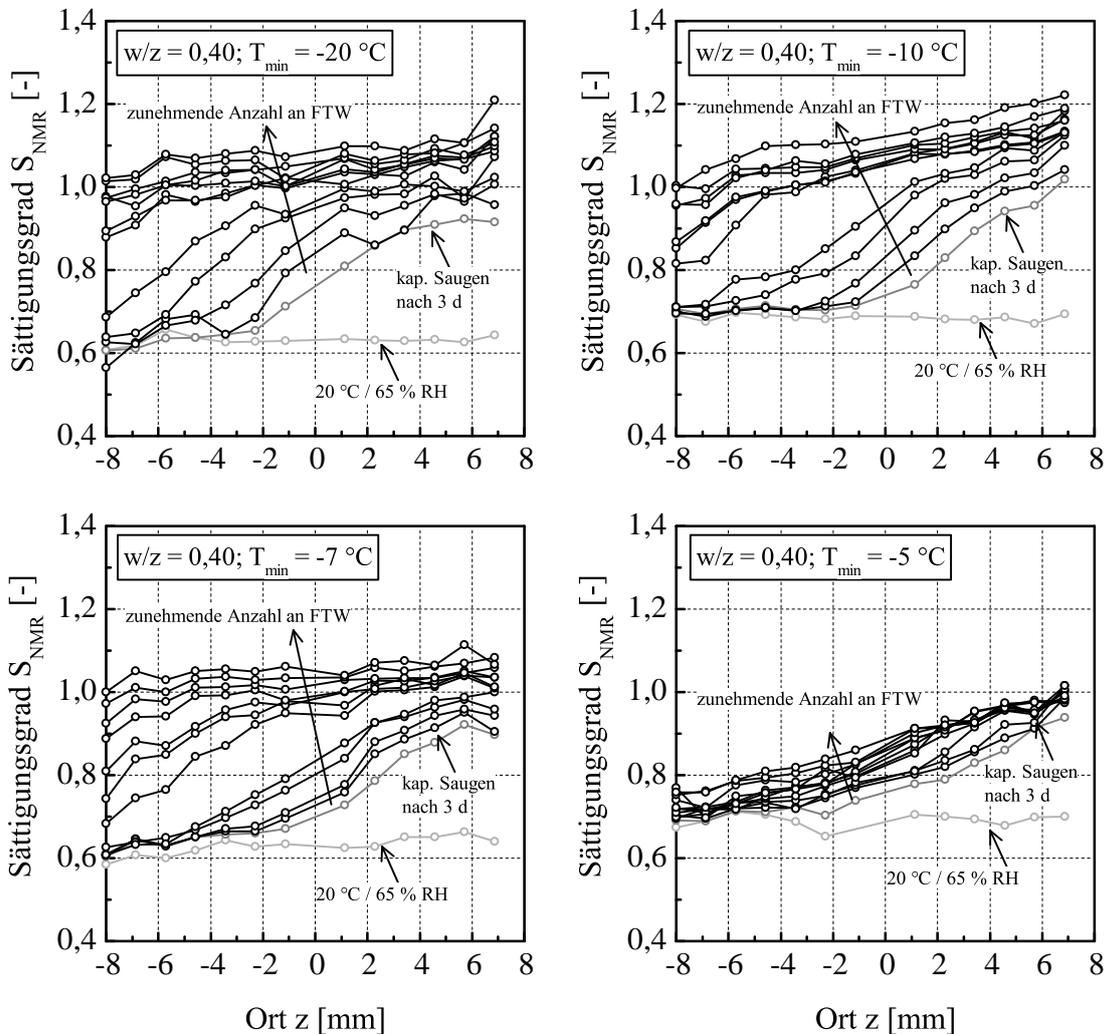


Abbildung 4.16: Profile des Sättigungsgrads während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{min} = -5\text{ °C}$, $T_{min} = -7\text{ °C}$, $T_{min} = -10\text{ °C}$ und $T_{min} = -20\text{ °C}$ für Zementstein mit $w/z = 0,40$ (Messzeitpunkte während der Frost-Tauwechselbeanspruchung: nach 2, 4, 6, 8, 14, 16, 18, 20, 22, 28 und 42 FTW); Mittelwerte aus jeweils zwei ($T_{min} = -20\text{ °C}$), vier ($T_{min} = -10\text{ °C}$), vier ($T_{min} = -7\text{ °C}$) bzw. drei ($T_{min} = -5\text{ °C}$) Proben

Der zeitliche Verlauf der über die Probenlänge gemittelten Sättigungsgrade ist in Abbildung 4.17 gegeben. Wie bei Abbildung 4.16 fällt auch hier bei der Betrachtung der Versuchsergebnisse zunächst auf, dass die Ausgangssättigungsgrade bei 20 °C / 65 % RH der Temperaturserien $T_{\min} = -7\text{ °C}$ und $T_{\min} = -20\text{ °C}$ geringfügig von den anderen abweichen. Die Streuung beträgt hier zwischen 9 % und 13 % und entspricht der Streuung, die auch bei der Ermittlung der Porosität der Proben festgestellt wurde. Vor diesem Hintergrund kann berechtigterweise argumentiert werden, dass die unterschiedlichen Ausgangssättigungsgrade auf unterschiedliche Ausgangsporositäten der untersuchten Proben zurückgeführt werden können. Da sich in den meisten Versuchen, welche im Rahmen der gesamten Arbeit durchgeführt wurden, häufiger ein Sättigungsgrad von ca. 0,70 nach der Klimalagerung einstellte und um eine Vergleichbarkeit der einzelnen Kurven zu ermöglichen, wurden die Ergebnisse der Temperaturserien $T_{\min} = -7\text{ °C}$ und $T_{\min} = -20\text{ °C}$ korrigiert. Als Korrekturfaktor wurde die entsprechende Abweichung der einzelnen Kurve für die Kurvenschar herangezogen und der Verlauf durch den Korrekturfaktor angepasst.

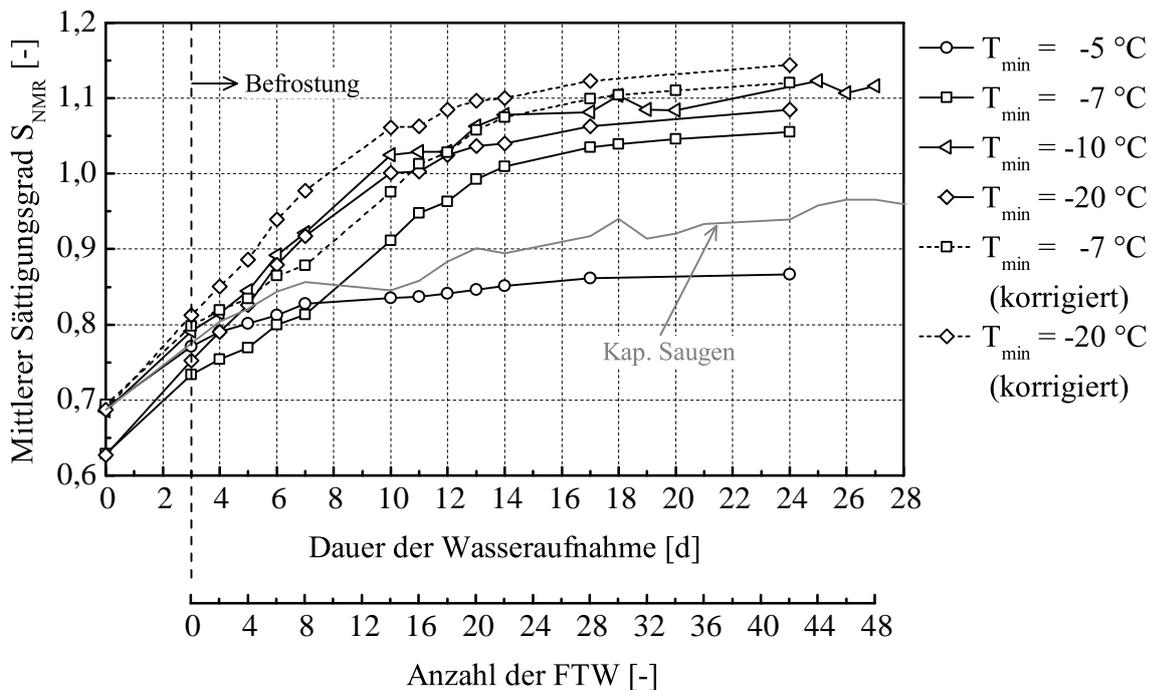


Abbildung 4.17: Zeitlicher Verlauf des mittleren Sättigungsgrads über die Probenlänge für Zementstein mit $w/z = 0,4$ während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -5\text{ °C}$, $T_{\min} = -7\text{ °C}$, $T_{\min} = -10\text{ °C}$ und $T_{\min} = -20\text{ °C}$

Aus dem Vergleich mit dem ebenfalls dargestellten Verlauf der kapillaren Wasseraufnahme wird weiterhin deutlich, dass die zyklische Frostbeanspruchung mit einer Minimaltemperatur von $T_{\min} = -5\text{ °C}$ keine Erhöhung des Sättigungsgrads bewirkt, die das kapil-

lare Wasseraufnahmevermögen übersteigt (vgl. Abbildung 4.2). Hierbei sei erwähnt, dass ein Ausbleiben des Gefrierens der Prüflüssigkeit stattgefunden hat, obwohl Temperaturmessungen im Rahmen des Versuchs zeigten, dass die Temperatur unter 0 °C gefallen ist. Grund hierfür kann das Lösen von Stoffen aus dem Zementstein bzw. der Porenlösung sein, die den Gefrierpunkt der Prüflüssigkeit herabsetzen ([Gru+80; Set97]). Dieser Aspekt wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht untersucht.

Aus dem funktionalen Zusammenhang zwischen dem über die Probenlänge mittleren Sättigungsgrad und der Minimaltemperatur zu verschiedenen Zeitpunkten der Frostbeanspruchung in Abbildung 4.18 zeigt sich eindeutig die zunehmende Sättigung mit abnehmender Minimaltemperatur des Frost-Tauwechsels. Wiederholte Frost-Tauwechsel mit $T_{\min} = -5\text{ °C}$ zeigen einen geringen Einfluss auf den Sättigungsgrad im Vergleich zum reinen kapillaren Saugen. Da die einzelnen Messpunkte der einzelnen Kurven aus verschiedenen Versuchsreihen stammen, ist der geringere Sättigungsgrad bei der gleichen Temperatur nach 42 Frost-Tauwechseln – wie bereits oben erwähnt – auf die Streuung der Porosität zurückzuführen. Das Herabsetzen der Minimaltemperatur von $T_{\min} = -5\text{ °C}$ auf $T_{\min} = -10\text{ °C}$ bewirkt eine deutliche Erhöhung des Sättigungsgrads. Nach einer größeren Anzahl an Frost-Tauwechseln ist diese Zunahme ausgeprägter. Eine weitere Senkung der Minimaltemperatur von -10 °C auf -20 °C bewirkt unabhängig von der Anzahl der Frost-Tauwechsel keine signifikante Änderung des Sättigungsgrads.

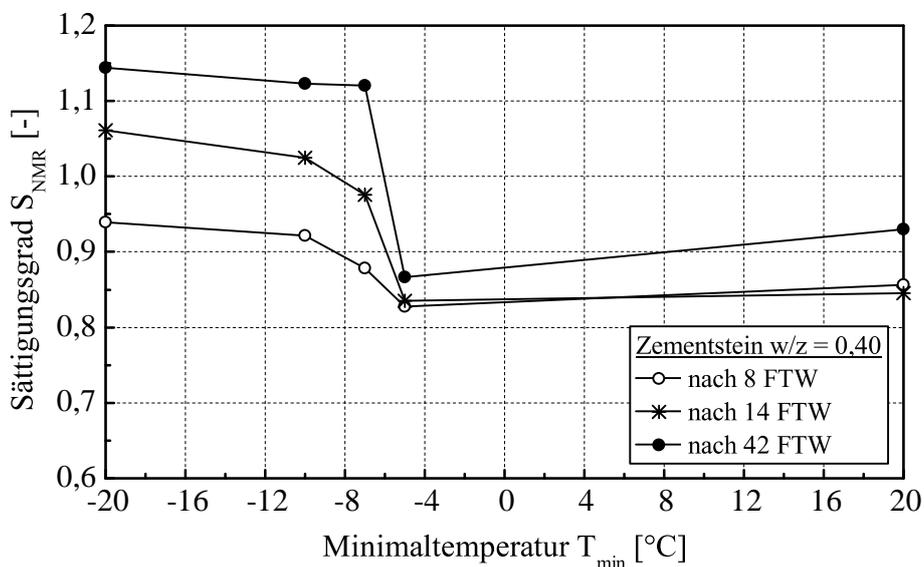


Abbildung 4.18: Sättigungsgrad von Zementstein mit $w/z = 0,40$ in Abhängigkeit der Minimaltemperatur T_{\min} nach 8, 14 und 42 FTW (bei $T_{\min} = -7\text{ °C}$ und $T_{\min} = -20\text{ °C}$: korrigierte Kurven aus Abbildung 4.17 verwendet)

Die erzielten Ergebnisse zum Einfluss der Minimaltemperatur der Frost-Tauwechsel auf die Wasseraufnahme zeigen, dass die Mikroislinsepumpe bei einer zyklischen Frostbe-

anspruchung offensichtlich erst ab Minimaltemperaturen von ca. $T_{\min} = -5 \text{ °C}$ wirksam wird. Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, setzt das Gefrieren der Porenlösung aufgrund von Unterkühlungseffekten erst bei Temperaturen von unter ca. -5 °C [Mei+78] bzw. -7 °C [Set97] ein. Gleichzeitig beginnt das Gefrieren der Porenlösung nach der Radius-Gefrierpunktbeziehung zunächst in größeren Poren, so dass Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf nebeneinander existieren. Für die Entfaltung der Wirkmechanismen der Mikroeislinsepumpe ist diese Koexistenz der drei Wasserphasen (fest, flüssig, dampfförmig) im Porengefüge, woraus ein Druckunterschied zwischen Wasser und Eis resultiert, notwendig. Mit sinkender Temperatur schreitet das Gefrieren der Porenlösung hin zu kleineren Poren voran. Dadurch entstehen immer größere Druckunterschiede zwischen dem ungefrorenen und gefrorenen Wasser, die durch das Nachsaugen von freiem Wasser aus externen Quellen während des Auftauens abgebaut werden.

Analoge Untersuchungsergebnisse zum Einfluss der Minimaltemperatur für Zementstein mit $w/z = 0,50$ liegen nicht vor. Allerdings ist aufgrund der höheren Porosität und der geringen Verschiebung der Porenradienverteilung hin zu größeren Porenradien eine schnellere Wasseraufnahme für alle Beanspruchungsintensitäten bzw. Minimaltemperaturen im Vergleich zu Zementsteinen mit $w/z = 0,40$ zu erwarten. Zusätzlich wäre aufgrund der höheren Sättigungsgrade eine frühere Schädigungsbildung zu beobachten.

4.2.2.3 Luftporenbildner

Der Einfluss von künstlich eingeführten Luftporen auf die Wasseraufnahme infolge Frostbeanspruchung wurde – wie auch im kapillaren Saugversuch – an Zementstein mit einem Wasserzementwert von $w/z = 0,40$ untersucht. Die Minimaltemperatur der Frost-Tauwechsel betrug $T_{\min} = -10 \text{ °C}$ (s. a. Temperaturszenario in Abbildung 3.3). Das Wasseraufnahmeverhalten von Zementstein mit eingebrachten Luftporen wird mit Zementsteinen gleichen w/z -Wertes ohne Luftporen verglichen. Bei beiden Versuchen wurden jeweils zwei Zementsteinproben verwendet. Informationen hinsichtlich des Luftporengehalts und der Mischungszusammensetzung sind in Kapitel 3 zu finden.

In Abbildung 4.19 ist die Verteilung des Sättigungsgrads in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Wasseraufnahme während der zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung durch die künstlich erzeugten Luftporen deutlich herabgesenkt wird. Während der Sättigungsgrad von $S_{\text{NMR}} = 1,0$ bei Zementstein ohne künstliche Luftporen bereits nach vier Frost-Tauwechseln in der ersten Probenhälfte erreicht wird, befindet sich dieser bei Zementstein mit eingebrachten Luftporen nach 42 Frost-Tauwechseln in den ersten Millimetern von der Prüffläche bei ca. $S_{\text{NMR}} = 0,80$ und fällt im unteren Probenbereich auf ca. $S_{\text{NMR}} = 0,60$ ab.

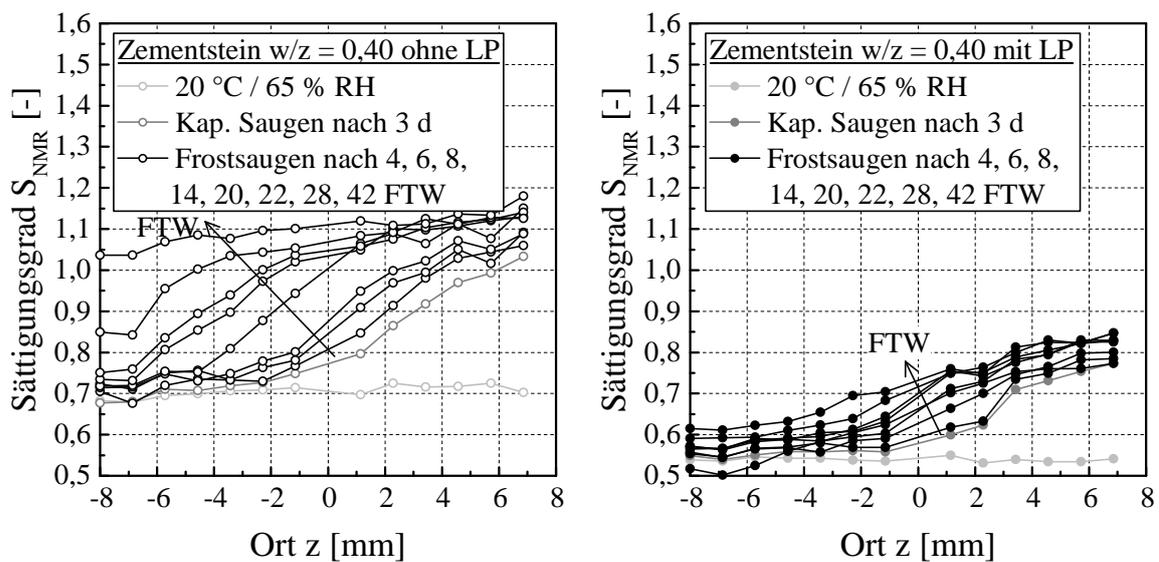


Abbildung 4.19: Profile des Sättigungsgrads während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$ für Zementstein mit $w/z = 0,40$ ohne (links) und mit künstlich eingebrachten Luftporen (rechts); Mittelwert aus jeweils drei Proben

Der positive Effekt der künstlich eingeführten Luftporen auf den Frostwiderstand ist auch in Abbildung 4.20 bei der Darstellung der zeitabhängigen, über die Probenlänge gemittelten Sättigungsgradzunahme und der Zunahme der relativen Wasseraufnahme ersichtlich. Wie auch in den Versuchen ohne Frosteinwirkung hat Zementstein mit künstlichen Luftporen aufgrund der höheren Gesamtporosität einen niedrigen Sättigungsgrad bereits vor der dreitägigen Vorsättigung. Allerdings ist die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme mit zunehmender Zeit durch die eingebrachte Luft deutlich geringer. Bei Vergleich des erzielten mittleren Sättigungsgrads infolge des Frostsaugens und des kapillaren Saugens (Abbildung 4.20) zeigt sich bei Proben mit künstlich eingebrachten Luftporen erst nach ca. 22 Frost-Tauwechsellagen eine geringfügig erhöhte Sättigung infolge der Frostbeanspruchung.

In Abbildung 4.21 ist die orts aufgelöste Sättigungsgradzunahme für das Frostsaugen vergleichend mit dem reinen kapillaren Saugen für die Zementsteinmischung mit Zugabe von Luftporenbildnern abgebildet. Dabei wird deutlich, dass sich in der Randzone nahe der Prüffläche trotz der künstlichen Luftporen geringfügig höhere Sättigungsgrade im Vergleich zum reinen kapillaren Saugen infolge der zyklischen Befrostung bzw. der Mikroislinsepumpe einstellen. Eine sichtbare Schädigung durch Risse auf der Prüfkörperoberseite konnte hier nicht beobachtet werden.

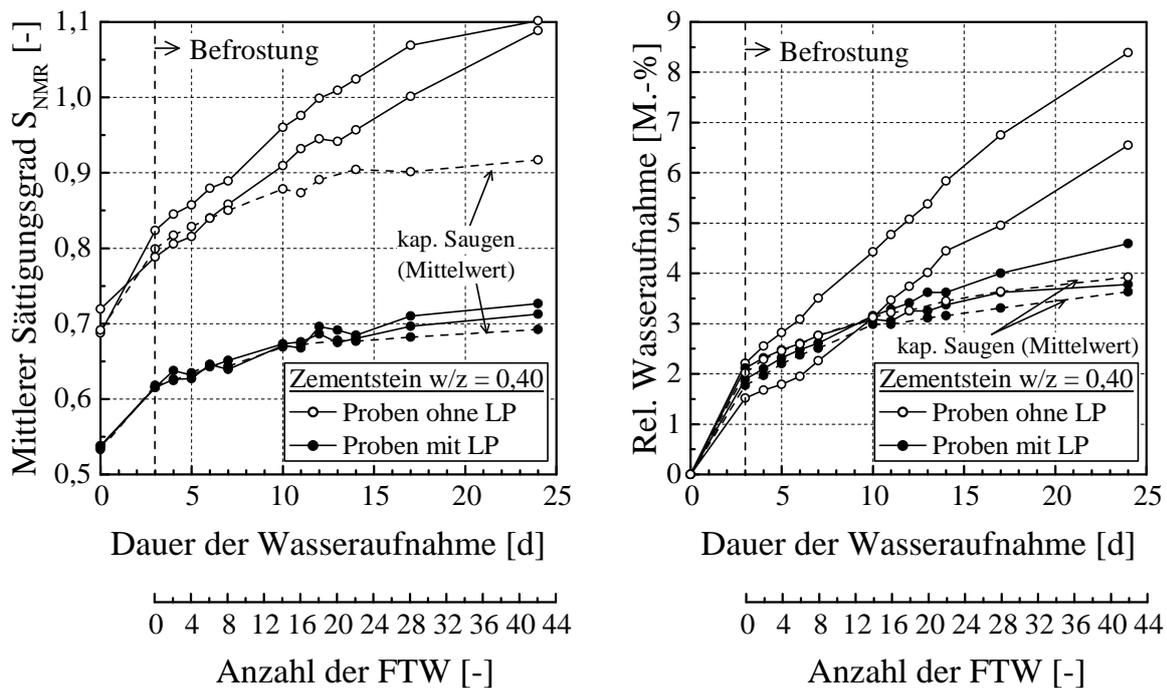


Abbildung 4.20: Zeitlicher Verlauf des mittleren Sättigungsgrads über die Probenlänge (links) und der relativen Wasseraufnahme (rechts) für Zementstein mit $w/z = 0,40$ mit und ohne künstlich eingebrachten Luftporen (LP) während der Frostbeanspruchung mit $T_{min} = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ (gestrichelte Kurve: Kapillares Saugen als Mittelwert aus jeweils zwei Proben)

Die gedrosselte Wasseraufnahme infolge der zyklischen Befrostung bei Zementsteinen mit künstlich eingeführten Luftporen ist ein Indiz für die Senkung der Effizienz der Mikroislinsenpumpe. Wie bereits von Palecki in [Pal05] berichtet, wirkt die eingeschlossene Luft wie eine Feder, so dass die Mikroislinsenpumpe ihre Wirkung nicht vollständig entfalten kann. In der Frostphase findet ein Komprimieren und in der Tauphase ein Ausdehnen der eingeschlossenen Luft statt, so dass der durch das gefrierende Wasser entstehende Druck abgebaut werden kann. Durch diese Pufferwirkung wird die künstliche Aufsättigung des Porensystems infolge der Mikroislinsenpumpe reduziert. Die erhöhte Sättigungsgradzunahme in der Randzone nahe der Prüffläche (Abbildung 4.21 (rechts)) deutet allerdings darauf hin, dass die Mikroislinsenpumpe weiterhin wirksam ist und aufgrund der ausbleibenden Schädigung die eingebrachten Luftporen als Expansionsraum zur Verfügung stehen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Verteilung der Luftporen sowie der Gehalt an eingebrachter Luft entscheidend bei der Minimierung der Wirkkraft der Mikroislinsenpumpe sind, was in der Arbeit von Palecki [Pal05] bereits gezeigt werden konnte, im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht untersucht wurde.

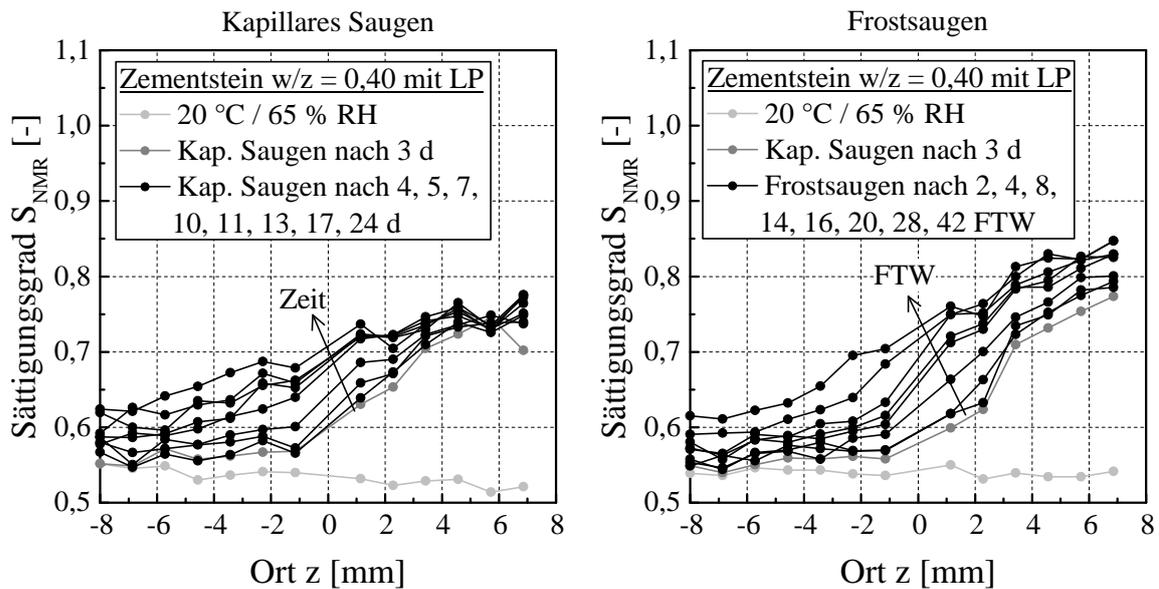


Abbildung 4.21: Profile des Sättigungsgrads während der kapillaren Wasseraufnahme (links, aus Abbildung 4.5 (rechts)) und während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\text{min}} = -10 \text{ °C}$ (rechts) für Zementstein mit $w/z = 0,40$ und künstlich eingebrachten Luftporen (LP)

Obwohl keine Versuche für Zementstein mit $w/z = 0,50$ und eingebrachten künstlichen Luftporen durchgeführt wurden, ist zu erwarten, dass auch hier der Einsatz von Luftporenbildner einen positiven Effekt hinsichtlich des Frostwiderstands erzielt. Im Vergleich zu $w/z = 0,40$ wäre aber dennoch zu erwarten, dass Zementstein mit höherem w/z -Wert auch mit künstlichen Luftporen mehr Wasser aufnimmt. Palecki zeigte diesen Effekt bei der Untersuchung von Betonen mit $w/z = 0,30$, $w/z = 0,35$ und $w/z = 0,42$ [Pal05]. Die künstlichen Luftporen bewirkten bei allen Betonen einen Rückgang in der Wasseraufnahme. Gleichzeitig wurde eine etwas höhere Wasseraufnahme mit höheren w/z -Wert beobachtet werden [Pal05].

4.2.2.4 Probenlänge

Der Einfluss der Probenlänge auf das Frostsaugen wurde an 10 cm langen und 2 cm kurzen Zementsteinproben mit einem Wasserzementwert von 0,40 untersucht. Vor dem Hintergrund der langen Messzeit von Profilen einer langen Zementsteinprobe und den in Kapitel 4.1.2.3 gezeigten Ergebnissen wurden bei diesen Proben im Zuge der NMR-Messungen lediglich die ersten 2 cm ausgehend von der Prüffläche gemessen.

In Abbildung 4.22 ist die Änderung des Sättigungsgrads in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit für lange und kurze Proben gegenübergestellt. Jede Kurve setzt sich aus dem Mit-

telwert von zwei Profilkurven zusammen. Die untersuchten Proben mit einer Länge von 2 cm zeigen zu Beginn des Versuchs einen geringfügig höheren Sättigungsgrad als die Proben mit einer Länge von 10 cm. Mit zunehmender Dauer der Wasseraufnahme gleichen sich die Feuchteprofile bei beiden Probenlängen an. Nach 34 Frost-Tauwechsell haben die langen Proben im Profilbereich bei etwa $z = -4$ mm und $z = -8$ mm im Mittel einen höheren Sättigungsgrad. Jedoch zeigt die Betrachtung der Einzelproben in Abbildung 7.6 im Anhang für den Zeitpunkt der Feuchteverteilung nach 34 Frost-Tauwechsell, dass aufgrund der Streuung die Probenlänge keinen signifikanten Einfluss auf das Wasseraufnahmeverhalten während der Frost-Tauwechselbeanspruchung hat.

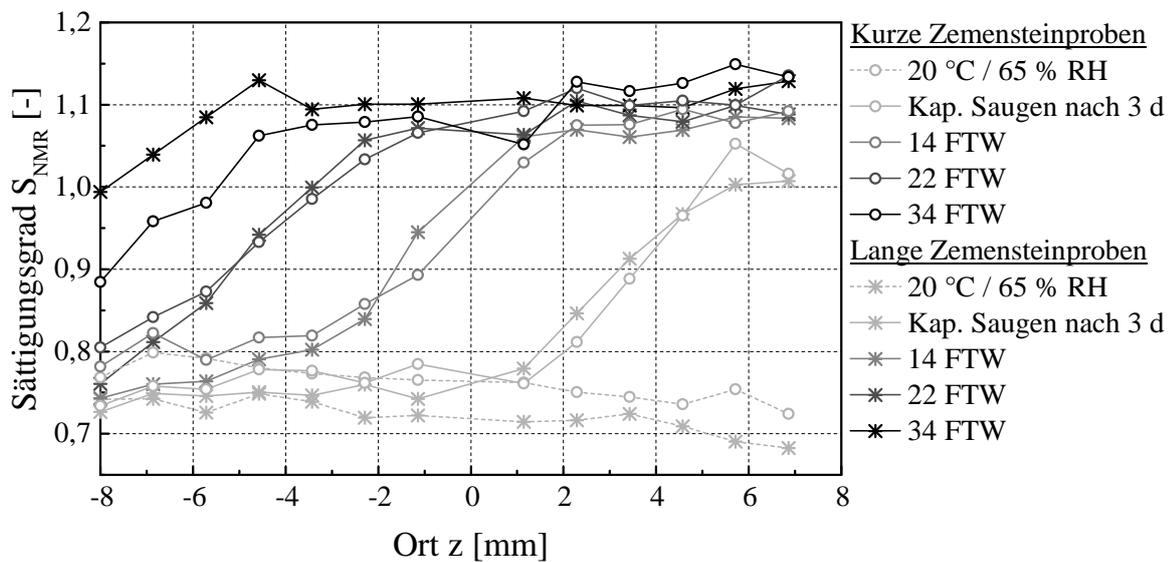


Abbildung 4.22: Profile des Sättigungsgrads während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{min} = -10$ °C für Zementstein mit $w/z = 0,40$ und einer Probenlänge von 10 cm bzw. 2 cm; Mittelwert aus jeweils zwei Proben

In Abbildung 4.23 ist der zeitabhängige, über die Probenlänge gemittelte Sättigungsgrad sowie die zeitabhängige absolute Wasseraufnahme für lange und kurze Proben während der Frostbeanspruchung gegeben. Auch hierbei ist kein Einfluss der Probenlänge auf die Wasseraufnahme erkennbar. Die Darstellung der absoluten Wasseraufnahme verdeutlicht erwartungsgemäß, dass lange Proben aufgrund ihres höheren Proben- bzw. Porenvolumens auch mehr Feuchte aufnehmen können. Dieser Unterschied ist insbesondere bei der zeitabhängigen relativen Wasseraufnahme ausgeprägt (s. Abbildung 7.7 im Anhang).

Wie bereits bei den Ergebnissen zum Einfluss der Probenlänge auf das kapillare Wasseraufnahmevermögen in Kapitel 4.1.2.3 gezeigt, ist auch hier bei den Frostversuchen kein dominierender Einfluss der Probenlänge auf das Wasseraufnahmeverhalten zu erkennen.

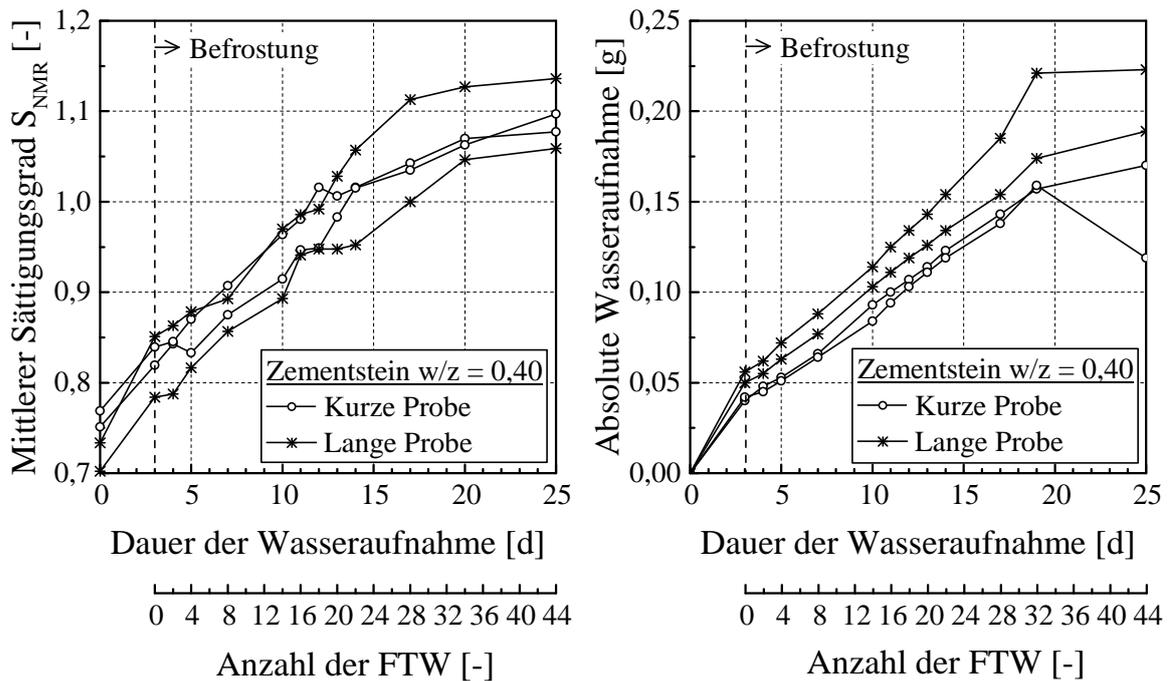


Abbildung 4.23: Zeitlicher Verlauf des mittleren Sättigungsgrads über die Probenlänge (links) und der absoluten Wasseraufnahme (rechts) während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10 \text{ °C}$ für Zementstein mit $w/z = 0,40$ und einer Probenlänge von 10 cm bzw. 2 cm; Mittelwert aus jeweils zwei Proben

4.3 Feuchtetransport- und Gefrierverhalten des Wassers in Zementstein bei gleichzeitiger Frost-Tauwechselbeanspruchung (In situ Experimente)

4.3.1 Einfrier- und Auftauvorgang

Zur Untersuchung des Feuchtetransportverhaltens während des gesamten Frost-Tauwechsels in der entwickelten NMR-Versuchseinrichtung wurde Zementstein mit $w/z = 0,40$ ohne künstlich eingebrachte Luftporen verwendet. Die untersuchten Proben wurden präpariert (s. Kapitel 3.3), drei Tage vorgesättigt und anschließend im NMR-Gerät der zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung unterzogen. Insgesamt wurden zwei Versuche durchgeführt. Die dabei jeweils verwendeten Temperaturganglinien sind im Anhang in Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9 dargestellt. Im ersten Versuch betrug die sich an der Prüffläche infolge der beidseitigen Kühlung einstellende Minimaltemperatur eines jeden Frost-Tauwechsels ca. -15 °C , beim zweiten Versuch ca. -26 °C . Es sei angemerkt, dass diese Temperaturwerte Orientierungswerte darstellen, die Abbildung

3.10 entnommen wurden. Die tatsächliche Temperatur an der Prüffläche der beiden Versuche ist etwas tiefer, da im Gegensatz zum Vorversuch aus Abbildung 3.10 hier der untere Kühlstab (mit einer Temperatur von 0 °C) näher an die Proben herangeführt werden konnte, was im Vorversuch aufgrund der eingebauten Sensorik nicht umsetzbar war. Der Zweck des Vorgangs war die Senkung des Temperaturgradienten in der Probe.

Bei den in situ Versuchen wird in den folgenden Abbildungen anstatt des Sättigungsgrads die normierte Signalintensität angegeben. Grund hierfür ist die Bildung von Eis, das als Festkörper betrachtet wird und in die Berechnung des Sättigungsgrades nicht einfließt. Eine quantitative Trennung von flüssigem und festem Wasser ist weder gravimetrisch noch NMR-messtechnisch möglich, so dass für die Darstellung des Einfrier- und Auftauvorgangs die normierte Signalintensität dargestellt wird. Für die aufgetaute Phase wird die normierte Signalintensität nach Gleichung 3.11 in Sättigungsgrade umgerechnet und im Text angegeben.

Für die Versuchslaufzeit waren 13 Frost-Tauwechsel eingeplant, allerdings bleibt die Kühlung aus ungeklärten Gründen bei dem Versuch mit $T_{\min} = -26$ °C nach dem achten Frost-Tauwechsel aus, so dass hier lediglich acht Frost-Tauwechsel mit insgesamt 136 Einzelmessungen (Messdauer einer Messung ca. 50 min) erfolgten. Bei dem Versuch mit $T_{\min} = -26$ °C konnten insgesamt 13 Frost-Tauwechsel durchgeführt werden mit insgesamt 187 Einzelmessungen (Messdauer einer Messung ca. 40 min). Die unterschiedliche Dauer der Einzelmessung bei den zwei Versuchen resultiert aus der Anpassung der NMR-Parameter zwecks der T_2 -Zeit-Analyse und hat für die materialtechnische Untersuchung keine Relevanz bzw. Beeinträchtigung.

In Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 ist die Verteilung der normierten Signalintensität des jeweiligen Versuchs für die Versuchslaufzeit dargestellt. Die Messungen während der Einfrier- und Auftauphase in Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 sowie vereinzelte Messungen in der gefrorenen und aufgetauten Phase sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Nach der dreitägigen Vorsättigung ist bei beiden Proben erkennbar, dass die Wasserfront etwa die erste Probenhälfte durchlaufen hat. Die normierte Signalintensität beträgt im Mittel ca. 0,68 bei $z = 0$ und entspricht – unter dem Bezug des entsprechenden Kalibrierprofils aus Abbildung 3.15 – damit einem Sättigungsgrad von ca. 0,85. Mit dem einsetzenden Gefrieren von der Prüffläche aus, sinkt die Signalintensität und zwar um so mehr, je tiefer die Ortstemperatur. Die Ursache hierfür ist in der Bildung von Eis in der Zementsteinprobe zu sehen. Da gefrorenes Wasser sehr kurze Zerfallszeiten, welche in der Totzeit des NMR-Gerätes liegen, aufweist, können die gefrorenen Wasseranteile im Zuge der NMR-Untersuchungen nicht erfasst werden. Im Versuch mit der Minimaltemperatur von -15 °C (Abbildung 4.24) ist ein Gefälle der Signalintensität in der eingefrorenen Phase ersichtlich. Grund hierfür ist die versuchsbedingt fehlende konstante Temperaturverteilung in der Probe (s. a. Abbildung 3.10). Nahe der Prüffläche friert aufgrund der tieferen Temperatur mehr Wasser ein als in der unteren Probenhälfte.

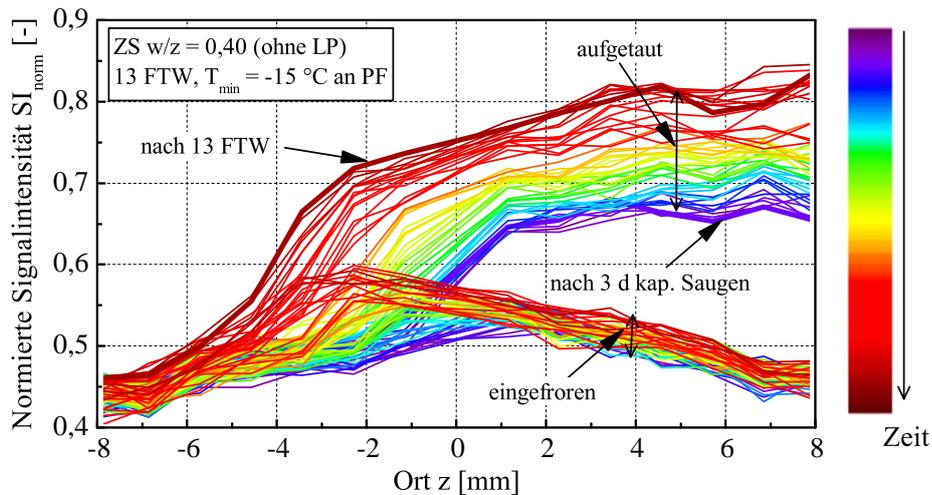


Abbildung 4.24: Normierte Signalintensität in Abhängigkeit des Ortes für Zementstein (ZS) mit $w/z = 0,40$ während der gesamten Dauer der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit T_{\min} an der Prüffläche (PF) von -15 °C

Im Falle des Versuchs mit der Minimaltemperatur von -26 °C (s. Abbildung 4.25) reichte die Temperatur aus, um nahezu die gesamte im Zuge der Vorsättigung und des Frostsaugens aufgenommene Wassermenge in der Probe einzufrieren. Entsprechend war in der gesamten Probenlänge ein Signalabfall zu beobachten.

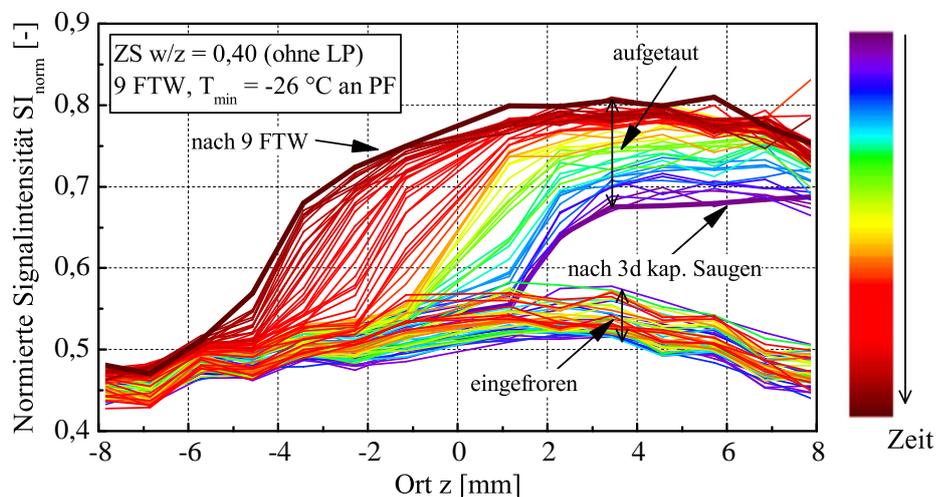


Abbildung 4.25: Normierte Signalintensität in Abhängigkeit des Ortes für Zementstein (ZS) mit $w/z = 0,40$ während der gesamten Dauer der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit T_{\min} an der Prüffläche (PF) von -26 °C

Zur einfacheren Bewertung der Änderung der normierten Signalintensität während der Versuchszeit wurde diese für beide Versuche in Abhängigkeit der Anzahl der durch-

geführten NMR-Messungen für die Orte $z = 6,8$ mm, $4,8$ mm und $2,3$ mm in Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 dargestellt. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass eine NMR-Messung bei dem Versuch mit der Minimaltemperatur von -26 °C (Abbildung 4.27) ca. 10 Minuten länger dauerte (s.o.), so dass die Messnummern der beiden Versuche nicht zeitlich vergleichbar sind. Dennoch ist zu erkennen, dass eine höhere Beanspruchungsintensität ($T_{\min} = -26$ °C) zu einer etwas schnelleren Aufsättigung der Poren mit Wasser führt.

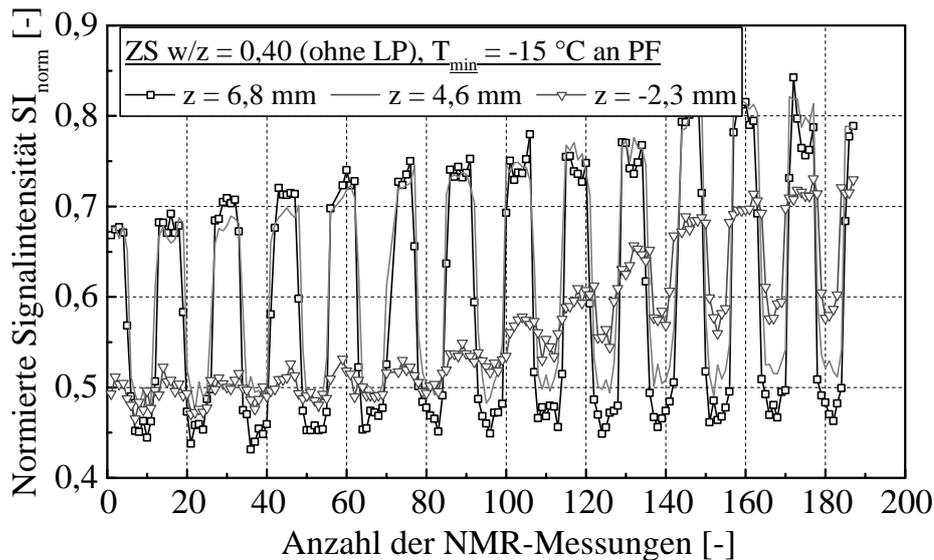


Abbildung 4.26: Normierte Signalintensität in Abhängigkeit der Zeit (Anzahl der NMR-Messungen entspricht der gesamten Dauer der Frost-Tauwechselbeanspruchung) aus Abbildung 4.24 für die Orte z bei $6,8$ mm, $4,6$ mm und $-2,3$ mm

Während nach 8 Frost-Tauwechseln mit einer Minimaltemperatur von -26 °C (s. Abbildung 4.27) die normierte Signalintensität ca. $0,8$ und somit der Sättigungsgrad $1,0$ beträgt, wird dieser Wert bei der Beanspruchung mit -15 °C (s. Abbildung 4.26) nach 10 Frost-Tauwechseln erreicht. In dem eingefrorenen Zustand ist in beiden Versuchen zu erkennen, dass die Signalintensität auf einen Wert von ca. $0,45$ abfällt. Für den Ort $z = 6,8$ mm bleibt dieser Wert im Zuge der Beanspruchung annähernd konstant. Die normierte Signalintensität von $0,45$ entspricht dem Zustand des Sättigungsgrads nach der Klimlagerung bzw. unmittelbar vor Beginn der Vorsättigung. Bei diesen klimatischen Verhältnissen wird das Wasser im Zementstein durch Sorption und beginnender Kapillarkondensation gespeichert (s. Kapitel 2.2). Dabei wird das Wasser hauptsächlich in den Gelporen angesammelt, das bei den erreichten Temperaturen nicht gefriert (s. Tabelle 2.1). Zwar können die Porenwände der kleinen Kapillarporen mit einem Wasserfilm belegt sein, jedoch steht dieses Wasser unter dem starken Einfluss der Festkörperoberfläche und ist im Rahmen der durchgeführten Versuche nicht gefrierbar (s. Kapitel 2.3). Alles weitere

Wasser, das sich im Zuge der Vorsättigung und der Frost-Tauwechselbeanspruchung in der Probe anreichert, gefriert sowohl bei einer Minimaltemperatur von -26 °C als auch -15 °C an den Orten nahe der Prüffläche ein. Die Aufsättigung der Orte, die von der Prüffläche weiter entfernt sind, wie bspw. $z = -2,3\text{ mm}$, erfolgt nach mehreren Frost-Tauwechseln. Die höhere Temperatur bei Ort $z = 2,3\text{ mm}$ im Vergleich zu $z = 6,8\text{ mm}$ führt dazu, dass das zusätzlich aufgenommene Wasser nicht einfrieren kann, so dass die normierte Signalintensität im befrosten Zustand weniger herabgesetzt wird.

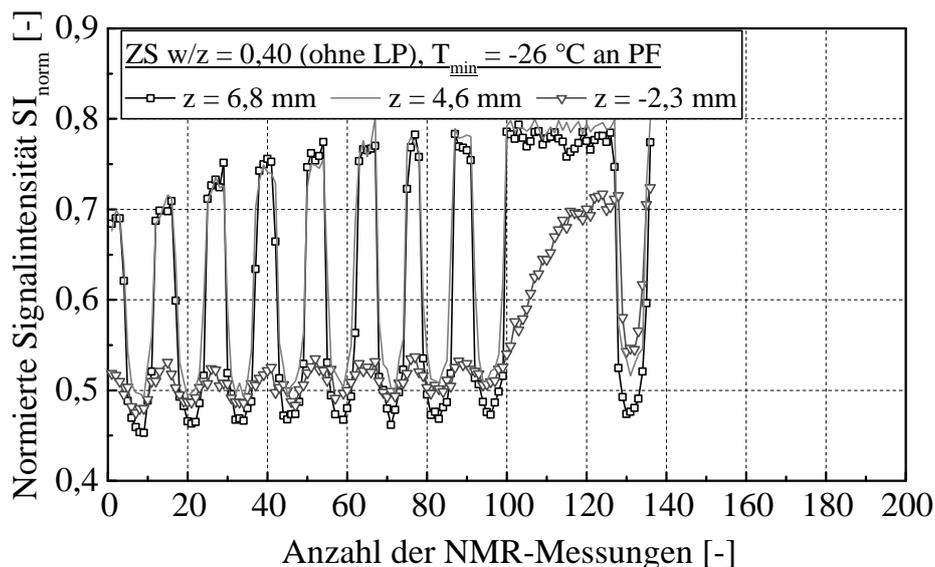


Abbildung 4.27: Normierte Signalintensität in Abhängigkeit der Zeit (Anzahl der NMR-Messungen entspricht der gesamten Dauer der Frost-Tauwechselbeanspruchung) aus Abbildung 4.25 für die Orte z bei $6,8\text{ mm}$, $4,6\text{ mm}$ und $-2,3\text{ mm}$

Aus den Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die Menge an ungefrorenem Wasser sowohl bei der Minimaltemperatur von -15 °C als auch bei -26 °C an der Prüffläche gleich groß ist. In beiden Fällen sind während des ersten Frost-Tauwechsels (Sättigungsgrad bei $z = 6,8\text{ mm}$ nach Vorsättigung etwa $0,85$) ca. 65% des in der NMR sichtbaren Porenwassers einer gesättigten Zementsteinprobe nicht eingefroren. Bei diesem Wasser handelt es sich um das Porenwasser, welches während der Klimlagerung bei 65% RH gespeichert wurde und sich überwiegend in den Gelporen befindet und bei Temperaturen bis ca. -25 °C nicht einfriert. Ein wesentlicher Unterschied zu den Ergebnissen bei kleineren Kodierzeiten, bei denen mittels der NMR-Methode mehr Wasser detektiert werden kann, jedoch mit einer schlechteren Ortsauflösung, konnte nicht festgestellt werden.

Der Ausfall der Kühlung beim Versuch mit der Minimaltemperatur von -26 °C ereignete sich, wie bereits erwähnt, nach dem 8. Frost-Tauwechsel über mehrere Messungen (von Nr. 100 bis Nr. 135). Währenddessen bleibt die Temperatur konstant. Zu diesem

Zeitpunkt war die erste Probenhälfte gesättigt und besaß einen Sättigungsgrad von 1,0. Die gewonnenen Ergebnisse der normierten Signalintensität in Abhängigkeit des Ortes sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass nach der Befrostung das Wasser weiter in das Probeninnere vordringt, während in der ersten Probenhälfte die Signalintensität nahezu konstant bleibt. Im Vergleich zum reinen kapillaren Saugen verläuft die Wasserverteilung hier schneller ab, was den Wirkungsmechanismus der Mikroeilinspumpen belegt, der über eine gewisse Zeit nach dem Auftauvorgang wirkt.

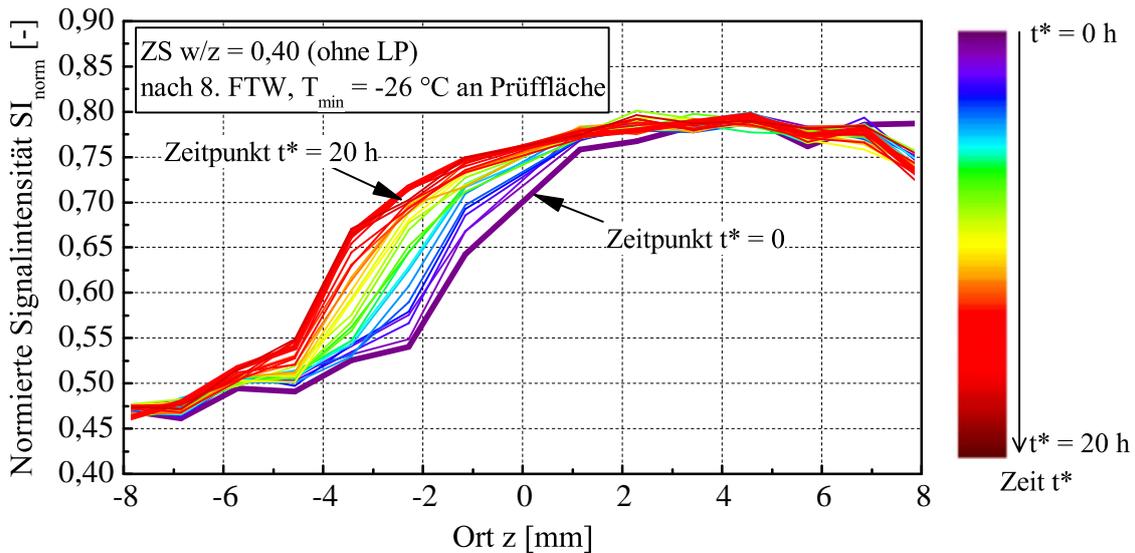


Abbildung 4.28: Normierte Signalintensität in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit während der warmen Temperaturphase nach dem Auftauen (s. Abbildung 4.27 nach 8. FTW) mit einer Gesamtdauer von ca. 20 Stunden

Die Darstellung der normierten Signalintensität in Abhängigkeit der Temperatur am Peltierelement für jede Messung während des Einfrierens und Tauens für die ersten drei Frost-Tauwechsel ist in Abbildung 4.29 gegeben. Vor dem Hintergrund der ca. 50-minütigen Dauer einer NMR-Messung und der Änderung der Temperatur am Peltierelement mit 10 K/h ist die Signalintensität über einen bestimmten Temperaturbereich bei jeder Messung konstant. Zu erkennen ist, dass die Signalintensität während des Einfrierens bei einer Temperatur zwischen ca. -10 °C und ca. -20 °C aus Gründen der Phasenumwandlung von flüssig zu fest abfällt. Während des Tauvorgangs ist allerdings die normierte Signalintensität im gleichen Temperaturbereich niedriger als während des Einfriervorgangs. So beträgt während des ersten Einfrierens (Abbildung 4.29 (oben)) bei einer Temperatur am Peltierelement zwischen -14 °C und -21 °C die normierte Signalintensität ca. 0,57, während sie zwischen -19 °C und -10 °C – also wärmer als bei der Vergleichsmessung beim Einfrieren – ca. 0,51 beträgt. Für den zweiten und dritten Frost-Tauwechsel kann das gleiche beobachtet werden (s. Abbildung 4.29 (mitte) und (unten)).

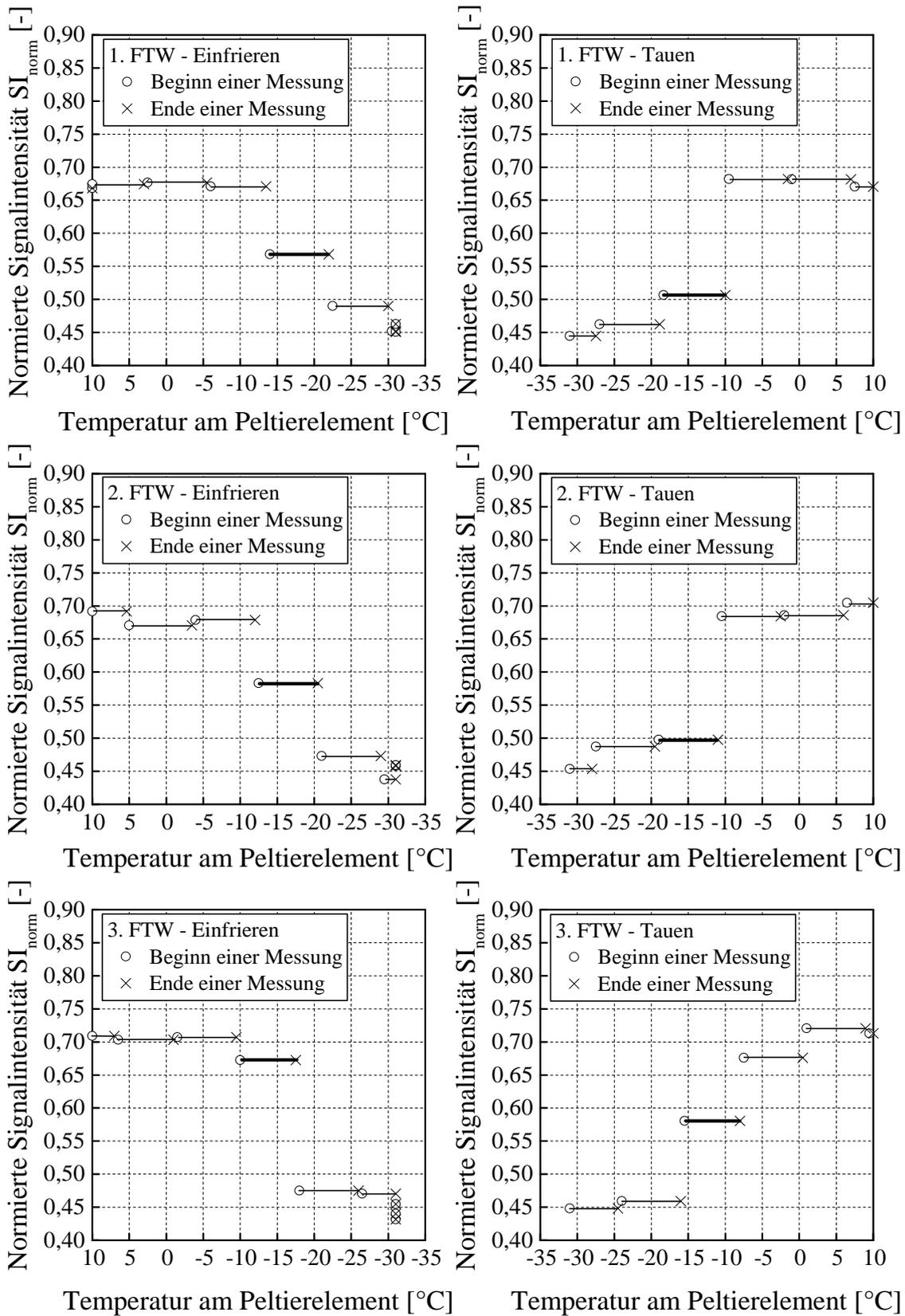


Abbildung 4.29: Vergleich der normierten Signalintensität von Zementstein mit $w/z = 0,40$ ohne Luftporenbildner beim Einfrieren (links) und Tauen (rechts) während des ersten (oben), zweiten (mitte) und dritten (unten) Frost-Tauwechsels mit $T_{min} = -15\text{ °C}$

Die Hysterese zwischen der Gefrier- und Schmelztemperatur des Porenwassers wurde auch von anderen Autoren bei Messungen der Längenänderung [Erb86; Set+02], der Wärmemenge [Erb86; Sto+79; Bed+90; Lie05], Messungen des dynamischen E-Moduls [Zec81] sowie der thermischen Volumenänderung [Pow+47] beobachtet. Der Gefriervorgang stellt einen metastabilen Zustand da. Hierbei bilden sich im System – statistisch verteilt – mehrere Gefrierbereiche (heterogene Nukleation) aus. Der Schmelzprozess hingegen ist thermodynamisch stabil, bei dem ein kontinuierlicher Phasenübergang beobachtet werden kann. Dies führt dazu, dass das Schmelzen bei höheren Temperaturen als das Gefrieren erfolgt [Set01b; Set01a]. Das Entstehen der Hysterese kann auch auf Unterkühlungseffekte bei Gefrieren des Porenwassers zurückgeführt werden [Zec81]. Erbaydar erwähnt in seiner Arbeit auch die durch die Eisbildung verursachte Wasserumverteilung, die die Hysterese bewirken kann [Erb86].

4.3.2 Untersuchungen zur Gefriertemperatur des Porenwassers

Um den Einfrierprozess besser beobachten und Rückschlüsse auf die kritische Gefriertemperatur zu ermöglichen, wurde die im Vorversuch (s. Kapitel 3.6.2.2) verwendete Zementsteinprobe mit einem w/z-Wert von 0,40 (ohne künstliche Luftporen) und zwei eingebetteten faseroptischen Sensoren (s. Abbildung 3.9 (rechts)) gesättigt. Da die Probe bereits im Vorversuch der Frostbeanspruchung ausgesetzt wurde, ist anzunehmen, dass sie eine gewisse Vorschädigung besitzt. Eine ungeschädigte Probe mit faseroptischen Sensoren war aus Kostengründen nicht möglich. Nach der Sättigung wurde die Probe einer langsamen Abkühlung bis zu einer Minimaltemperatur an der Prüffläche von -23 °C in der NMR-Versuchseinheit ausgesetzt. Eine noch tiefere Temperatur war versuchsbedingt nicht umsetzbar. Die Geschwindigkeit der Abkühlung betrug $0,2\text{ K/h}$. Insgesamt dauerte der Versuch 180 Stunden.

Abbildung 4.30 zeigt das Ergebnis der normierten Signalintensitätsverteilung in Abhängigkeit des Ortes während der Befrostungsphase. Zu Beginn des Versuchs ($t^* = 0$) zeigt sich zunächst, dass die Wasserverteilung in der Zementsteinprobe homogen ist und unter Beachtung der entsprechenden Kalibrierkurve (s. Abbildung 3.15) ein Sättigungsgrad von 1,0 vorliegt. Die leicht höhere Signalintensität am rechten Rand der Probe im noch ungefrorenen Zustand resultiert aus dem freien Wasser der im oberflächennahen Bereich entstandenen Vorschädigung während des Vorversuchs. Wie bereits in vorherigen Kapiteln gezeigt, gefriert mit fallender Temperatur zunächst das freie Prüfwasser bei etwa 0 °C . Unmittelbar danach sinkt in den ersten Millimetern auch die Signalintensität in der Zementsteinprobe, was auf das einsetzende Gefrieren des Porenwassers zurückgeführt werden kann. Mit weiterer Abnahme der Temperatur gefriert immer mehr Wasser auch in tieferen Bereichen der Zementsteinprobe. Aus den Temperaturmessungen an den Orten $z = 0,5\text{ mm}$ und $z = -9,5\text{ mm}$ konnte mittels der faseroptischen Sensoren die Temperaturverteilung in der Probe ermittelt werden. Daraus lässt sich die Abhängigkeit

der normierten Signalintensität von der Temperatur für jeden Ort in der Probe ermitteln (s. Abbildung 4.31).

Aus Abbildung 4.31 ist ersichtlich, dass der Abfall der Signalintensität und somit auch das beginnende Gefrieren des Porenwassers nach Unterschreiten der Temperatur von ca. -1 °C einsetzt. Ferner lassen sich die Kurven für die einzelnen Orte in zwei Bereiche einteilen. Für Orte nahe der Prüffläche (hier $z = 6,8\text{ mm}$ und $5,7\text{ mm}$) beginnt das Gefrieren unmittelbar nach Erreichen des Gefrierpunktes von Wasser unter Atmosphärendruck bei 0 °C und ist bis ca. -5 °C größtenteils abgeschlossen. Bis zu einer Temperatur von ca. -10 °C gefriert weiteres Wasser im Porensystem des Zementsteins. Bei weiterer Temperaturabsenkung bis ca. -20 °C wird an den Orten $z = 6,8\text{ mm}$ und $5,7\text{ mm}$ nur noch wenig Wasser in Eis umgewandelt. Für Orte, die weiter im Inneren der Probe liegen, findet das Gefrieren zwischen ca. -1 °C und ca. -12 °C statt. Grund für die Abhängigkeit des Gefrierpunktes vom Ort ist die Vorschädigung der Probe nahe der Prüffläche, welche – wie bereits erwähnt – aus dem Vorversuch infolge der Frostsprengung resultiert (s. Kapitel 3.6.2.2). Durch die im Rahmen des Vorversuchs erzeugten Risse und Vergrößerung der Porenstruktur ist mehr Wasser im Zementsteinsystem vorhanden, welches im betrachteten Temperaturbereich gefriert.

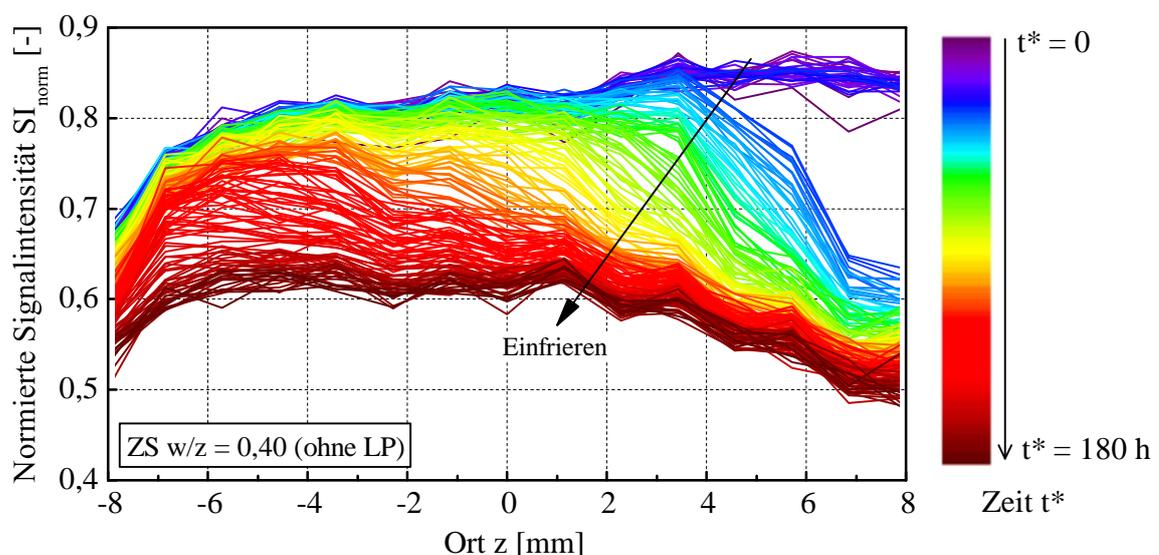


Abbildung 4.30: Normierte Signalintensität in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit bzw. Befrostungstemperatur für Zementstein (ZS) mit $w/z = 0,40$ (ohne künstliche Luftporen (LP))

Die in Abbildung 4.31 dargestellten Daten der normierten Signalintensitätsverteilung wurden in einem nächsten Schritt mit einer Boltzmann-Funktion angepasst. Die Funktionsgleichungen und die dazugehörigen Parameter sind im Anhang in Tabelle 7.7 und Tabelle 7.8 gegeben. Durch den sigmoidalen Kurvenverlauf werden die Messdaten für den

gemessenen Temperaturbereich realitätsnah abgebildet. Es wurde separat der geschädigte und ungeschädigte Bereich betrachtet. Weiterhin konnte aus den Ergebnissen in Abbildung 4.31 eine Abschätzung der Anteile von gefrorenem und nicht gefrorenem Wasser vorgenommen werden. Hierzu wurde zu jeder Temperatur die gemessene normierte Signalintensität auf die normierte Signalintensität im ungefrorenem Zustand (Temperatur $> 0\text{ °C}$) bezogen. Der Bezugswert der normierte Signalintensität für den ungeschädigten Bereich beträgt ca. 0,83, für den geschädigten ca. 0,86. Somit konnte die Menge des ungefrorenen Wassers in Abhängigkeit der Temperatur abgeschätzt werden (s. Abbildung 4.32).

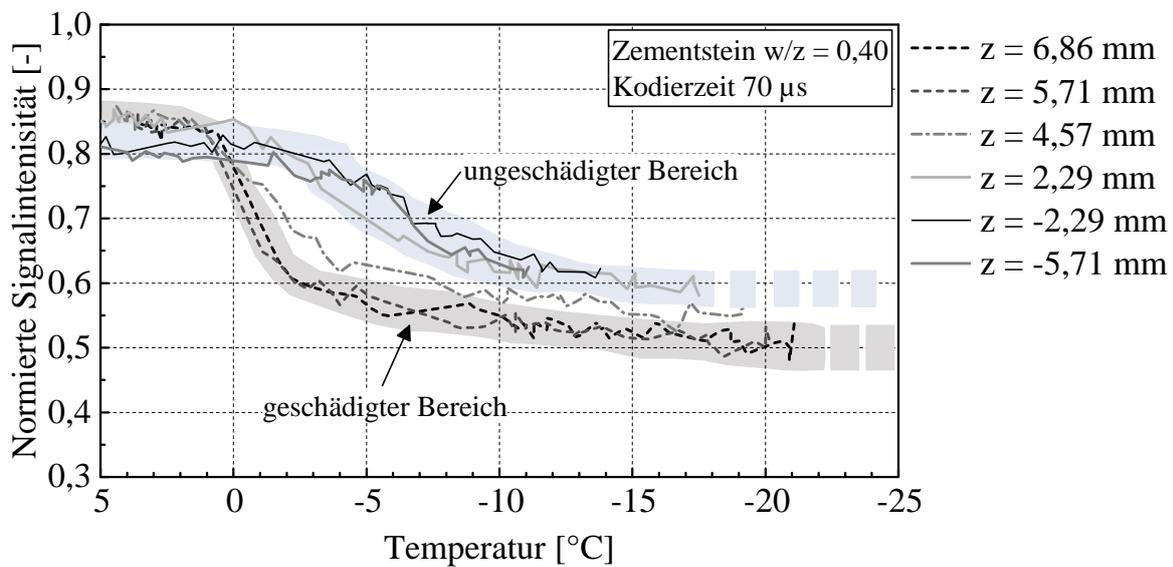


Abbildung 4.31: Änderung der normierten Signalintensität in Abhängigkeit von der Temperatur für Zementstein mit $w/z = 0,40$

Unabhängig vom Schädigungszustand ist in Abbildung 4.32 erkennbar, dass ab ca. 0 °C die Menge des ungefrorenen Wassers abnimmt, da die normierte Signalintensität abfällt. Die scheinbar einsetzende Eisbildung bei ca. 1 °C des geschädigten Bereichs ist bei Betrachtung der Messdaten in Abbildung 4.31 auf den mathematischen Fit zurückzuführen und deshalb zu vernachlässigen. Im ungeschädigten Fall frieren ca. 28 % des Porenwassers bis zu einer Temperatur von ca. -15 °C ein (s. Abbildung 4.32). Die restlichen ca. 72 % bleiben auch bei tieferen Temperaturen von bis zu ca. -23 °C ungefroren. Die Phasenumwandlung breitet sich in Abhängigkeit der Radiusgefrierpunktbeziehung im Porensystem aus. In den großen Poren mit $r > 100\text{ nm}$ kann das Wasser bereits bei 0 °C gefrieren [Erb86; Sto+79]. In den Poren mit kleineren Radien dominiert der Einfluss von Oberflächenkräften. Der Vergleich der hier erzielten Ergebnisse und den Angaben in Tabelle 2.2 zeigt, dass es sich um das Kapillarporenwasser handelt, das bei dem verwendeten Zementstein mit $w/z = 0,40$ bis zu einer Temperatur von ca. -15 °C einfriert. Zwischen -15 °C und -23 °C findet keine weitere nennenswerte Eisbildung statt. Erst bei

tiefen Temperaturen unter -23 °C beginnt auch die Phasenumwandlung des Gelporenwassers (s. Tabelle 2.2), das allerdings aufgrund der fehlenden Temperierkapazität des Versuchsaufbaus zur weiteren Abkühlung nicht nachgewiesen werden konnte.

Für den ungeschädigten Bereich fällt die Signalintensität erst ab einer Temperatur von ca. -3 °C ab (s. Abbildung 4.31). Diese Absenkung des Gefrierpunktes auf Temperaturen unterhalb von 0 °C kann auf Unterkühlungseffekte, die bereits auch von anderen Autoren genannt wurden [Mei+78; Set97], zurückgeführt werden. Im geschädigten Bereich der Probe sind hingegen keine Unterkühlungseffekte zu beobachten. Grund für das Ausbleiben der Unterkühlung ist das Wasser in den Rissen, das sich aufgrund ausreichender Eiskeime kaum unterkühlen lässt. Aufgrund der Schädigung beginnt der Gefrierprozess hier bei Temperaturen von 0 °C und ist bis ca. -5 °C bei den untersuchten Temperaturen abgeschlossen. Dies deutet darauf hin, dass sich im geschädigten Zustand Risse ausgebildet haben bzw. auch eine Porenradienverschiebung hin zu größeren Radien stattgefunden hat. Neben der Unterkühlung spielt auch der Einfluss aus den Oberflächenkräften auf das Porenwasser eine Rolle, der mit größeren Porenradien abnimmt und somit zu geringerer Gefrierpunktabenkung führt. Der größere Kurvenabfall bzw. die Bildung einer größeren Menge an Eis im geschädigten Fall rührt also daher, dass sich nun im Vergleich zum ungeschädigten Material eine größere Menge an Wasser in den Rissen bzw. aufgeweiteten Poren befindet und bei höheren Temperaturen einfriert.

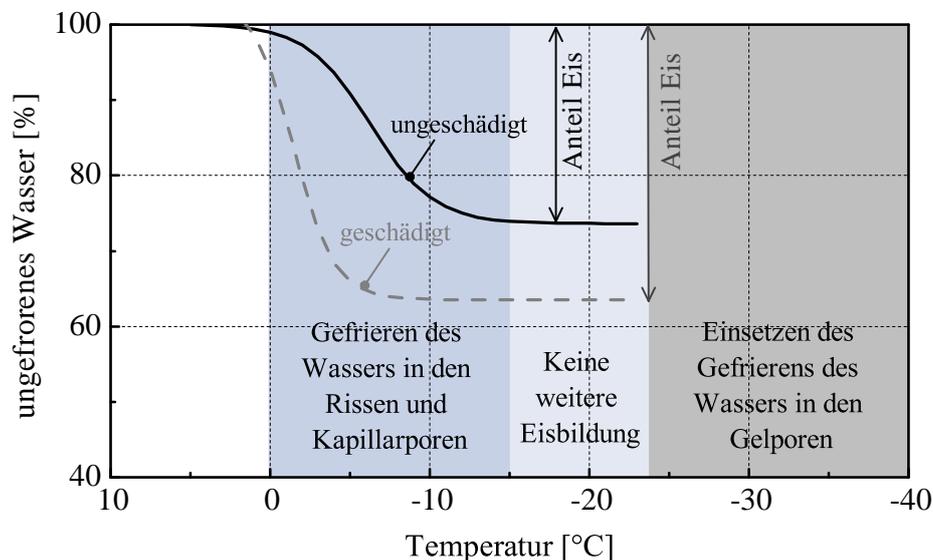


Abbildung 4.32: Verbleibende Menge an ungefrorenem Wasser in Abhängigkeit der Befrostungstemperatur für Zementstein mit $w/z = 0,40$; berechnete Kurvenverläufe

Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32 zeigen die maßgebenden Temperaturbereiche, in denen Porenwasser bzw. das Wasser in den Rissen einfriert. Diese liegen zwischen ca.

0 °C und -15 °C. Wann genau die Mikroislinsenpumpe einsetzt und ob Wasserbewegungen aus kleinen in große Poren stattfinden, kann durch dieses Ergebnis nicht bestimmt werden. Jedoch zeigen die ex situ Untersuchungen in Abbildung 4.18, dass der Mechanismus der Mikroislinsenpumpe erst ab Minimaltemperaturen unter -5 °C wirkt. Es ist zwar eine Eisbildung bis zu Temperaturen von -5 °C zu beobachten, aber ob die Temperaturen zwischen 0 °C und -5 °C ausreichen, um die Mikroislinsenpumpe zu aktivieren, muss detaillierter in weiteren Forschungsarbeiten untersucht werden.

4.4 Feuchtetransportverhalten in Mörtel (Ex situ Experiment)

Das Feuchteverhalten von Mörtel wurde an Proben aus einer Mörtelmischung mit einem w/z-Wert von 0,50 durchgeführt. Die Mischungszusammensetzung kann Kapitel 3 entnommen werden. Dabei wurden drei Proben dem reinen kapillaren Saugen unterzogen, parallel dazu wurden drei weitere Proben nach der dreitägigen kapillaren Wasseraufnahme einer Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$ ausgesetzt.

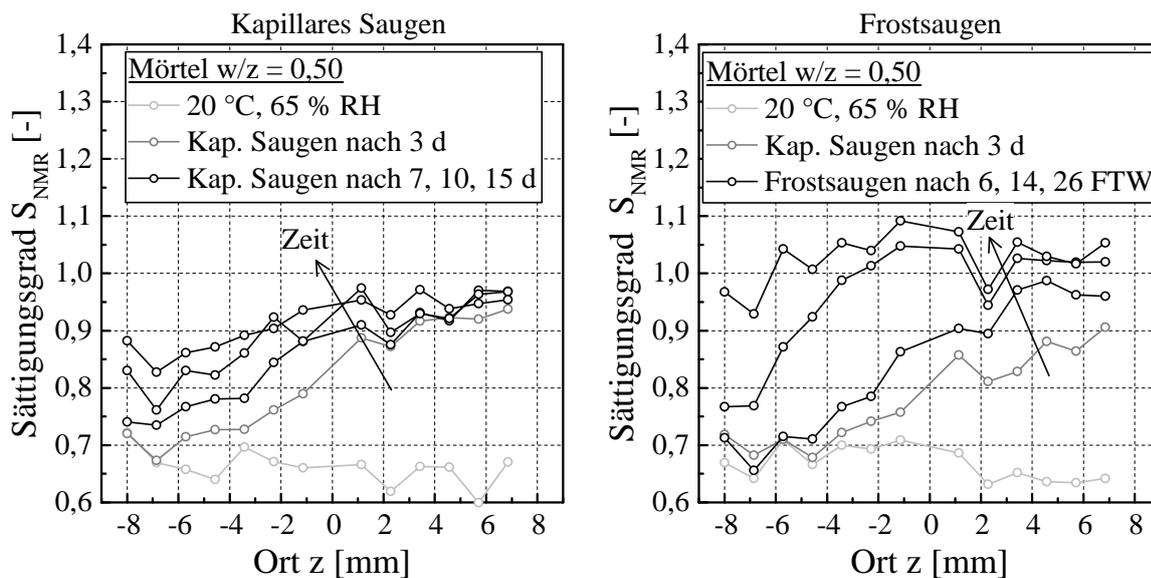


Abbildung 4.33: Profile des Sättigungsgrads während der kapillaren Wasseraufnahme (links) und der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$ (rechts) für Mörtel mit $w/z = 0,50$; Mittelwert aus jeweils drei Proben

Jede Kurve stellt den Mittelwert aus jeweils drei Profilen der untersuchten Proben dar. Nach der Lagerung im Klimaraum bei 20 °C und 65 % RH hat sich bei allen Proben ein Sättigungsgrad von ca. 0,65 eingestellt. Nach dreitägiger Wasserlagerung steigt die Sättigung im oberflächennahen Bereich. Sie erreicht im ersten Probendrittel einen Sättigungsgrad zwischen 0,80 und 0,90. Während der anschließenden Wasseraufnahme ist

auch hier deutlich zu erkennen, dass eine einwirkende Frost-Tauwechselbeanspruchung zu einer erhöhten Wasseraufnahme führt. Nach 15 Tagen Wasseraufnahme ergibt sich im Falle der reinen kapillaren Wasseraufnahme eine homogene Feuchteverteilung in der ersten Probenhälfte ($0 \text{ mm} \leq z \leq 6,5 \text{ mm}$). Unter Frosteinwirkung stellt sich nach etwa der gleichen Zeit, nämlich 16 Tagen ($16 \text{ d} = 3 \text{ d} + 0,5 \cdot 26 \text{ d}$), annähernd eine homogene Feuchteverteilung über die gesamte Probenlänge ein.

Die stärkere Wasseraufnahme infolge des Frostangriffs im Vergleich zum kapillaren Saugen ist auch bei der Darstellung des zeitabhängigen, über die Probenlänge gemittelten Sättigungsgrads und der relativen Wasseraufnahme erkennbar (s. Abbildung 4.34).

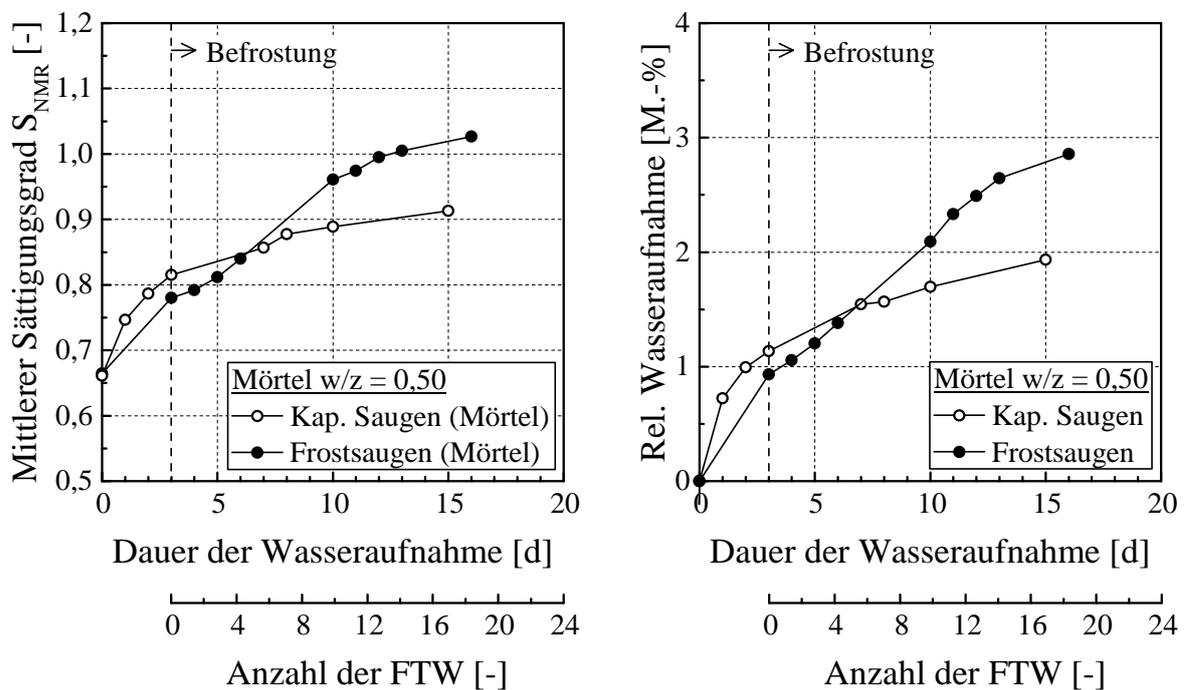


Abbildung 4.34: Zeitlicher Verlauf des mittleren Sättigungsgrads über die Probenlänge (links) und der relativen Wasseraufnahme (rechts) für Mörtel während des kapillaren Saugen und der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\text{min}} = -10 \text{ °C}$

Abbildung 4.35 zeigt den Vergleich des Frostsaugens von Mörtel (links) und Zementstein (rechts) mit einem w/z-Wert von 0,50. Zu erkennen ist, dass das Wasser bei Zementstein schneller durch das Porensystem transportiert wird als bei Mörtel. Die Identifikation der Ursachen zu unterschiedlichen Saugverhalten ist schwierig, auch vor dem Hintergrund der unterschiedlichen Alter (Mörtelproben ca. 30 Tage alt, Zementsteinproben ca. 2 Monate alt). Zum einen besitzt der Zementstein deutlich höhere Porosität als der Mörtel. Diese reicht allerdings nicht alleine aus, um die erhöhte Wasseraufnahme von Zement-

stein zu begründen. Denn hierbei spielt auch die Porenradienverteilung eine Rolle (s. Abbildung 3.2).

Zwar besitzt der Zementstein einen höheren Anteil an Gelporen, die sich während der Sorption und Kapillarkondensation mit Wasser benetzen (s. a. Kapitel 2.2), allerdings ist wohl die Porosität ausreichend hoch, so dass während der Vorlagerung der Sättigungsgrad geringer ist als der von Mörtel. Der Mörtel erreicht im Zuge der 3-tägigen Vorsättigung einen höheren Sättigungsgrad, was u. a. mit dem höheren Anteil an Kapillarporen mit Radien von größer als 100 nm zusammenhängt. Während der Frostbeanspruchung hat der Zementstein eine schnellere Wasseraufnahme als der Mörtel. Eine Ursache können die Mikrokapillaren, die mehr im verwendeten Zementstein vorhanden sind (s. Abbildung 3.2), sein, da sie sich unter der Wirkung der Mikroislinsenpumpe mit der gegebenen Temperaturintensität von $T_{\min} = -10\text{ °C}$ möglicherweise leichter sättigen. Dies wurde jedoch im Zuge der Arbeiten nicht analysiert.

Darüber hinaus spielt auch der Schädigungsgrad eine Rolle. Zementstein hat eine geringere Festigkeit als der Mörtel (s. a. Tabelle 3.4), die nicht ausreicht, um die infolge behinderter Volumenausdehnung bei der Eisbildung entstehenden Spannungen aufzunehmen (s. Abbildung 4.36). Die Folge ist die Erzeugung neuer Porenräume in Form von Rissen, in die sich Wasser einlagert und somit auch den Sättigungsgrad erhöht.

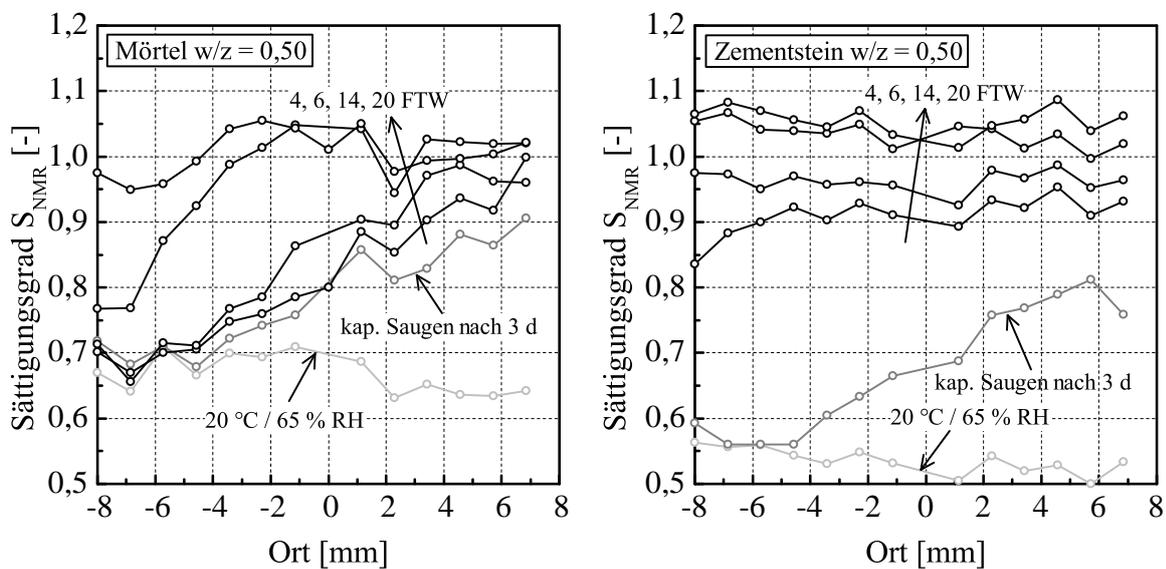


Abbildung 4.35: Profile des Sättigungsgrads während der kapillaren Wasseraufnahme (links) und der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$ (rechts) für Mörtel mit $w/z = 0,50$

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Frostangriff auch bei Mörtel eine erhöhte Wasseraufnahme im Vergleich zu reinem kapillaren Saugen bewirkt. Aufgrund

der unterschiedlichen Porosität, des breiteren Porenspektrums und der höheren Festigkeit erfolgt die Wasseraufnahme langsamer als im Vergleich zum Zementstein. Allerdings muss dieser Sachverhalt näher experimentell untersucht werden. Eine weitere Erkenntnis der Untersuchungen war, dass trotz der schwachen Kontaktzone zwischen der Gesteinskörnung und dem Zementstein die Schädigung des Mörtels aufgrund der geringeren Sättigungsgrad später als bei Zementstein erfolgt.



Abbildung 4.36: Schädigung der Prüffläche von Mörtel (links) und Zementstein mit $w/z = 0,50$ (rechts) nach 26 Frost-Tauwechseln mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$

4.5 Untersuchung der Probenmikrostruktur vor und nach der Frosteinwirkung

4.5.1 Auswirkungen der Frostbeanspruchung auf die Porenstruktur und Porosität

Die Quantifizierung der frostinduzierten Veränderungen der offenen Gesamtporosität (s. Kapitel 3.4.2.1) erfolgte an Zementstein mit $w/z = 0,40$ ohne Luftporenbildner. Die Minimaltemperatur der Frost-Tauwechsel betrug $T_{\min} = -20\text{ °C}$ sowie $T_{\min} = -10\text{ °C}$. Der Einfluss künstlicher Luftporen auf die Porositätsänderungen während der Frostbeanspruchung wurde für die Minimaltemperatur von $T_{\min} = -10\text{ °C}$ untersucht. Die Anzahl der untersuchten Proben bei 0, 14 und 28 Frost-Tauwechseln betrug jeweils zwei. Nach 42 Frost-Tauwechseln wurde jeweils eine Probe untersucht.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 4.37 zusammengefasst. Insgesamt ist zu erkennen, dass die Gesamtporosität mit zunehmender Frostbeanspruchung für alle untersuchten Proben annähernd konstant bleibt. Bei der Beanspruchung mit $T_{\min} = -20\text{ °C}$ zeigt sich tendenziell eine geringe Erhöhung der Gesamtporosität. Obwohl der während der Feuchtemessung ermittelte Sättigungsgrad mit Werten $S_{\text{NMR}} > 1,0$ mit einer Vergrößerung des Porenraumes gleichgesetzt werden muss, ist das hier angewendete Verfahren (s. Kapitel 3.4.2.1) für die Erfassung einer möglichen Porenaufweitung

oder Rissbildung offensichtlich nicht empfindlich genug. Eine Ursache kann die geringe Massenzunahme des Wassers, das sich in den neu generierten Porenräumen ansammelt (s. a. Gleichung 3.1), sein. Im Falle der stärkeren Beanspruchung mit $T_{\min} = -20\text{ °C}$ ist allerdings eine Erhöhung der Gesamtporosität erkennbar.

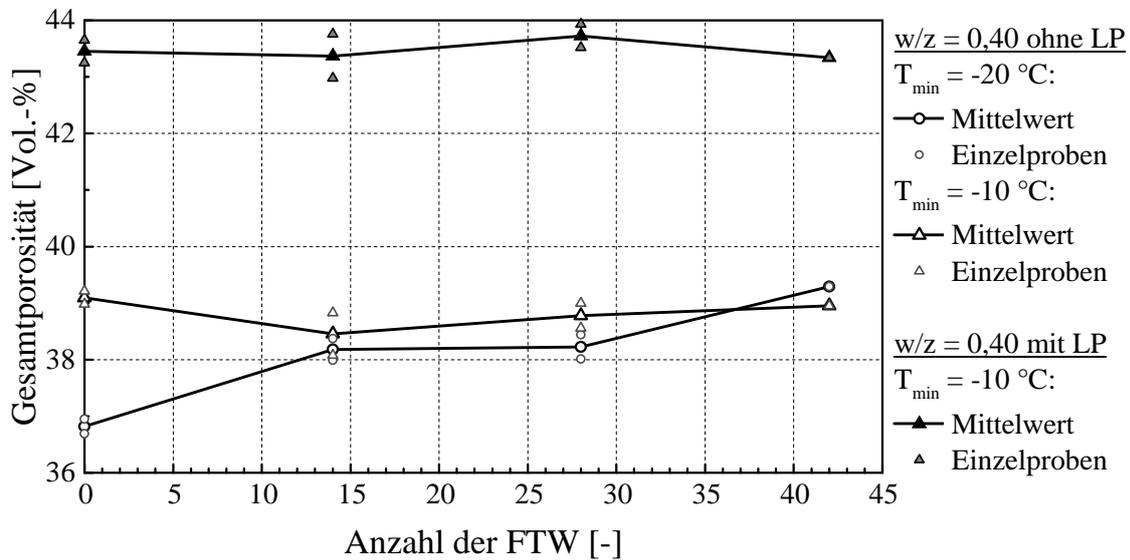


Abbildung 4.37: Gesamtporosität in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tauwechsel

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte mittels der BET-Messmethode [N14] an Zementstein mit $w/z = 0,40$ mit und ohne künstlich eingeführte Luftporen nach 0, 14 und 28 Frost-Tauwechseln mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$ (s. Abbildung 4.38). Die Anzahl der gemessenen Proben betrug pro Messzeitpunkt jeweils zwei. Es ist zu erkennen, dass die spezifische Oberfläche mit zunehmender Anzahl an Frost-Tauwechseln ansteigt. Bei Zementstein ohne künstlich eingebrachte Luftporen ist die Zunahme der spezifischen Oberfläche nach 14 Frost-Tauwechseln größer als nach 28 Frost-Tauwechseln. Nach 28 Frost-Tauwechseln ist die spezifische Oberfläche ca. zweimal größer als vor der Befrostung. Im Gegensatz dazu ist bei Zementstein mit Luftporen die Änderungsrate der spezifischen Oberfläche über die Anzahl der Frost-Tauwechsel konstant. Hierbei beträgt der Zuwachs der spezifischen Oberfläche nach 28 Frost-Tauwechseln ca. 30 %.

Grund für den hohen Anstieg der spezifischen Oberfläche bei Zementstein ohne künstlich eingebrachte Luftporen ist eine Rissbildung infolge fehlenden Expansionsraums bei der Eiskristallisation. Durch die Frost-Tauwechselbeanspruchung werden die Poren aufgeweitet und Risse erzeugt, so dass die innere Oberfläche erhöht wird.

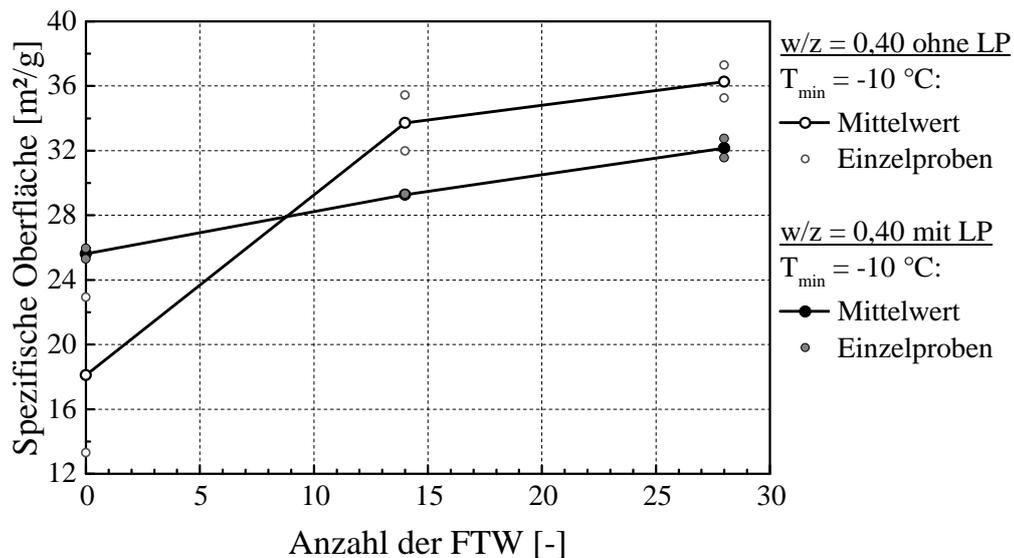


Abbildung 4.38: Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tauwechsel ($T_{\min} = -10\text{ °C}$)

4.5.2 Auswirkungen der Frostbeanspruchung auf die T_2 -Zeit-Verteilung

Aus der Verteilung der NMR-spezifischen Kenngröße, der T_2 -Zeit, besteht die Möglichkeit – wie bereits in Kapitel 3.6.4.2 erläutert –, den Porenraum des Zementsteins zu charakterisieren. Aus der Analyse der Relaxationszeit können Informationen zur Porengröße und dem Füllgrad der einzelnen Porengrößen mit Wasser gewonnen werden. Dieser Aspekt ist vor allem im Hinblick auf ein besseres Verständnis der im Porensystem ablaufenden Wassertransportprozesse infolge der Mikroislinsenpumpe und die damit einhergehende Schädigung von hoher Relevanz.

Die Analyse der Relaxationszeit erfolgte an Zementstein mit $w/z = 0,40$ im Zuge der Versuche zur kapillaren Wasseraufnahme als auch zur Wasseraufnahme während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$. Das Ergebnis einer Relaxationszeitanalyse ist schematisch für eine Zementsteinprobe für den Fall der Frostbeanspruchung in Abbildung 4.39 gegeben. Dargestellt ist das Spektrum der Relaxationszeiten T_2 in Abhängigkeit der Anzahl der Frost-Tauwechsel, ausgedrückt durch die NMR-Messnummer. Bei geringen Zerfallszeiten ($< 100\ \mu\text{s}$) ist in jedem Spektrum ein charakteristischer Peak zu erkennen, der sich mit der Zeit kaum verändert. Bei höheren Zerfallszeiten im Bereich von $100\ \mu\text{s}$ bis $10\ \text{ms}$ hingegen ändert sich das Spektrum mit zunehmender Anzahl an Frost-Tauwechseln. Bei Zerfallszeiten von $1\ \text{ms}$ bis $10\ \text{ms}$ bilden sich mit der Zeit zusätzliche Peaks aus und nehmen in ihrer Intensität mit der Zeit zu. Die im Spektrum sichtbare Zunahme der Peaks kann zum einen durch einen höheren Füllgrad der Poren mit Wasser und zum anderen durch eine Wasserumlagerung und zunehmende Porenaufweitung bzw. Rissbildung erklärt werden.

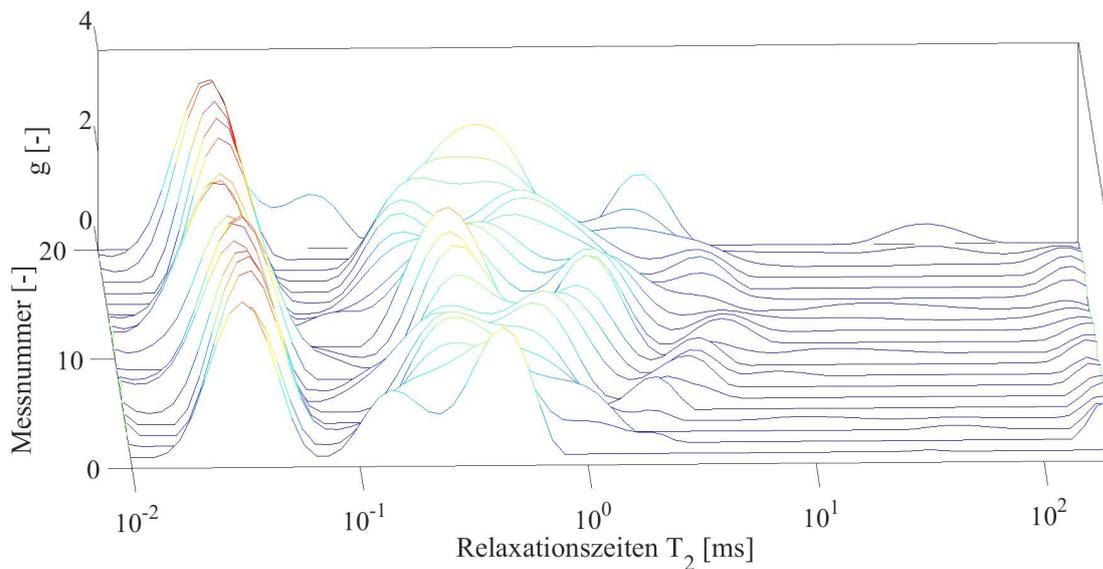


Abbildung 4.39: Berechnetes Spektrum g der Relaxationszeit T_2 während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10 \text{ }^\circ \text{C}$ für eine Zementsteinprobe mit $w/z = 0,40$

Um die einzelnen Versuche und die Entwicklung des Spektrums $g(T_2)$ quantifizieren zu können, wurden der Medianwert Q_2 sowie das erste und dritte Quartil Q_1 bzw. Q_3 ermittelt. Dazu wurde zunächst die Summenhäufigkeit des Spektrums $G(T_2)$ berechnet. Diese ergibt sich für eine betrachtete Relaxationszeit $T_{2,i}$ zu $G(T_{2,i}) = \sum_{j=1}^i g_j$. Durch die Vorgehensweise bei der Laplace-Inversion beinhaltet ein Punkt g_j im erhaltenen diskreten Spektrum bereits eine passende Gewichtung, falls die Stützstellen $T_{2,i}$ nicht äquidistant verteilt sind. Das Mengenmaß entspricht der Anzahl an Wasserstoffatomen bzw. der Wassermasse. Durch den Bezug der Summe auf die Gesamtsumme bis zu der maximalen berücksichtigten Relaxationszeit $T_{2,q}$ ergibt sich die normierte Summenhäufigkeit:

$$G_{\text{norm}}(T_{2,i}) = \frac{\sum_{j=1}^i g_j}{\sum_{j=1}^q g_j} = \frac{G(T_{2,i})}{G(T_{2,q})}.$$

Die maximale Relaxationszeit $T_{2,q}$ wurde für den Zementstein mit $w/z = 0,40$ auf 200 ms festgelegt. Die Quartile sind die mittels linearer Interpolation bestimmten Relaxationszeiten, für die $G_{\text{norm}}(Q_1) = 0,25$ bzw. $G_{\text{norm}}(Q_2) = 0,50$ und $G_{\text{norm}}(Q_3) = 0,75$ gilt.

Abbildung 4.40 zeigt exemplarisch die Entwicklung der Quartile für Zementstein mit $w/z = 0,40$ am Beispiel des kapillaren Saugens und Frostsaugens bei einer Beanspruchung mit $T_{\min} = -10 \text{ }^\circ \text{C}$. Den Kurven liegen dabei die Mittelwerte von jeweils vier Proben zugrunde.

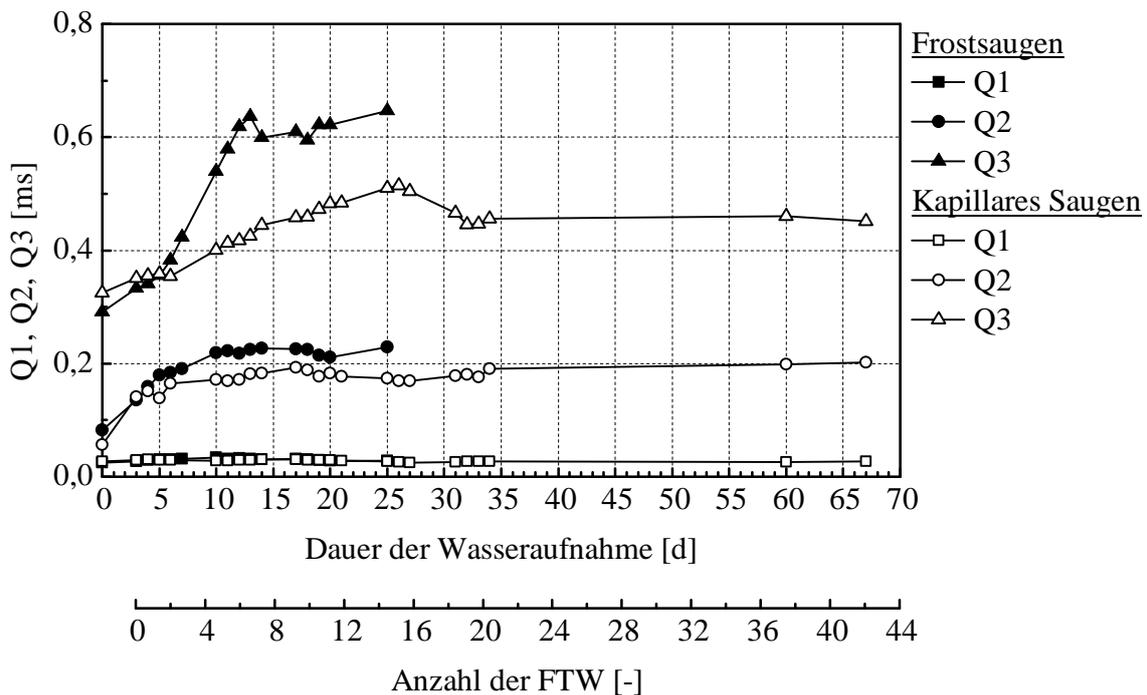


Abbildung 4.40: Entwicklung der Quartile Q1, Q2 und Q3 der T_2 -Verteilung in Abhängigkeit der Dauer der Wasseraufnahme für kapillares Saugen bzw. der Anzahl an Frost-Tauwechsellern mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$ für Zementstein mit $w/z = 0,40$ (Mittelung aus jeweils vier Proben)

Der erste Datenpunkt bezieht sich jeweils auf den Feuchtezustand nach der Probenlagerung bei 20 °C und 65 \% RH (Ausgleichsfeuchte), der zweite auf den Zustand nach dreitägiger kapillarer Wasseraufnahme. Für die Interpretation der Ergebnisse wird angenommen, dass sich das Porensystem aufgrund des hohen Probenalters bzw. fortschreitender Hydratation während der Versuche zum reinen kapillaren Saugen nicht verändert. Ausgehend von der Ausgleichsfeuchte wird das erste Quartil Q1 sowohl durch kapillares Saugen als auch durch Frostsaugen kaum verändert. Dies deutet darauf hin, dass sich der in kleinen Poren nach der Probenlagerung bei 20 °C und 65 \% RH eingestellte Sättigungszustand mit zunehmender Dauer der kapillaren Wasseraufnahme nicht verändert. Im Falle des Frostsaugens bedeutet das, dass bei kleinen Poren keine Veränderung im Feuchtezustand oder sogar Schädigung infolge der Frostbeanspruchung erfolgt ist.

Bei dem zweiten und vor allem dem dritten Quartil zeigt sich selbst bei kapillarem Saugen eine Verschiebung der T_2 -Verteilung zu längeren Zeiten. Bleibt das Porensystem unverändert, ist dieser Effekt auf eine Sättigung der mittleren und großen Poren mit Wasser zurückzuführen. Das zweite und wiederum vor allem das dritte Quartil steigen durch Frostsaugen stärker an als durch kapillares Saugen. Diese zusätzliche Verschiebung der Relaxationszeitverteilung kann sowohl durch die aus dem Frostsaugen resultierende zusätzliche Erhöhung des Sättigungsgrads als auch durch die Bildung größerer Räume in-

folge einer Schädigung bedingt sein. Um diese Effekte zu trennen, sind systematische Untersuchungen an vollständig gesättigten Proben erforderlich, die im Rahmen der Projektarbeit [Dju+16b] nicht umgesetzt wurde. Dennoch kann mit der vorangehenden Analyse gezeigt werden, dass die Methode in der Lage ist, das Wasseraufnahmeverhalten von größeren und kleineren Poren zu unterscheiden.

4.5.3 Auswirkungen der Frostbeanspruchung auf die Rissbildung

Die Auswirkungen der Frost-Tauwechselbeanspruchung auf das Gefüge konnten auch bei der Analyse der Oberflächenstruktur mittels der Lichtmikroskopie beobachtet werden. Exemplarisch wird in diesem Kapitel der Zusammenhang zwischen dem ortsabhängigen Sättigungsgrad und der Rissausbildung an der Prüffläche an zwei repräsentativen Proben mit unterschiedlicher Beanspruchungsintensität gezeigt. Die Beurteilung der Schädigung wurde visuell nach der sich ausbildenden Rissfläche auf der Prüffläche in Tabelle 4.1 durchgeführt.

Tabelle 4.1: Schädigungsgrade nach Frost-Tauwechselbeanspruchung

| Schädigungsgrad | Anteil Rissfläche an Prüffläche [%] | Augenscheinliche Beschreibung der Prüffläche |
|-----------------|-------------------------------------|--|
| 0 | 0 | keine Veränderung |
| 1 | < 0,1 | erste sichtbaren Risse |
| 2 | < 5 | zunehmende Rissbildung |
| 3 | < 10 | zunehmende Rissbildung, deutliche Rissaufweitung, auch geringe Abwitterung |
| 4 | > 10 | Risse über die ganze Oberfläche erkennbar, Abwitterung |

In Abbildung 4.41 ist die Zunahme der Sättigungsgrade einer Zementsteinprobe mit $w/z = 0,40$ für verschiedene Orte in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tauwechsel mit $T_{\min} = -20\text{ °C}$ und die entsprechende Rissentwicklung an der Prüffläche schematisch dargestellt. Aus der Darstellung in Abbildung 4.41 ist zu erkennen, dass die Verteilung des Sättigungsgrads in der oberen Probenhälfte ($z > 0\text{ mm}$) annähernd gleich ist. Der erste sichtbare Riss war bereits nach zwei Frost-Tauwechseln erkennbar (Schädigungsgrad 1). Hierbei betrug der Sättigungsgrad der Randzone ($z = 5,7\text{ mm}$) ca. $S_{\text{NMR}} = 0,95$. Mit zunehmender Anzahl an Frost-Tauwechseln nimmt die Schädigung zu, die sich in einer Aufweitung der Risse und weiterer Rissbildung äußert (Schädigungsgrad 2 und 3). Ab 8 Frost-Tauwechseln setzte die Abwitterung der Prüffläche ein, die sich mit zuneh-

mender Beanspruchung verstärkte. Beim Schädigungsgrad 4 konnten Rissbreiten bis zu 40 μm gemessen werden.

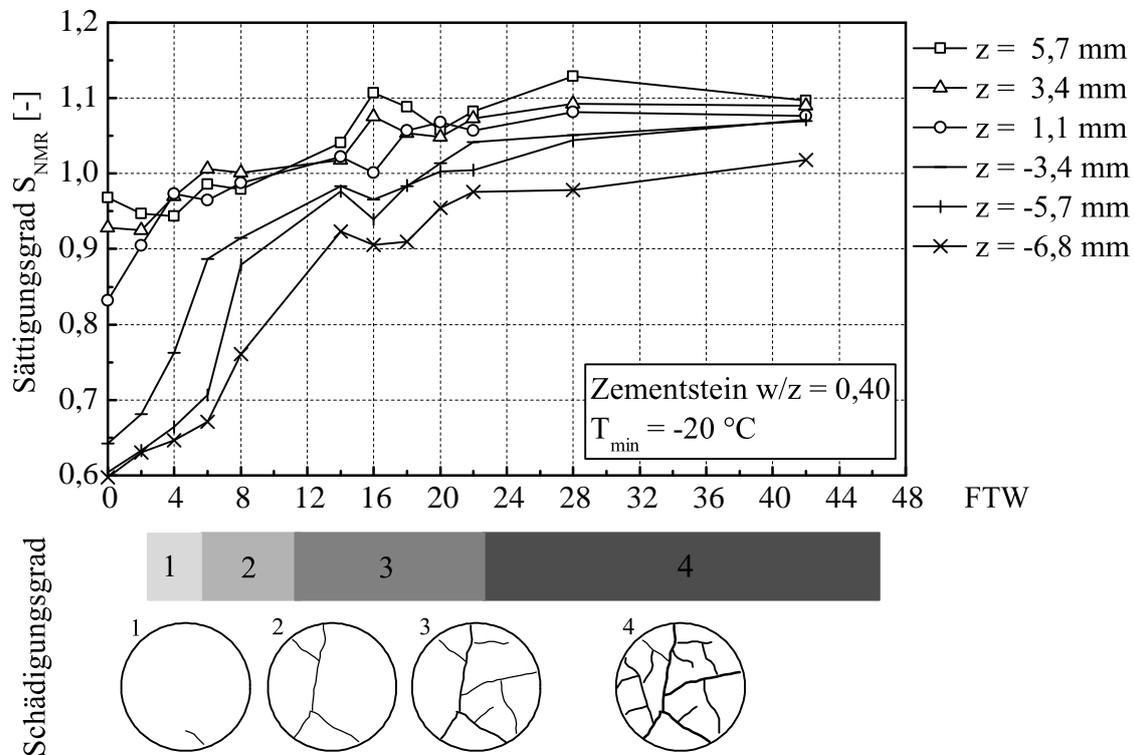


Abbildung 4.41: Zeitabhängiger Sättigungsgrad einer Probe für 6 verschiedene Orte (oben) und der resultierende Schädigungsgrad der Prüffläche, die der Frostbeanspruchung mit $T_{\text{min}} = -20$ °C ausgesetzt war (unten)

Abbildung 4.42 zeigt das Ergebnis der Analyse der Rissausbildung in Abhängigkeit des Sättigungsgrads von einer Zementsteinprobe mit $w/z = 0,40$, die der Frostbeanspruchung mit $T_{\text{min}} = -10$ °C ausgesetzt war. Zu sehen ist, dass im Randbereich nahe der Prüffläche der Sättigungsgrad von 1,0 schnell erreicht wird, allerdings ist im Vergleich zur Beanspruchung mit $T_{\text{min}} = -20$ °C (Abbildung 4.41) ein etwas größerer Gradient der Verteilung des Sättigungsgrads innerhalb der Probe erkennbar. Der Sättigungsgrad der unteren Probenhälfte ($z < 0$ mm) bleibt sogar bis zu 16 Frost-Tauwechsellagen unter dem Wert von 1,0. Der erste Riss wurde nach 8 Frost-Tauwechsellagen festgestellt. Eine Abwitterung ist in dem untersuchten Gesamtzeitraum nicht eingetreten. Mit dem insgesamt geringeren Sättigungsgrad in der Probe und der geringeren Minimaltemperatur T_{min} führt die Beanspruchung mit $T_{\text{min}} = -10$ °C zu einer insgesamt geringeren Schädigung in Form von geringeren Rissbreiten.

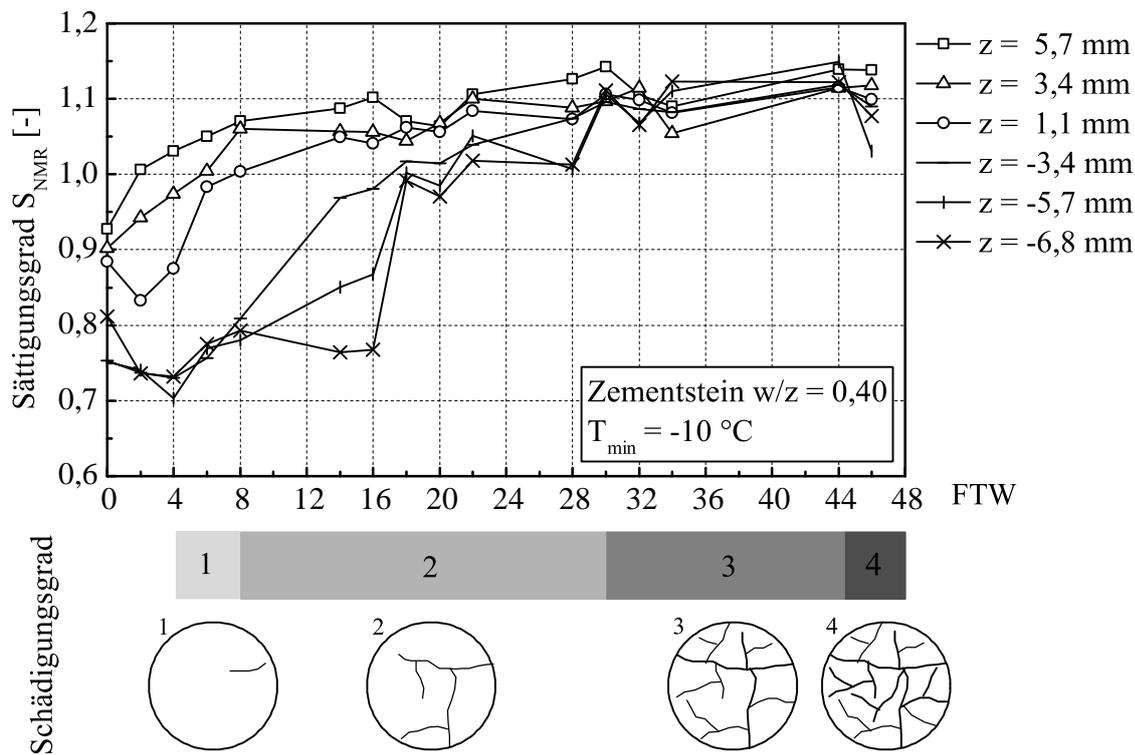


Abbildung 4.42: Zeitabhängiger Sättigungsgrad einer Probe für 6 verschiedene Orte (oben) und der resultierende Schädigungsgrad der Prüflfläche, die der Frostbeanspruchung mit $T_{min} = -10$ °C ausgesetzt war (unten)

Bei allen untersuchten Proben, die ohne Luftporenbildner hergestellt wurden, war eine äußere Schädigung infolge der Frostbeanspruchung ab einem Sättigungsgrad von ca. 1,0 zu beobachten. Aufgrund der 9 %igen Volumenausdehnung des Wassers bei der Kristallisation zu Eis ist allerdings bereits ein geringerer Sättigungsgrad hinsichtlich der einsetzenden Schädigung kritisch. Deshalb wird eine vorangehende Vorschädigung angenommen, die unmittelbar nach Erreichen einer kritischen Sättigung einsetzt. Fagerlund ermittelte je nach Material (Beton, Mörtel) bzw. der Materialzusammensetzung einen kritischen Sättigungsgrad zwischen 0,75 und 0,90 (s. Kapitel 2.5.2.4) und somit erheblich geringere Werte als die hier beobachteten. Allerdings geht er von einer homogenen Feuchteverteilung im gesamten Probekörper aus [Fag77a]. Ferner wird im Rahmen der Bestimmung des kritischen Sättigungsgrads nach Fagerlund der feuchte Probekörper versiegelt in einen Frostschrank gelegt, in welchem die Luft abgekühlt wird, so dass der Probekörper von allen Seiten gefriert [Fag77a; Fag77b]. Somit findet kein eindimensionaler Wärmetransport statt [Fag77b]. Das gleichzeitige Gefrieren des Porenwassers in der gesamten Probe kann die Umverteilung der flüssigen Phase verhindern, so dass die Schädigung früher einsetzt als im Falle eines eindimensionalen Wärmetransports.

Bei einem Wassergefälle im Probenprofil, das die durchgeführten NMR-Messungen zeigten, kann sich das bildende Eis in der Übergangszone flüssig zu fest in den ungefrorenen Bereich ausbreiten. In der Realität ist weder der eindimensionale Wärmetransport noch der Wassergradient im Betonbauteil auszuschließen, so dass der tatsächliche kritische Wert des Sättigungsgrads über dem von Fagerlund angegebenen Wert liegen muss. Vor diesem Hintergrund und auf der Grundlage der Ergebnisse zur Rissanalyse kann der zunehmende Sättigungsgrad mit der Frostschädigung schematisch in Zusammenhang gebracht werden (s. Abbildung 4.43). Die Schädigungsentwicklung wird dabei in drei Phasen unterteilt.

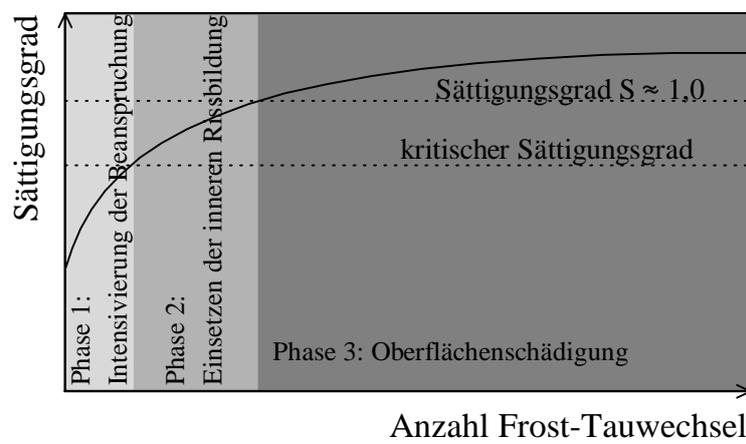


Abbildung 4.43: Schädigungsverlauf von Zementstein bei einer reinen Frost-Tauwechselbeanspruchung

Solange die Poren nicht vollständig mit Wasser gefüllt sind und genug Platz für die Ausdehnung des Eises vorhanden ist, findet keine Gefügeveränderungen statt. In Phase 1 wird durch den Mechanismus der Mikroislinsenpumpe weiteres Wasser vom Zementstein bis zum Erreichen der kritischen Sättigung aufgenommen. Durch die zunehmende Wasseraufnahme wird die Beanspruchung, insbesondere im Randbereich, verschärft. Siebel spricht sogar von einer Mikroschädigung aufgrund der hohen Spannungswechsel [Sie92]. Sobald mit Beginn der Phase 2 (s. Abbildung 4.43) der kritische Wert des Sättigungsgrads überschritten wird, setzt die Schädigung ein. Diese ist durch eine innere Mikrorissbildung gekennzeichnet, wie dies bereits auch in vielen Forschungsarbeiten von Fagerlund gezeigt werden konnte [Fag77b; Fag06]. Diese Schädigung ist von außen zunächst nicht sichtbar. Mit zunehmendem Sättigungsgrad nimmt auch die Geschwindigkeit der Schädigung zu. Sobald ein Sättigungsgrad von ca. 1,0 erreicht wird, setzt die Oberflächenschädigung ein, mit der eine deutliche Rissentwicklung und Abwitterung einhergeht.

4.6 Zusammenfassung maßgebender Ergebnisse

Die wesentlichen Ergebnisse und Erkenntnisse, die im Zuge der experimentellen Untersuchungen an unterschiedlichen Zementsteinproben erzielt wurden, sind nachfolgend zusammenfassend aufgeführt:

- Das von der Beanspruchungsseite ausgehende Eindringen der Wasserfront in das Probeninnere konnte mittels der angewendeten NMR-Messtechnik mit einer Ortsauflösung von 1,14 mm über die Länge der Proben (20 mm) quantitativ erfasst werden.
- Bei der Untersuchung der kapillaren Wasseraufnahme zeigte sich, dass bei Zementstein mit $w/z \geq 0,40$ bereits durch Kapillarkräfte Sättigungsgrade von ca. 1,0 nahe der wasserbeaufschlagten Fläche erreicht werden können. Bei Zementstein mit $w/z = 0,35$ wurden maximale Sättigungsgrade von ca. 0,95 erzielt.
- Ein deutlicher Einfluss des Wasserzementwertes bzw. der Porosität auf das Wasseraufnahmeverhalten konnte nachgewiesen werden. Sowohl beim kapillaren Saugen als auch beim Frostsaugen führt eine Reduzierung des Wasserzementwertes zu einer Verringerung des Wasseraufnahmevermögens.
- Die beschleunigte Wasseraufnahme unter einer Frost-Tauwechselbeanspruchung in Vergleich zum reinen kapillaren Saugen konnte in allen NMR-Versuchen bestätigt und ortsaufgelöst quantifiziert werden.
- Ein wesentlicher Einfluss der Probenlänge auf die Wasserverteilung innerhalb der Probe wurde weder beim kapillaren Saugen noch beim Frostsaugen festgestellt. Maßgebende Änderungen im Wassergehalt beschränken sich bei einseitiger Wasserbeaufschlagung auf die ersten 2 cm ausgehend von der Prüffläche.
- Beim Erreichen des Sättigungsgrads von ca. 1,0 nahe der Prüffläche führt ein einziges Frostereignis zur sichtbaren Rissbildung an der Oberfläche. Allerdings wird angenommen, dass sich bereits bei geringeren Sättigungsgraden eine Mikroschädigung im Systeminneren ausbildet. Deutliche Hinweise hierauf lassen sich aus der Untersuchung zur Relaxationszeit ziehen.
- Die Wasseraufnahme bei der zyklischen Frostbeanspruchung hängt von der Minimaltemperatur der Frost-Tauwechsel ab. Mit sinkender Minimaltemperatur wird der Wassertransport durch den Mechanismus der Mikroislinsenpumpe ins Probeninnere beschleunigt und somit auch die Schädigung intensiviert.
- Die Dauer der warmen Phase (Temperatur $> 0 \text{ }^\circ\text{C}$) nach einem Frost-Tauwechsel beeinflusst das Frostsaugen. Hier kann die Mikroislinsenpumpe ihre Wirkung entfalten, da das anstehende Wasser auf der Prüfseite aufgetaut ist und vom Zementstein aufgenommen werden kann. Somit wird mit zunehmender Dauer der

Warmphase das Wasser weiter in den Zementstein transportiert. Nach welcher Zeit allerdings die Mikroeilinse ihre Wirkung verliert, konnte aus Zeitgründen nicht untersucht werden.

- Mit der eingesetzten NMR-Messtechnik konnte quantitativ nachgewiesen werden, dass beim Vorhandensein künstlich eingeführter Luftporen im Zementstein die kapillare Wasseraufnahme reduziert wird. Im Falle der Frostbeanspruchung minimieren die Luftporen die Wirkung der Mikroeilinsenpumpe und schaffen Expansionsräume für das gefrierende Wasser.
- Im Zuge der in situ Untersuchungen konnte mittels der neu entwickelten NMR-Messtechnik orts aufgelöst zwischen festem und flüssigem Wasser unterschieden werden. Somit konnten der Einfrier- und Auftauprozess während der gesamten Frost-Tauwechselbeanspruchung beobachtet und die relevanten Temperaturbereiche für das Gefrieren des Porenwassers definiert werden.
- Ferner konnte eine Gefrier-Tau-Hysterese nachgewiesen werden. Aufgrund des thermodynamisch metastabilen Gefriervorgangs und des stabilen Schmelzprozesses befindet sich der Gefrierpunkt unter dem Schmelzpunkt.
- Erste NMR-technische Untersuchung zum Gefrierverhalten von Zementstein lieferte, dass das Gefrieren des Porenwassers im ungeschädigten gesättigten Zementstein ($w/z = 0,40$) ab ca. -1 °C einsetzt. Bis zu -10 °C ist ca. 23 % des Porenwassers gefroren. Bei -20 °C sind ca. 28 % des Porenwassers zu Eis umgewandelt.
- Im Falle einer Schädigung erhöht sich der Gefrierpunkt, da der Einfluss der Oberflächenkräfte aufgrund der Rissbildung bzw. Porenaufweitung auf das Wasser nachlässt.
- Bei einer zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung eines noch nicht vollständig gesättigten Zementsteins sind für eine beschleunigte Wasseraufnahme und Frostschädigung jedoch Temperaturen unter -7 °C erforderlich.

Mit diesen Ergebnissen, die orts aufgelöst den Eindringvorgang, die Verteilung und die jeweils vorhandenen Phasen von Wasser im Zementstein bei Frostbeanspruchung wiedergeben, ist erstmalig die Grundlage für eine wirklichkeitsnahe Modellbildung der beobachteten Phänomene geschaffen. Im nachfolgenden Kapitel wird ein entsprechender Modellansatz vorgestellt.

Kapitel 5

Modellansatz

Ausgehend von einer umfassenden Literatursichtung, bei der die Mechanismen zum Wassertransportverhalten von Zementstein bei einer Frost-Tauwechselbeanspruchung erarbeitet wurden (Kapitel 2), und den gewonnenen Versuchsergebnissen (Kapitel 4) wurde eine Grundlage geschaffen, mit der ein mathematischer Modellansatz zur Prognose der Sättigungsentwicklung von Zementstein bei einem Frostangriff formuliert werden konnte. In diesem Kapitel wird der entwickelte Modellansatz zur zeit- und orts aufgelösten Beschreibung des Sättigungsgrads im Zementstein während der Frost-Tauwechselbeanspruchung vorgestellt. Gleichzeitig wird seine Anwendung hinsichtlich der Vorhersage der zeit- und tiefenabhängigen Frostschädigung gezeigt.

5.1 Entwicklung des Modellansatzes

Den Grundansatz für die Formulierung eines Modells, mit dem der Zeitpunkt einer eintretenden Frostschädigung bestimmt werden kann, bilden die Arbeiten von Fagerlund (Kapitel 2.8). Nach Fagerlund tritt das Betonversagen, d. h. die Ausbildung von Rissen und die einsetzende Abwitterung, dann ein, wenn der Wassersättigungsgrad der Poren einen kritischen Wert erreicht (Gleichung 2.8). Sind die zeitliche Sättigungsentwicklung und der kritische Wert der Sättigung bekannt, so kann die Zeit, ab der ein Frostschaden eintritt, vorhergesagt werden. Aufgrund dieses Ansatzes ist Fagerlunds Modell als wegweisend anzusehen, da es einen Grenzzustand einführt und damit prinzipiell den Zeitpunkt, ab dem die Schädigungsphase beginnt, berechenbar macht. Allerdings wird in seinem Modell lediglich das durch die Kapillarität aufnehmbare Wasser betrachtet. Somit bleibt der Einfluss der erhöhten Wasseraufnahme während der Frostbeanspruchung – und somit der gesamte Mechanismus der Mikroeislinsepumpe – unberücksichtigt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch, dass der Wassertransport infolge der Frost-Tauwechselbeanspruchung schneller erfolgt als durch die reine kapillare Wasseraufnahme. Vor diesem Hintergrund wurde der Grundansatz von Fagerlund herangezogen und um den Mechanismus des Frostsaugens erweitert.

Die Formulierung des hier vorgestellten, neuen Modellansatzes folgt den im Zementstein ablaufenden physikalischen Mechanismen, jedoch wird die Mikrostruktur des Zementsteins als Kontinuum mit bestimmten Feuchtetransporteigenschaften angenommen. Der Wassertransport zwischen unterschiedlich großen Poren wird dabei insoweit berücksichtigt, dass er zum Gesamtwassertransport im Zementstein beiträgt.

Für eine ingenieurmäßige Quantifizierung der Auswirkungen eines Frostereignisses ist es ausreichend, die Zunahme des Sättigungsgrads während der Frostbeanspruchung und somit die beschleunigte Wasseraufnahme im Zuge der Wirkung der Mikroislinsenpumpe quantitativ zu beschreiben. Dabei wird der Wassertransport in zwei Bereiche eingeteilt: Wassertransport ohne und mit Wirkung der Forstpumpe. Die einzelnen Transportphänomene (wie z. B. Diffusion, Permeation oder kapillares Saugen) werden nicht aufgeteilt, sondern es erfolgt eine makroskopische Betrachtungsweise des gesamten Wassertransports, wie dies bereits in [Ger+76] oder [Kie83] durchgeführt wurde. Bei dem Begriff Wasser werden nicht die einzelnen Phasenzustände flüssig und gasförmig unterschieden, sondern die einzelnen Phasen und Massentransporte werden in ihrer Gesamtheit integral betrachtet. Dies ist erforderlich, da die quantitative Trennung der einzelnen Transportmechanismen bzw. der Erscheinungsformen des Wassers messtechnisch nicht umgesetzt werden konnte.

Um mit dem neuen Modellansatz Wasserbewegungen in Abhängigkeit von der Zeit und dem Ort gleichzeitig berechnen zu können, wird eine nichtlineare, partielle Differentialgleichung in Anlehnung an [Ger+76; Kie83; Baz+72] herangezogen. Die treibende Kraft des Wassertransports bildet der Füllgrad der Poren mit Wasser, die sich aus dem Gradient der Verteilung des ortsabhängigen Sättigungsgrads ergibt. Dies ist als ein möglicher Rechenweg zu sehen, bei dem die vorherrschenden kapillaren Saugprozesse mittels eines globalen, physikalisch begründeten Diffusionstransports abgebildet werden.

Vor diesem Hintergrund wird die Änderung des Sättigungsgrads S [-] in Abhängigkeit von der Zeit t [d] und dem Ort bzw. der Eindringtiefe x [mm] mit Gleichung 5.1 beschrieben.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(W(S) \cdot (1 + F_{\text{MELP}}) \cdot \frac{\partial S}{\partial x} \right) \quad (5.1)$$

Der Wassertransportkoeffizient $W(S)$ [mm²/d] ist das Maß für die Geschwindigkeit des Prozesses und beschreibt den Wassertransport in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad des Porensystems. Die Verknüpfung des Wassertransportkoeffizienten und der Wirkung der Mikroislinsenpumpe erfolgte additiv. Somit stellt die Mikroislinsenpumpe eine Art Quelle dar, die einen zusätzlichen, aber gleichzeitig auch einen beschleunigten Wassertransport erzeugt. Dieser zusätzliche Transport von Wasser infolge der Frosteinwirkung bzw. der Mikroislinsenpumpe wird durch den Faktor F_{MELP} berücksichtigt und

ist bei einer Einwirkung von Frost-Tauwechseln größer 0. Bei Ausbleiben der Frost-Tauwechselbeanspruchung ist die Frostpumpe inaktiv und der Faktor F_{MELP} beträgt 0. Obwohl aus der experimentellen Untersuchung die Abhängigkeit der Wasseraufnahme beispielsweise von der Minimaltemperatur der Frost-Tauwechsel nachgewiesen werden konnte, wurde ein konstanter Wert für F_{MELP} angenommen. Denn die vorliegende Arbeit beschränkt sich zunächst auf einen vereinfachenden Grundansatz bei der Modellierung. Für komplexere Ansätze sind weitergehende Untersuchungen erforderlich, die nicht Gegenstand der Arbeit waren.

Der Zusammenhang zwischen dem Wassertransportkoeffizienten $W(S)$ und dem Sättigungsgrad S wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Bažant und Najjar [Baz+72] nichtlinear formuliert (s. Gleichung 5.2 und Abbildung 5.1). W_1 [mm²/d] stellt den Wassertransportkoeffizienten bei einer vollständigen Sättigung der Porenräume ($S = 1,0$) dar. Die Parameter α_0 [-], S_w [-] und n [-] beschreiben den Zusammenhang zwischen dem Wassertransportkoeffizienten und dem Sättigungsgrad (s. Abbildung 2.3 und Abbildung 5.1), die mit einer bestmöglichen Anpassung an die Versuchsdaten mathematisch iterativ ermittelt wurden.

$$W(S) = W_1 \left(\alpha_0 + \frac{1 - \alpha_0}{1 + \left(\frac{1-S}{1-S_w} \right)^n} \right) \quad (5.2)$$

Der steile Anstieg in dem Funktionsverlauf bei S_w drückt das durch die Differenz der unterschiedlichen Füllgrade der Poren mit Wasser bedingte Transportvermögen oberhalb und unterhalb des Schwellenwertes S_w aus und wird in Gleichung 5.2 durch den Parameter n beschrieben. Mit zunehmendem Sättigungsgrad erhöht sich aufgrund der Aktivierung des kapillaren Saugens der Wassertransportkoeffizient.

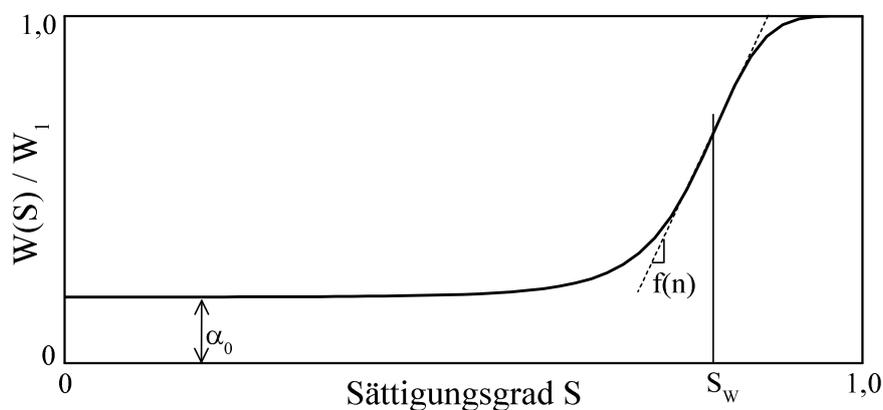


Abbildung 5.1: Abhängigkeit des relativen Wassertransportkoeffizienten $W(S)/W_1$ vom Sättigungsgrad S

Zur Berücksichtigung der im Zuge der Frostbeanspruchung veränderten Porenstruktur bzw. der eintretenden Rissbildung und der damit einhergehenden Veränderung der Wassertransporteigenschaften werden im Modellansatz die Auswirkungen einer Schädigungsentwicklung implementiert. Die Vorgehensweise hierbei ist schematisch in Abbildung 5.2 dargestellt und wird nachfolgend erläutert.

In Anlehnung an den von Fagerlund definierten kritischen Sättigungsgrad wird eine obere Grenze S_{lim} eingeführt, die den schadensgefährdeten Bereich der Randzone mit der Tiefe x_{krit} (Gefahrzone) an der wasserbeaufschlagten Seite markiert. Der eingeführte Grenzzustand des Sättigungsgrads S_{lim} ist kleiner 1,0 und größtmäßig nicht mit dem von Fagerlund definierten kritischen Sättigungsgrad gleichzusetzen. Letzterer ist erheblich konservativer (geringer), da er im Gegensatz zum hier vorgestellten Modell eine mögliche Umverteilung des Wassers im Porensystem bei einem Gefriervorgang nicht berücksichtigt (s. a. Kapitel 4.5.3). Diese Umverteilung ist allerdings in Realität zu erwarten, da sich zum einen ein Feuchtegradient im Probekörper einstellt und zum anderen aufgrund des Temperaturgradienten kein schlagartiges Gefrieren des gesamten Porenwassers in Abhängigkeit der Tiefe stattfindet, wie das Fagerlund im Rahmen seiner Untersuchungen annimmt. Aus diesem Grund ist der Wert von S_{lim} immer größer als der experimentell ermittelte Wert von S_{krit} , also $S_{krit} < S_{lim} < 1,0$.

Die Grenze von S_{lim} stellt den Sättigungszustand dar, der bei einmaliger Befrostung zu einer Schädigung bzw. Rissbildung führt. Durch die Einführung von Gleichung 5.3 kann somit mathematisch zusätzlich die Tiefe der potentielle Gefahrzone x_{krit} und die damit verbundene Schädigungstiefe x_c (c steht für "cracked") in Abhängigkeit der Zeit bestimmt werden. Denn wenn der Grenzzustand des Sättigungsgrads S_{lim} nach einer gewissen Zeit bis zu einer Tiefe x_{krit} erreicht wird, führt das Gefrieren des Porenwassers infolge eines Frostereignisses in der Gefahrzone (Tiefe x_{krit}) zu einer Schädigung in Form von Porenveränderungen bzw. Mikrorissen, s. Gleichung 5.3. Die Gefahrzone hat sich dann zu einer Risszone ausgebildet, die bis zu der Tiefe x_c , welche vor dem Gefrieren noch der Tiefe x_{krit} entspricht, reicht.

$$S(x, t) \geq S_{lim} \quad \Rightarrow \quad \text{Schädigung} \quad (5.3)$$

In der vorliegender Arbeit erfolgte die Bestimmung von S_{lim} iterativ invers. Der genaue Zeitpunkt der Schädigung und somit auch S_{lim} konnte in den experimentellen mikroskopischen Untersuchungen nicht hinreichend genau untersucht werden. Die mikroskopischen Analysen zeigten dennoch, dass bei einem Sättigungsgrad von ca. 1,0 erste sichtbaren Risse zu sehen waren (s. Kapitel 4.2). Vor dem Hintergrund der 9 % Volumenausdehnung des Wassers ist jedoch, wie bereits erwähnt, mit einem früheren Schädigungseintritt zu rechnen. Zur genauen experimentellen Bestimmung von S_{lim} sind Messmethoden erforderlich, die die Schädigung, wenn möglich auch in Abhängigkeit der Tiefe, präziser bestimmen können.

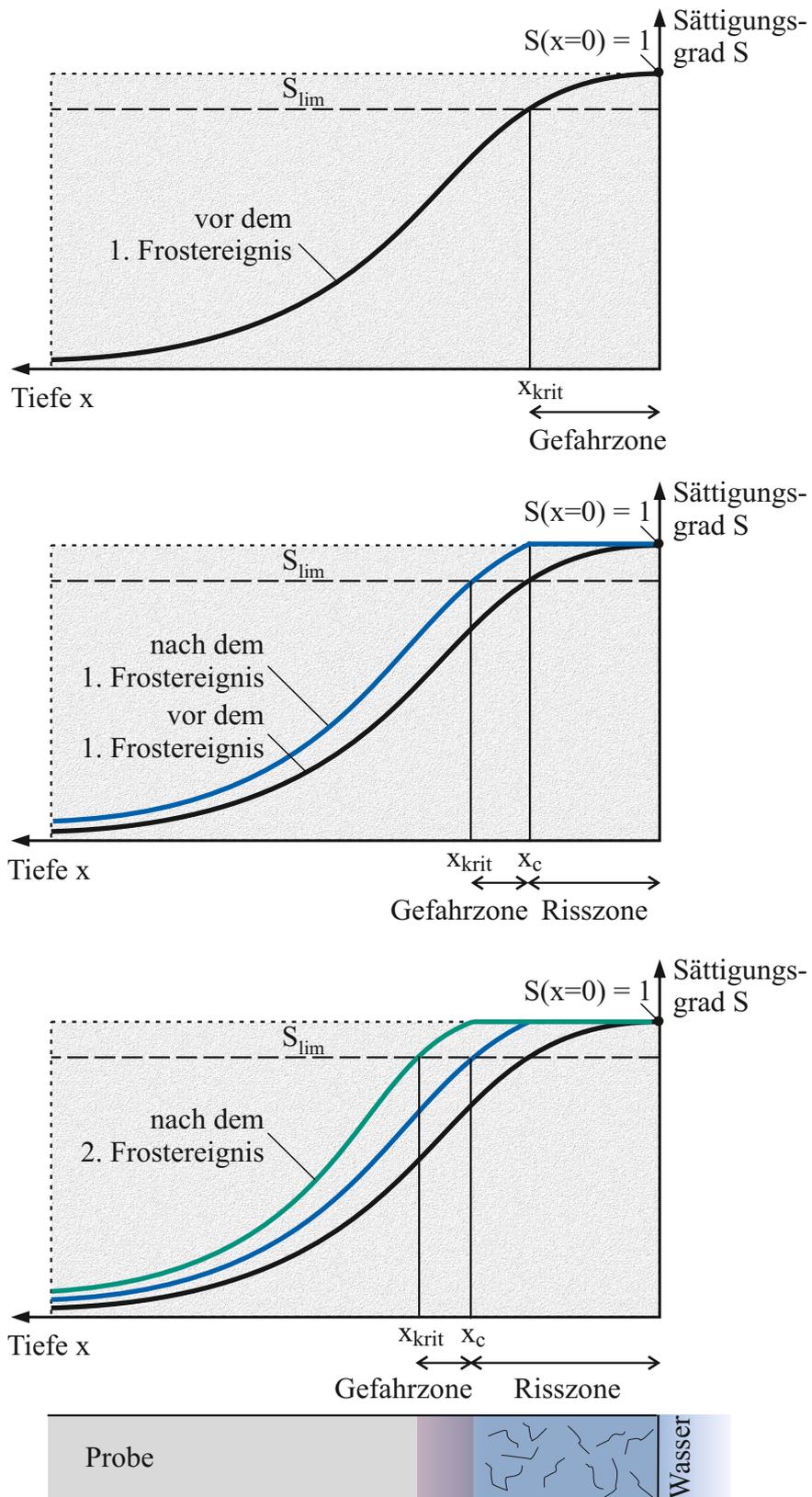


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Auswirkungen einer Schädigungsentwicklung bzw. der implementierten Randverschiebung

Durch die Schädigung der Randzone infolge der Befrostung nach Erreichen von S_{lim} wird angenommen, dass der Wassertransport durch eine makroskopische Strömung bestimmt wird und somit das Wasser unmittelbar nach dem erfolgten Frostereignis in der aufgetauten Phase ($T > 0^\circ\text{C}$) die Risszone widerstandslos und unverzüglich durchdringt. Somit steigt der Sättigungsgrad unmittelbar nach dem Frostereignis in dem gerissenen Bereich bis zu der Tiefe x_c auf $S = 1,0$ an und die Front der Quelle des auf der Oberfläche befindlichen Wassers wird imaginär bis zum Ort x_c verschoben. Das bedeutet, dass das gerissene Material (Risszone) keinen Widerstand dem freien externen Wasser bietet und somit als die für die Mikroislinsepumpe erforderliche externe Wasserquelle betrachtet werden kann. Erst durch die nachstehende Wasseraufnahme in der warmen Phase nach dem Frostereignis ($T > 0^\circ\text{C}$) kann weiteres Wasser weiter in das Probeninnere eindringen. Mit jedem weiteren Frostereignis und dem anschließenden Transport von Wasser verschiebt sich sowohl die Gefahrzone als auch die Grenze der Risszone weiter ins Probeninnere. Es ist zu beachten, dass während der zyklischen Frostbeanspruchung lediglich in dem Temperaturbereich über 0°C – also in dem folglich das Wasser im flüssigen Zustand vorliegt – externes Wasser von der Probe aufgenommen und ins Probeninnere weitertransportiert werden kann. Aus diesem Grund muss bei der numerischen Berechnung von Gleichung 5.1 im Falle des Frostsaugens die effektive Dauer der Wasseraufnahme t_{eff} (s. a. Abbildung 7.10 im Anhang) während der zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung berechnet werden.

Um der Realität zu entsprechen, sind mit dem vorgestellten Modell Sättigungsgrade größer 1,0 nicht möglich. Laut der Definition des Sättigungsgrades (s. Gleichung 2.7) kann dieser, auch bei ausgebildeter Rissbildung, maximal einen Wert von 1,0 erreichen, da das vergrößerte Porenvolumen bei der Berechnung von S berücksichtigt wird. Im Falle der durchgeführten experimentellen Untersuchung wurden allerdings aufgrund der Kalibrierung (s. Kapitel 3.6.3.2) Sättigungsgrade auch größer als 1,0 ermittelt. Wie bereits erwähnt, wurde im Rahmen der Auswertung der experimentellen NMR-Daten die Annahme getroffen, dass sich im Zuge der Frostbeanspruchung bzw. der Schädigung das Porenvolumen nicht ändert.

5.2 Lösung der Differentialgleichung

Da eine geschlossene mathematische Lösung der verwendeten Differentialgleichung nicht möglich ist, wird eine numerische Lösung mittels der Finite-Differenzenmethode herangezogen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die zeitliche und örtliche Diskretisierung mit der impliziten Differenzenformulierung. Die angesetzten Anfangs- und Randbedingungen für die Berechnung des kapillaren Saugens bzw. des Frostsaugens sind nachfolgend aufgelistet:

Fall: kapillares Saugen

1. Anfangsbedingung: $S(x) = S_{\text{Start}}$ für $t = 0$
2. Randbedingung: $\partial S / \partial x = 0$ für alle t und $x = l$
3. Randbedingung: $S(x) = 1,0$ für alle t und $x = 0$

Fall: Frostsaugen

1. Anfangsbedingung: $S(x) = S_{\text{0FTW}}(x)$ für $t = 0$
2. Randbedingung: $\partial S / \partial x = 0$ für alle t und $x = l$
3. Randbedingung: $S(x) = 1,0$ für alle t und $x = x_c$

Bei der Berechnung der Wasserverteilung während der kapillaren Wasseraufnahme wird eine homogene Anfangsverteilung des Sättigungsgrads S_{Start} über die Proben tiefe zum Zeitpunkt $t = 0$ angenommen. Dieser Wert muss bekannt sein und wird als erste Randbedingung gesetzt. Im Rahmen der eigenen Untersuchungen bspw. ist dies der Zustand nach der Klimalagerung bei 20 °C und 65 % RH. Aufgrund der Versiegelung der Mantelflächen beträgt an der nicht wasserbeanspruchten Seite bei $x = l$ ($l = \text{Probenlänge}$) die Änderung des Sättigungsgrads $\partial S / \partial x$ zu jedem Zeitpunkt 0. Dies ist eine weitere Randbedingung, die zur Lösung der Gleichung 5.1 erforderlich ist. An der wasserbeaufschlagten Probenseite bei $x = 0$ beträgt der Sättigungsgrad per Definition immer 1,0. Dies ist die dritte und letzte Randbedingung. Mit den drei gesetzten Randbedingungen und den eingegebenen Parametern W_1 , n , S_W und α_0 kann die orts aufgelöste Feuchteverteilung während der kapillaren Wasseraufnahme für beliebige Zeitpunkte berechnet werden. Die Parameter W_1 , n , S_W und α_0 wurden iterativ invers (s. nachfolgendes Kapitel) bestimmt und anschließend für den Fall des Frostsaugens übernommen. Der Faktor F_{MELP} ist 0, da keine Frostbeanspruchung wirkt.

Im Falle des Frostsaugens wird als Anfangsbedingung für $t = 0$ die orts aufgelöste Verteilung des Sättigungsgrads unmittelbar vor der Frostbeaufschlagung $S_{\text{0FTW}}(x)$ angesetzt. Im Zusammenhang mit den eigenen Experimenten ist dies das sich ergebende Feuchteprofil nach der 3-tägigen Vorsättigung durch die reine kapillare Wasseraufnahme. Diese Feuchteverteilung kann aus der vorhergehenden mathematischen Berechnung des kapillaren Saugens erfolgen und wird als erste Randbedingung gesetzt. Die zweite Randbedingung ist durch die Änderung des Sättigungsgrads an der nicht wasserbeaufschlagten Probenseite bei $x = l$ festgelegt. Auch hier beträgt zu jedem Zeitpunkt die Änderung des Sättigungsgrads $\partial S / \partial x = 0$. Als die dritte Randbedingung, die zum Lösen der Differentialgleichung erforderlich ist, wird das oben aufgestellte Schädigungsmodell (s. Abbildung 5.2) als Randverschiebung an der wasserbeaufschlagten Seite, die in der Randzone immer einen Sättigungsgrad von $S = 1,0$ voraussetzt, numerisch implementiert. Dies bedeutet, dass sich der Sättigungsgrad in der gerissenen Randzone (also bis zur Tiefe x_c)

nach dem ersten Frostereignis unverzüglich auf 1,0 erhöht, sobald der Grenzzustand der Sättigung erreicht wird. Mit den drei gesetzten Randbedingungen und den eingegebenen Parametern W_1 , n , S_W , α_0 und S_{lim} sowie dem Faktor $F_{MELP} > 0$ wird die ortsaufgelöste Feuchteverteilung während des Frostsaugens für beliebige Zeitpunkte berechnet. Alle Parameter (W_1 , n , S_W , α_0 , S_{lim}) und der Faktor F_{MELP} werden iterativ invers im nachfolgenden Kapitel bestimmt.

5.3 Parametrisierung des Modellansatzes

Die Parameter des Modellansatzes wurden auf Basis der experimentellen Untersuchungen quantifiziert. Zunächst wurde die Wasseraufnahme infolge der reinen kapillaren Saugwirkung ohne Frostangriff betrachtet und die Parameter für den Wassertransportkoeffizienten $W(S)$ ermittelt. Diese sind W_1 , n , S_W , α_0 . Die Bestimmung der Parameter erfolgte durch eine inverse Iteration bis sich eine bestmögliche Anpassung an die experimentellen Daten aus den kapillaren Saugversuchen ergab. Die ermittelten Werte der Parameter wurden dann für den entsprechenden Zementstein oder Mörtel zur weiteren Anwendung als fest gesetzt. Als Randbedingungen wurden die in Kapitel 5.2 aufgeführten Gleichungen angesetzt. Im Anschluss wurde mit den hierbei erzielten Parametern der Faktor F_{MELP} sowie der Grenzzustand des Sättigungsgrads S_{lim} ebenso iterativ invers mit optimaler Anpassung an die experimentellen Resultate zum Wasseraufnahmeverhalten unter Frosteinwirkung bestimmt.

Abbildung 5.3 zeigt das Ergebnis der numerischen Berechnung nach Gleichung 5.1 im Vergleich zu den Ergebnissen der experimentellen Untersuchung für die kapillare Wasseraufnahme von Zementstein mit $w/z = 0,40$. Die ermittelten Modellparameter W_1 , n , S_W und α_0 sind in der Legende zu Abbildung 5.3 angegeben. Wie zu sehen ist, sind geringe Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Werten vorhanden, allerdings folgt das Berechnungsmodell prinzipiell dem Verlauf der gemessenen Sättigungsgrade. Die bei den Messdaten erhöhten Sättigungsgrade in der ersten Probenhälfte mit Werten über 1,0 resultieren aus der Materialstreuung. Vor dem Hintergrund der Definition des Sättigungsgrades (Gleichung 2.7) sind Werte mit $S > 1,0$ unrealistisch, da es sich hier um einen ungeschädigten Zustand handelt und das Porenvolumen unverändert bleibt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die experimentell gewonnenen Ergebnisse anhand des Modellansatzes für den Fall der kapillaren Wasseraufnahme grundsätzlich bestätigt werden und die Verteilung des Sättigungsgrads für einen vereinfachten Ansatz hinreichend genau abgebildet wird.

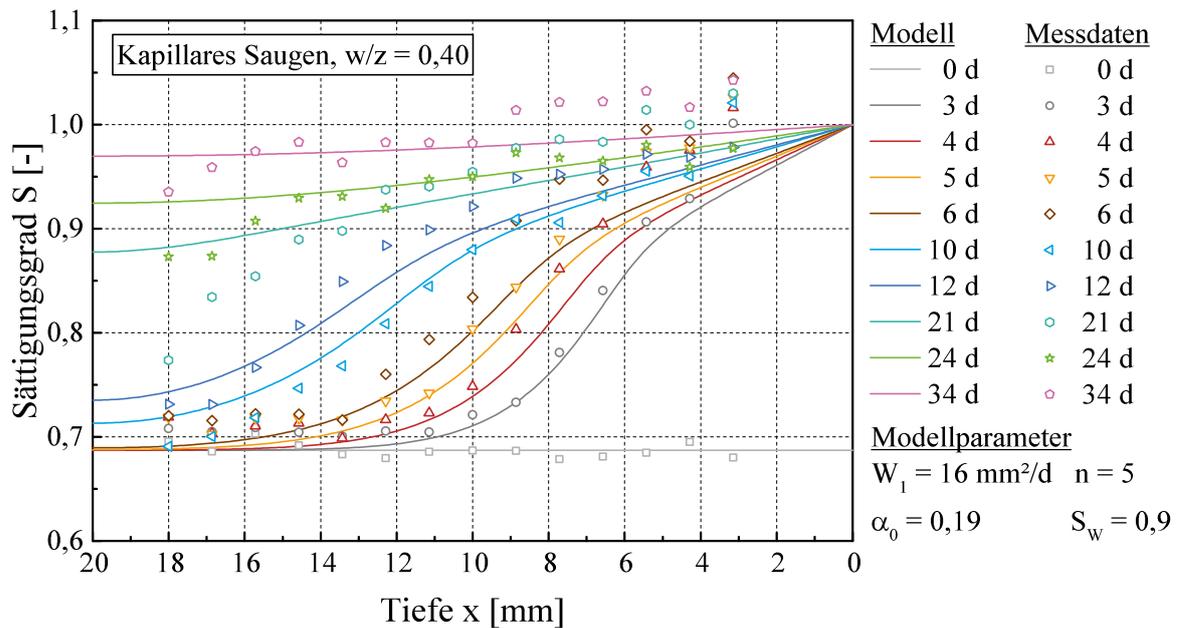


Abbildung 5.3: Vergleich der berechneten und gemessenen Verteilungen des Sättigungsgrads für die kapillare Wasseraufnahme von Zementstein mit $w/z = 0,40$

Das Ergebnis der Berechnung der Sättigungsgradprofile bei der zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ für Zementstein mit $w/z = 0,40$ ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Modellparameter W_1 , n und α_0 wurden, wie bereits gesagt, entsprechend den Werten für die Berechnung des kapillaren Saugens gewählt (s. a. Legende). Mit $F_{\text{MELP}} = 1,5$ (Faktor = $1 + 1,5 = 2,5$), der über alle Frost-Tauwechsel als konstant angenommen wird, und in Kombination mit der oberen Grenze für den Sättigungsgrad S_{lim} von $0,98$ konnte eine bestmögliche Anpassung an die experimentellen Daten erzielt werden. Das bedeutet, dass sich bei der Minimaltemperatur von $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ ein um 2,5fach schnellerer Wassertransport als bei der kapillaren Wasseraufnahme ohne Frosteinwirkung ergibt.

In der Darstellung von Abbildung 5.4 fällt zunächst auf, dass die Messdaten Werte von $S > 1,0$ erreichen können, während das Modell einen maximalen Sättigungsgrad von $1,0$ ansetzt, auch wenn eine Schädigung eingetreten ist. Letzteres ergibt sich aus dem Sachverhalt, dass das Modell die in die Tiefe mit der Zeit fortschreitende Schädigung berücksichtigt. Somit wird entsprechend der Realität ein Sättigungsgrad größer als $1,0$ – auch im Falle der Schädigung – nicht erreicht. Denn ein Sättigungsgrad von $1,0$ bedeutet, dass alle Poren sowie Risse mit Wasser gefüllt sind. Die Schädigungstiefe zu jedem Zeitpunkt entspricht in Abbildung 5.4 derjenigen Tiefe, bei der der Sättigungsgrad den Grenzzustand von $0,98$ erreicht hat und durch das Frostereignis zu einer Rissbildung führt, welche im anschließenden Auftauvorgang eine Wasseraufnahme und eine Sättigung mit $S = 1,0$ bewirkt. Bei den experimentellen Daten wird aufgrund der Umrech-

nungsmethode der NMR-Daten in Sättigungsgrade (s. Kapitel 3.6.3.2) die Porosität des ungeschädigten Zustands als konstant angenommen. Da sich der Sättigungsgrad aus dem Verhältnis des Wassergehalts zum Porenvolumen berechnet, steigt im Zuge der Schädigung (Rissbildung) der Wassergehalt an und unter der Annahme einer unveränderten Porosität nimmt der Sättigungsgrad Werte über 1,0 an.

Auch in dem ungeschädigten Bereich zeigt sich auch für die Wasseraufnahme infolge der Frostbeanspruchung eine gute Übereinstimmung der Rechenergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen. Dies gilt insbesondere für den Beginn der Frostschädigung. Mit zunehmender Zeit (und Schädigung) nehmen die Abweichungen zwischen Modell und Messdaten zu.

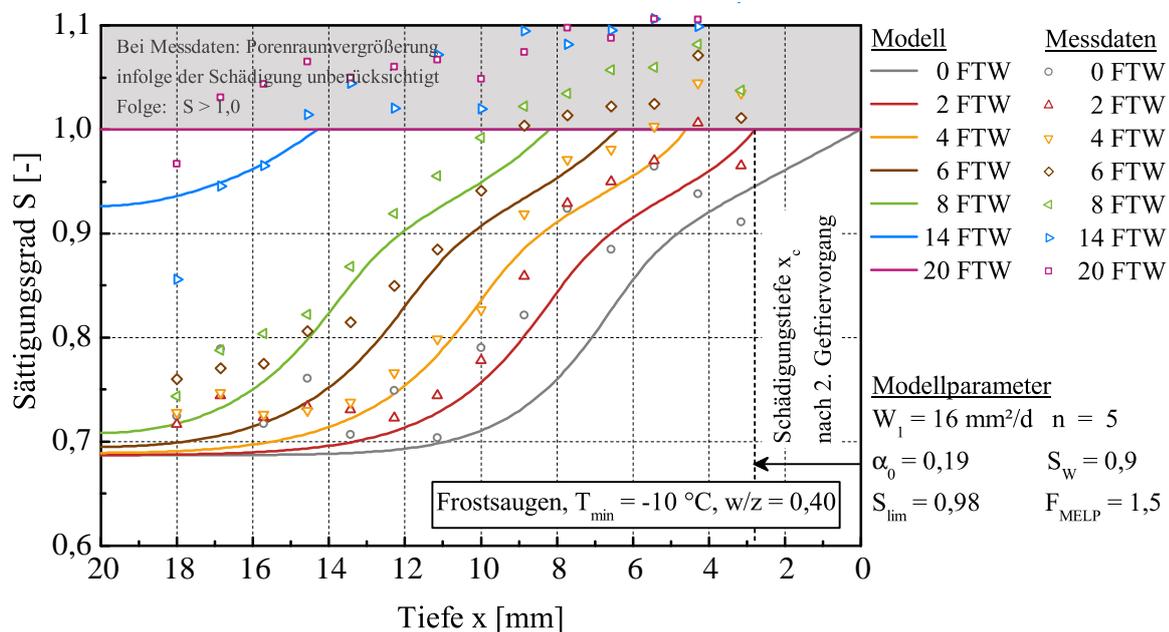


Abbildung 5.4: Vergleich der berechneten und gemessenen Verteilung des Sättigungsgrads von Zementstein mit $w/z = 0,40$ für die Wasseraufnahme während der zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$

Somit ergibt sich mit dem Modell die Abschätzung der Schädigungstiefe in Abhängigkeit von der Frosteinwirkungsdauer. Für den in Abbildung 5.4 gezeigten Fall ist in Abbildung 5.5 die Schädigungsentwicklung dargestellt. Für die Auftragung der experimentell gewonnenen Werte wurde die Probertiefe (Schädigungstiefe) bei Erreichen des Sättigungsgrads von 0,98 – entsprechend der Berechnung – als Schädigungsgrenze definiert und im Diagramm aufgetragen. Als Zeit gilt die effektive Dauer der Wasseraufnahme. Diese berücksichtigt, wie bereits erwähnt, dass im Falle des gefrorenen Zustands bei Temperaturen $< 0\text{ °C}$ Wasser nicht aufgenommen werden kann. Deshalb ist die effektive Dauer der Wasseraufnahme während eines Frost-Tauwechsels die Zeit, bei der die Temperatur über 0 °C liegt (s. a. Abbildung 7.10 im Anhang).

Hierbei sei daran erinnert, dass im Rahmen der NMR-Feuchtemessungen der Rand der Probenstirnseiten nicht erfasst wurde (unerfassbarer Rand der wasserbeaufschlagten Stirnseite: ca. 3 mm, Rand der nicht wasserbeaufschlagten Stirnseite: 2 mm), so dass Messwerte für diesen Bereich fehlen. Dennoch ist aus Abbildung 5.5 ersichtlich, dass das Modell grundsätzlich den Messwerten folgt und somit in der Lage ist, die Tiefe der Schädigung gut abzubilden.

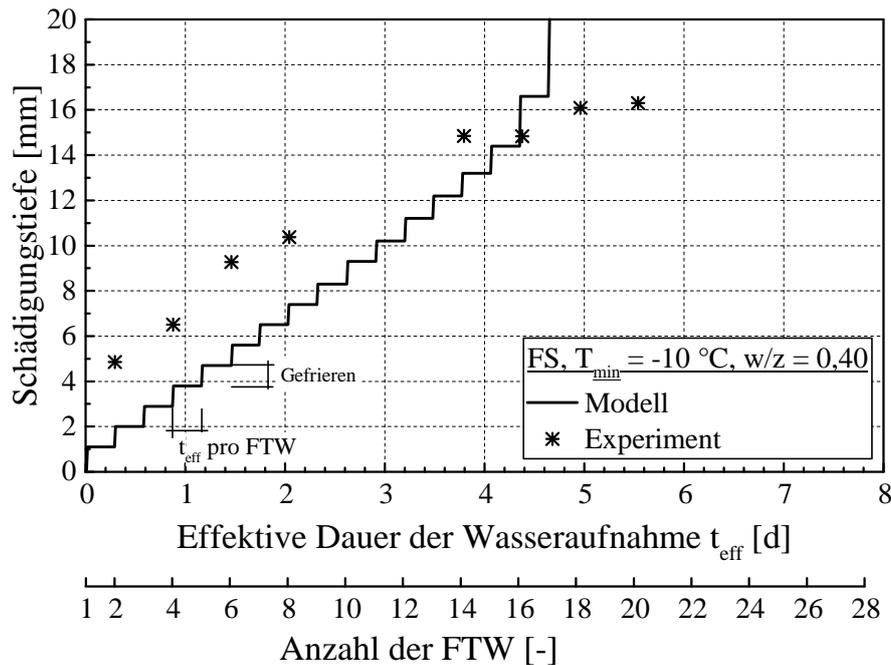


Abbildung 5.5: Vergleich der berechneten und gemessenen Schädigungstiefen in Abhängigkeit der effektiven Dauer der Wasseraufnahme während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\text{min}} = -10 \text{ °C}$ für Zementstein mit $w/z = 0,40$

Im Rahmen weiterer numerischer Analysen wurden die Modellparameter für die Einflussgröße Temperatur sowie w/z -Wert und das Material Mörtel identifiziert (s. Abbildung 7.11 bis Abbildung 7.18 im Anhang). Dabei wurden die Parameter zur Bestimmung des Verlaufs des sättigungsabhängigen Wassertransportkoeffizient $W(S)$, also α_0 , S_W und n , gleich gelassen. Diese können jedoch im Zuge weiterführender Arbeiten für andere Einflussgrößen bzw. Beton angepasst und weiterentwickelt werden. Die modelltechnische Anpassung des Wassertransportvermögens erfolgte ausschließlich über den Wassertransportkoeffizienten W_1 und dem Faktor F_{MELP} .

In Tabelle 5.1 sind die ermittelten Modellparameter sowie der Faktor zur Berücksichtigung der Mikroeislinsepumpe zusammengefasst. Die Untersuchung zum Einfluss der Temperaturintensität zeigt eine Zunahme von F_{MELP} mit sinkender Minimaltemperatur

der Frost-Tauwechsel. Dies verdeutlicht, dass mit fallender Temperatur mehr Porenwasser gefrieren kann und somit die Intensität des Wirkmechanismus der Mikroislinsenpumpe erhöht wird. Wenn mehr Porenwasser gefrieren kann, wird gleichzeitig mehr Expansionsraum im Porensystem benötigt (s. a. Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32). Somit nimmt gleichzeitig die Gefahr einer eintretenden Schädigung mit sinkender Minimaltemperatur T_{\min} zu. Das bedeutet jedoch, dass neben F_{MELP} auch der Grenzzustand S_{lim} eine weitere relevante Regelungsmöglichkeit im Modellansatz darstellt.

Für eine modelltechnische Berücksichtigung der Abhängigkeit des Grenzzustands S_{lim} von der Sättigung bzw. der Temperatur sind jedoch systematische experimentelle Untersuchungen der zeitabhängigen und sättigungsabhängigen Schädigung, die jedoch nicht Gegenstand der Arbeit waren, erforderlich. So kann beispielsweise im Falle der Beanspruchung mit z. B. $T_{\min} = -20 \text{ °C}$ S_{lim} gesenkt werden, da bei dieser Temperatur mehr Wasser in Eis umgewandelt wird und somit mehr Ausdehnungsraum benötigt wird. Die Folge ist, dass es hierbei schneller als bei einer höheren Minimaltemperatur zu einem Spannungsaufbau und Rissbildung kommt.

Auch der Einfluss des Wasserzementwertes wird modelltechnisch durch den Wassertransportkoeffizienten berücksichtigt. In Tabelle 5.1 sind ebenfalls die Modelleingangsparameter für den Zementstein mit $w/z = 0,35$ und Mörtel ($w/z = 0,50$) gegeben. Mit abnehmender Porosität sowie der Verschiebung der Porenradienverteilung hin zu kleineren Poren wird auch der Wassertransport bzw. die Geschwindigkeit des Wassertransportes reduziert, wodurch sich ein abnehmender Wassertransportkoeffizient bei einer vollständigen Sättigung W_1 ergibt. Im Falle eines höheren w/z -Werts, wie z. B. beim untersuchten Mörtel, ergibt sich aufgrund des breiteren Porenspektrums (s. Abbildung 3.2) und höherer Wasserdurchlässigkeit (s. a. Abbildung 2.7) ein größerer Wassertransportkoeffizient.

Tabelle 5.1: Überblick über die ermittelten Modellparameter

| w/z-Wert [-] | T_{\min} [°C] | W_1 [mm ² /d] | F_{MELP} [-] | S_{lim} [-] | n [-] | S_w [-] | α_0 [-] |
|------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------|----------|--------------|-------------------|
| 0,40 | -7 | 16 | 0,10 | 0,98 | 5 | 0,9 | 0,19 |
| 0,40 | -10 | 16 | 1,50 | 0,98 | 5 | 0,9 | 0,19 |
| 0,40 | -20 | 16 | 2,40 | 0,98 | 5 | 0,9 | 0,19 |
| 0,35 | -10 | 2,5 | 0,12 | 0,98 | 5 | 0,9 | 0,19 |
| 0,50 (Mörtel) | -10 | 20 | 0,25 | 0,98 | 5 | 0,9 | 0,19 |

Die in Tabelle 5.1 gegebenen Parameter sind unter Verwendung von Gleichung 5.1 lediglich erste Eingangsgrößen zur Bestimmung der Feuchteverteilung sowie der Schädigungstiefe. Eine praxistaugliche bzw. komplette funktionale Beschreibung der Modellparameter war jedoch erwartungsgemäß, aufgrund der eingeschränkten Datenbasis, nicht möglich. Dennoch kann abschließend auf der Grundlage der vorangegangenen Experimente und der numerischen Auswertung des hier vorgestellten Modellansatzes festgestellt werden, dass mit der hergeleiteten Beziehung eine Basis zur Berechnung der Feuchteverteilung unter Frosteinwirkung und der damit einhergehenden Schädigung geschaffen worden ist.

5.4 Zusammenfassung

Auf der Grundlage der im Rahmen experimenteller Untersuchungen erzeugten Datenbasis und unter Heranziehung physikalischer Zusammenhänge konnte ein erster Modellansatz zur Vorhersage der Sättigungsgradverteilung im Zementstein infolge der Frost-Tauwechselbeanspruchung entwickelt werden. Gleichzeitig ermöglicht die Anwendung des Modellansatzes die quantitative Bestimmung der zeitlichen Schädigungstiefe durch den Frostangriff.

Die mathematische Beschreibung des Wassertransports erfolgt in Anlehnung an den Diffusionsansatz. Die treibende Kraft der Wasserbewegung stellt dabei der Füllgrad der Poren mit Wasser dar. Hierzu wird der Wassertransportkoeffizient eingeführt, der die Geschwindigkeit des Transportprozesses beschreibt. Die zusätzliche, beschleunigte Wasseraufnahme infolge der Mikroislinsenpumpe wird additiv berücksichtigt. Darüber hinaus wird eine Grenze für den Sättigungsgrad eingeführt, deren Überschreiten bei einmaligem Befrosten zur Rissbildung führt.

Die Ermittlung der Modellparameter erfolgte mathematisch iterativ bis die bestmögliche Anpassung an die Versuchsdaten erzielt wurde. Für die Verifizierung der Modellparameter, ihre funktionale Verknüpfung, z. B. $F_{MELP}=f(w/z, T_{min})$ sowie die Ausweitung auf weitere Einflussgrößen bzw. das Material Beton sind umfangreiche weitere Untersuchungen notwendig, die zukünftigen Forschungsarbeiten vorbehalten sind.

Kapitel 6

Zusammenfassung

6.1 Wesentliche Ergebnisse

Der Frostwiderstand von Beton wird maßgeblich durch die Wassertransportvorgänge in seiner Zementsteinmatrix infolge der zyklischen Frost-Tauwechselbeanspruchung beeinflusst. Aus diesem Grund und angesichts der Komplexität des 3-Phasen-Werkstoffs Beton müssen zunächst die grundlegenden, im Zementstein ablaufenden Prozesse der Frostschädigung eingehend analysiert werden. Somit wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Wasseraufnahmeverhalten von Zementstein infolge der Frost-Tauwechselbeanspruchung experimentell untersucht und quantifiziert, um auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse einen geeigneten Modellansatz zur Vorhersage der Feuchteverteilung bzw. Verteilung des Wassersättigungsgrads im Zuge der Frostbeanspruchung und der damit einhergehenden Schädigung entwickeln zu können.

Zunächst wurde im Rahmen einer umfassenden Literaturstudie der für die Arbeit relevante Kenntnisstand zur Frostschädigung bzw. zu den Frostschädigungsmechanismen und insbesondere zu den bestehenden Schädigungs-Zeit-Gesetzen aufgezeigt und diskutiert. Damit konnten die offenen, wissenschaftlich noch zu klärenden Fragen spezifiziert und die Grundlagen für deren Bearbeitung geschaffen werden.

Den Schwerpunkt der Arbeit bildete das experimentelle Programm zur Untersuchung des Wasseraufnahmeverhaltens von Zementstein unter Anwendung der Nuclear Magnetic Resonance Methode (NMR), die eine zerstörungsfreie Erfassung von Wasser in porösen Materialien ermöglicht. Hierzu wurde zunächst eine vorhandene NMR-Versuchseinheit weiterentwickelt, um eine Feuchtemessung an Zementstein sowie Mörtel mit einer hohen räumlichen Auflösung und Genauigkeit durchführen zu können. Vor dem Hintergrund des Platzangebotes im NMR-Probenraum und der Empfindlichkeit der Messmethode hinsichtlich störender Elemente wurden die Zementsteinproben entsprechend, also unter Einsatz eines eisenarmen Zements und ohne Verwendung signalgebender Abdichtungsmittel, präpariert. Zur Schaffung quantifizierender Aussagen hinsichtlich der Wasserverteilung im Zementstein musste eine Methode entwickelt werden, die die Umrechnung der NMR-Daten (Signalintensität) in Sättigungsgrade ermöglicht.

Im Anschluss an die Entwicklung der Versuchsmethodik wurden umfangreiche Experimente durchgeführt, bei denen im Zuge der Anwendung des modifizierten CIF-Prüfverfahrens Einflüsse verschiedener Parameter auf das Wasseraufnahmeverhalten von Zementstein untersucht wurden (ex situ Versuche). Diese Untersuchungsparameter waren primär die Minimaltemperatur der Frost-Tauwechsel, der Wasserzementwert, die Probenlänge, künstlich eingebrachte Luftporen sowie der Einsatz von Sand (Mörtel). Parallel zu allen Versuchsreihen wurde auch immer das kapillare Saugen von gleichartigen Proben untersucht. Eine wesentliche Erkenntnis hierbei war, dass bereits durch das kapillare Saugen Sättigungsgrade von ca. 1,0 nahe der wasserbeaufschlagten Fläche erreicht werden können. Darüber hinaus zeigte sich in allen Versuchsreihen der Wirkmechanismus der Mikroislinsenpumpe, der den Wassertransport ins Probeninnere beschleunigt. An der Prüffläche führt der Frostangriff bzw. das Gefrieren des Porenwassers aufgrund der hohen Sättigungsgrade nach nur wenigen Frost-Tauwechseln zu einer Schädigung.

Ein weiterer Fokus der experimentellen Untersuchung lag auf der Entwicklung einer Versuchseinheit, mit der eine Simulation des Frostangriffs direkt in der NMR-Anlage bei gleichzeitiger Aufzeichnung der Wassergehalts- und Phasenänderungen im Porensystem durchgeführt werden kann (in situ Versuche). Somit konnte ein besseres Verständnis zum Wassertransport sowie zu den Gefrier- und Auftauvorgängen gewonnen werden. Dabei zeigte sich zum einen, dass das externe, die Probe umgebende Wasser infolge der Mikroislinsenpumpe im Temperaturbereich über 0 °C in das Porensystem eindringt. Zum anderen konnte im Rahmen der in situ Versuche eine Gefrier-Tau-Hysterese nachgewiesen werden, bei der das Tauen bei höheren Temperaturen als das Gefrieren stattfindet. Die entwickelte Versuchseinheit und die NMR-Messmethode ermöglichten weiterhin die Unterscheidung von Wasser und Eis im Zementstein bei der Frostbeanspruchung. Somit wurde erstmals ein Versuch durchgeführt, mit dem die Abhängigkeit zwischen der Menge an gefrierbarem Wasser und der Temperatur quantifiziert werden kann. Das durchgeführte NMR-Experiment ergab, dass der Gefriervorgang des Porenwassers bei ca. -1 °C und zwar in den Poren mit Radien > 100 nm einsetzt. Mit sinkender Temperatur bildet sich Eis auch in kleineren Poren aus. Bei einer Temperatur von -15 °C sind ca. 28 % des Porenwassers eingefroren. Bis ca. -23 °C findet im Porensystem keine weitere nennenswerte Phasenumwandlung des Wassers von flüssig zu fest statt. Im Falle einer vorangegangenen Schädigung zeigte sich eine Erhöhung des Gefrierpunktes. Aufgrund der Porenaufweitung bzw. Rissbildung nehmen die Oberflächenkräfte ab, so dass 40 % des Porenwassers bereits bis zu Temperaturen von ca. -5 °C gefriert.

Auf Grundlage der Ergebnisse der Literatursichtung und der experimentell gewonnenen Daten wurde schließlich ein mathematischer Modellansatz zur Beschreibung der Entwicklung des Sättigungsgrads im Zementstein infolge der Frost-Tauwechselbeanspruchung hergeleitet. Der Modellansatz basiert auf physikalischen Grundlagen in Anlehnung an die Diffusionstheorie und berücksichtigt die zusätzliche bzw. beschleunigte Wasseraufnahme (Mikroislinsenpumpe) während der Einwirkung der Frostbeanspru-

chung. Wesentliches Merkmal des Modellansatzes ist die zeit- und ortsabhängige Beschreibung der Feuchteveränderungen im Material. Die Anpassung des Modells an die gewonnenen Versuchsergebnisse zeigt, dass mit ihm die orts- und zeitaufgelöste Veränderung des Feuchtegehalts im Porensystem eines Zementsteins im Zuge von Befrostungsvorgängen sehr gut dargestellt bzw. prognostiziert werden kann. Aus diesem Grund konnte der gewählte Ansatz zu einem Schädigungsmodell erweitert werden. Dies gelingt mit der Einführung eines Grenzwertes für den kritischen Feuchtegehalt bzw. den kritischen Sättigungsgrad, dessen Überschreitung mit einer Schädigung infolge der Eisbildung einhergeht. Somit ermöglicht der Modellansatz die Vorhersage der tiefenabhängigen Schädigungsentwicklung infolge der Frostbeanspruchung.

6.2 Ausblick

Für die praxistaugliche Anwendung des entwickelten bzw. vorgeschlagenen Modellansatzes ist die gezielte Fortführung der hier begonnenen Forschungsarbeiten notwendig. Nachfolgend sind die maßgebenden Fragestellungen bzw. durchzuführende Untersuchungen aufgeführt:

- Die Frostbeanspruchung wurde in dieser Arbeit mittels definierter Frost-Tauwechselfvorgänge bei konstanten Minimaltemperaturen simuliert. In Realität ist die Frostbeanspruchung jedoch durch ausgeprägte Temperaturschwankungen zwischen verschiedenen Frosttemperaturen geprägt. Weiterhin variieren die Temperaturänderungsraten sehr stark. Im aufgetauten Zustand ist darüber hinaus mit einer Trocknung der Betonoberfläche zu rechnen, die im vorliegenden Modell bislang nicht berücksichtigt wird. Zielsetzung zukünftiger Arbeiten sollte daher eine Vergrößerung der Datenbasis zur Abdeckung weiterer wesentlicher Einflussparameter auf das Frostsaugen sein. Neben den untersuchten Einflussfaktoren (Wasserzementwert, Minimaltemperatur des Frost-Tauwechsels) ist die Analyse des Einflusses der Temperaturänderungsrate sowie der Dauer der warmen Phase nach einem Frostereignis mit Temperaturen größer 0 °C von Bedeutung. In diesem Zusammenhang gilt es vor allem, die Dauer des Wirkmechanismus der Mikroeislinsempumpe zu untersuchen und im Modell zu berücksichtigen. Hierbei wäre es wichtig, den Temperaturgradienten innerhalb der Probe bzw. im Probenraum der NMR-Anlage weiter zu senken. Ein möglicher Ansatz wäre die Temperierung mittels einer Stickstoffumspülung der Probe in der NMR-Anlage anstatt der einseitigen Temperierung.
- Im Rahmen der durchgeführten Frostversuche wurde eine Abhängigkeit zwischen der zunehmenden Sättigung und der Schädigung nachgewiesen, die sich in Form

einer Rissbildung an der Prüffläche manifestiert. Zukünftig wäre es wünschenswert, den Zeitpunkt des Schädigungsbeginns – wenn möglich auch in Abhängigkeit des Ortes – genauer zu identifizieren. Somit könnte die Abhängigkeit der Schädigung vom Sättigungsgrad präziser formuliert und im Modell besser erfasst werden. Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss der Rissbildung auf die T_2 -Zerfallszeit im NMR-Versuch scheinen hierfür eine geeignete Methodik darzustellen.

- Die hier vorgestellten Arbeiten waren auf die Untersuchung der Frostschädigung von Zementstein konzentriert. Die Untersuchungen sollten auf Mörtel bzw. Beton erweitert werden, da diese die im Bauwesen üblichen Materialien darstellen. Hierbei gilt es insbesondere den Einfluss der Kontaktzone zwischen der Gesteinskörnung und der Zementsteinmatrix zu analysieren.
- Das in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Modell geht vereinfachend davon aus, dass eine Rissbildung im Zementstein erst bei einer Überschreitung eines bestimmten, kritischen Sättigungsgrads entstehen kann. Die zeitabhängige Entwicklung des Sättigungsgrads wird dabei in Abhängigkeit von der Bauteiltiefe modelliert. Nicht betrachtet wird bislang, dass zwei benachbarte, in gleicher Tiefe liegenden Poren gegebenenfalls unterschiedliche Sättigungsgrade aufweisen können und somit bereits vor Erreichen der gemittelten kritischen Sättigung eine Schädigung eintreten kann. Dies resultiert daraus, dass nur in einer Pore der kritische Sättigungsgrad überschritten ist und von hier aus die Schädigung initiiert wird. Weiterhin ist bekannt, dass ausgeprägte Feuchtegradienten im Zementstein einen Eigenspannungszustand hervorrufen, der auch ohne gleichzeitige Frostbelastung zu einer Mikrorissbildung führen kann. Auch dieser Einfluss sollte zukünftig betrachtet werden. Der Blick in die zugehörige Literatur zeigt jedoch, dass hierzu zunächst geeignete Messmethoden entwickelt werden müssten.

Literatur

- [Att93] Attiogbe, E. K.: Mean Spacing of Air Voids in Hardened Concrete. In: *ACI Materials Journal* 90 (1993), Nr. 2, S. 174–181
- [Att96] Attiogbe, E. K.: Predicting Freeze-Thaw Durability of Concrete – A new Approach. In: *ACI Materials Journal* 93 (1996), Nr. 5, S. 457–464
- [Aub99] Auberg, R.: Zuverlässige Prüfung des Frost- und Frost-Tausalz-Widerstands von Beton mit dem CDF- und CIF-Test. Dissertation. Universität Gesamthochschule Essen, Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft, 1999
- [Bad81] Badmann, R.: Das physikalisch gebundene Wasser des Zementsteins in der Nähe des Gefrierpunkts. Dissertation. Technische Universität München, Institut für Bauingenieurwesen II, 1981
- [Bag+86] Bager, D. H.; Sellevold, E. J.: Ice formation in hardened cement paste, Part I – Room temperature cured pastes with variable moisture contents. In: *Cement and Concrete Research* 16 (1986), Nr. 5, S. 709–720
- [Baz+72] Bazant, Z. P.; Najjar, L. J.: Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete. In: *Materials and Structures* 5 (1972), Nr. 1, S. 3–20
- [Bea+74] Beaudoin, J. J.; MacInnis, C.: The mechanism of frost damage in hardened cement paste. In: *Cement and Concrete Research* 4 (1974), Nr. 2, S. 139–147
- [Bed+88] Beddoe, R. E.; Setzer, M. J.: A low-temperature DSC investigation of hardened cement paste subjected to chloride action. In: *Cement and Concrete Research* 18 (1988), Nr. 2, S. 249–256
- [Bed+90] Beddoe, R. E.; Setzer, M. J.: Phase transformations of water in hardened cement paste a low-temperature DSC investigation. In: *Cement and Concrete Research* 20 (1990), Nr. 2, S. 236–242
- [Bed+99] Beddoe, R. E.; Springenschmid, R.: Feuchtetransport durch Bauteile aus Beton. In: *Beton- und Stahlbetonbau* 94 (1999), Nr. 4, S. 158–166
- [Bie88] Bier, T. A.: Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton. Dissertation. Universität Karlsruhe (TH), Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, 1988

- [Blü+70] Blümel, O. W.; Springschmid, R.: Grundlagen und Praxis der Herstellung und Überwachung von Luftporenbeton. In: Straßen- und Tiefbau 24 (1970), Nr. 2, S. 85–89
- [Bra+05a] Brameshuber, W.; Schießl, P.; Uebachs, S.; Brandes, C.: Anrechnung von Flugasche auf den Wasserzementwert bei Betonen unter Frost-Tausalzbeanspruchung – Teil 1: Betone mit künstlich eingeführten Luftporen. In: beton 55 (2005), Nr. 1+2, S. 24–31
- [Bra+05b] Brameshuber, W.; Schießl, P.; Uebachs, S.; Brandes, C.: Anrechnung von Flugasche auf den Wasserzementwert bei Betonen unter Frost-Tausalzbeanspruchung – Teil 2: Betone ohne künstlich eingeführte Luftporen. In: beton 55 (2005), Nr. 3, S. 106–110
- [Bra02] Brandes, C.: Streuung der Ergebnisse von Frost- und Frost-Tausalz-Prüfverfahren (Literaturauswertung). Forschungsbericht T 2994, Fraunhofer IRB Verlag, 2002
- [Bru+77] Brun, M.; Lallemand, A.; Quinson, J.-F.; Eyraud, C.: A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry. In: Thermochemica Acta 21 (1977), Nr. 1, S. 59–88
- [Bun91] Bunke, N.: Prüfung von Beton. Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Heft 422, Beuth Verlag, 1991
- [Cra75] Crank, J.: The Mathematics of Diffusion – Second Edition. Oxford University Press, Oxford, England, 1975
- [Det62] Dettling, H.: Die Wärmedehnung des Zementsteines, der Gesteine und der Betone. Dissertation. Technische Hochschule Stuttgart, Schriftenreihe des Otto-Graf-Instituts, 1962
- [Dju+12] Djuric, Z.; Haist, M.; Müller, H. S.; Hardy, E. H.: Modelling of the Saturation Behaviour of Hardened Cement Paste During Freezing and Thawing Action. In: Proceedings of the First International Conference on Performance-based and Life-cycle Structural Engineering (PLSE), Hong Kong, 2012, S. 1343–1352
- [Dju+15] Djuric, Z.; Haist, M.; Müller, H. S.; Sester, J.; Hardy, E. H.: One-dimensional scanning of water transport in hardened cement paste during freeze-thaw attack by NMR imaging. In: Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting IV: 4th International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting (ICRRR-4), 5-7 October 2015, Leipzig, Germany (2015)

- [Dju+16a] Djuric, Z.; Haist, M.; Müller H. S. and Radel, B.; Sester, J.; Hardy, E. H.; Spinnler, V.: Quantification of water transport induced by cyclic freeze-thaw actions using NMR techniques. In: Proceedings of the 3rd International RILEM Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites, Nanjing, China. 2016, S. 750–758
- [Dju+16b] Djuric, Z.; Radel, B.; Sester, J.; Spinnler, V.; Haist, M.; Hardy, E. H.; Müller, H. S.: Quantifizierung und Modellierung des Sättigungsverhaltens von Zementstein bei Frostbeanspruchung mittels angepasster NMR-Bildgebung. Abschlussbericht für das DFG-Projekt. Karlsruher Institut für Technologie, 2016
- [Emi+85] Emid, S.; Creighton, J. H. N.: High-resolution NMR imaging in solids. In: *Physica B+C* 128 (1985), Nr. 1, S. 81–83
- [Erb86] Erbaydar, S.: Eisbildung, Volumendilatationen und Wassertransport im Gefüge von Beton bei Temperaturen bis -60°C . Dissertation. Technische Universität München, Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung, 1986
- [Eve+75] Everett, 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. In: *Zeitung für Physikalische Chemie* 97 (1975), Nr. 5, S. 301–312
- [Eve61] Everett, D. H.: The Thermodynamics of Frost Damage to Porous Solids. In: *Transactions of the Faraday Society* 57 (1961), S. 1541–1551
- [Eve72] Everett, D. H.: Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II – Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. In: *Pure and Applied Chemistry* 31 (1972), Nr. 4, S. 577–638
- [Fag02] Fagerlund, G.: Mechanical damage and fatigue effects associated with freeze-thaw of materials. In: Proceedings of the International RILEM Workshop on Frost Resistance of Concrete – From Nano-Structure and Pore Solution to Macroscopic Behaviour and Testing (Pro24), Essen. 2002, S. 117–132
- [Fag04] Fagerlund, G.: A service life model for internal frost damage in concrete. Report TVBM-3119. Lund Institute of Technology, Division of Building Materials, 2004
- [Fag06] Fagerlund, G.: Moisture Design with Regard to Durability. Report TVBM-3130. Lund Institute of Technology, Division of Building Materials, 2006
- [Fag74] Fagerlund, G.: Critical moisture contents at freezing of porous materials. In: Proceedings of the 2nd CIB/RILEM Symposium on Moisture Problems in Buildings. Rotterdam, 1974, S. 1–17

- [Fag75] Fagerlund, G.: The Significance of critical degrees of saturation at freezing of porous and brittle materials. In: ACI Special Publication SP-47 (1975), S. 13–65
- [Fag76] Fagerlund, G.: Studies of the destruction mechanism at freezing of porous materials. In: Proceedings of the 6th International Congress on Problems Raised by Frost Action. Le Havre (France), 1976, S. 1–28
- [Fag77a] Fagerlund, G.: The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete. In: Materials and Structures 10 (1977), Nr. 4, S. 217–229
- [Fag77b] Fagerlund, G.: The international cooperative test of the critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete. In: Materials and Structures 10 (1977), Nr. 4, S. 231–253
- [Fag78] Fagerlund, G.: Prediction of the service life of concrete exposed to frost action. In: Studies on Concrete Technology, Swedish Cement and Concrete Research Institute (1978)
- [Fag93] Fagerlund, G.: On the service life of concrete exposed to frost action. Report TVBM-7054. Lund University, Division of Building Materials, 1993
- [Fag95] Fagerlund, G.: Frost damage on concrete – Estimation of the future deterioration. Report TVBM-3067. Lund Institute of Technology, Division of Building Materials, 1995
- [Fag97] Fagerlund, G.: Internal Frost Attack – State of the Art. In: Proceedings of the International RILEM Workshop on Resistance of Concrete to Freezing and Thawing With or Without De-icing Chemicals (Pro34), Essen. 1997, S. 321–338
- [Fel07] Feldrappe, V.: Zum Frostwiderstand gefügedichter Betone mit geringen Wasserzementwerten. Dissertation. Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Fakultät Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften, 2007
- [Fer+15] Ferreira, M.; Leivo, M.; Kuosa, H.; Lange, D.: New Insights for Modeling Chloride Ingress under Freeze-Thaw Loading. In: Proceedings of the fib Symposium. Copenhagen, 2015
- [fib13] (fib), Federation internationale du beton: Model Code for Concrete Structures 2010. John Wiley & Sons, New York, 2013
- [Ger+76] Gertis, K.; Werner, H.: Die Problematik der Porenanalyse von Baustoffen – Kritische Ansätze zur hygri-schen Interpretation des Porengefüges. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Heft 258, Verlag Wilhelm Ernst und Sohn, 1976

- [Gre+00] Greener, J.; Peemoeller, H.; Choi, C. H.; Holly, R.; Reardon, E. J.; Hansson, C. M.; Pintar, M. M.: Monitoring of hydration of white cement paste with proton NMR spin-spin relaxation. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), Nr. 3, S. 623–627
- [Gru+01] Gruebl, P.; Weigler, H.; Karl, K.: *Beton: Arten, Herstellung und Eigenschaften*. Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Berlin, 2001
- [Gru+80] Gruebl, P.; Sotkin, A.: Rapid ice formation in hardened cement paste, mortar and concrete due to supercooling. In: *Cement and Concrete Research* 10 (1980), Nr. 3, S. 333–345
- [Gru81] Gruebl, P.: Über die Rolle des Eises im Gefüge zementgebundener Baustoffe. In: *beton* 31 (1981), Nr. 2, S. 54–58
- [Gus09] Guse, U.: Frost- und Frost-Tausalz-Prüfverfahren und ihre Übertragbarkeit. In: *Tagungsband zum 6. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung – Dauerhafter Beton*, Karlsruhe. 2009, S. 21–32
- [Hai+13] Haist, M.; Schipper, H.; Djuric, Z.; Müller, H. S.; Kottmeier, Ch.: Klassifizierung von Wetterereignissen und Klimaveränderungen anhand ihrer Schadenswirkung für Betonbauwerke am Beispiel des Frostangriffs. In: *Tagungsband zur 42. Jahrestagung der Gesellschaft für Umweltsimulation e.V., Umwelteinflüsse erfassen, simulieren, bewerten*, Stutensee bei Karlsruhe. 2013
- [Har+78] Harnik, A. B.; Meier, U.; Roesli, A.: Combined Influence of Freezing and Deicing Salt on Concrete – Physical Aspects. In: *Durability of Buildings Materials and Components*, ASTM STP 691 (1978), S. 474–484
- [Har12] Hardy, E. H.: *NMR Methods for the Investigation of Structure and Transport*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2012
- [Har92] Hartmann, V.: *Optimierung und Kalibrierung der Frost-Tausalz-Prüfung von Beton – CDF-Test (Cappillary Suction of De-icing Chemicals and Freeze-Thaw Test)*. Dissertation. Universität Gesamthochschule Essen, Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft, 1992
- [Hil+86] Hilsdorf, H. K.; Günter, M.: Einfluss von Nachbehandlung und Zementart auf den Frost-Tausalz-Widerstand von Beton. In: *Beton- und Stahlbetonbau* 81 (1986), Nr. 3, S. 57–62
- [Hob74] Hobbs, P. V.: *Ice Physics*. Oxford University Press, Oxford, 1974
- [Iva06] Ivanyi, G.: *Erläuterungen zur DAfStb-Richtlinie wasserdurchlässige Bauwerke aus Beton*. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Heft 555, Beuth Verlag, 2006

- [Jac95] Jacobsen, S.: Scaling and Cracking in Unsealed Freeze/thaw Testing of Portland Cement and Silica Fume Concretes. Dissertation. University of Trondheim, Department of Civil Engineering, 1995
- [Kas05] Kasparek, S.: Wärme- und Feuchtetransport in zementgebundenen Baustoffen während der Frostprüfung mit besonderer Beachtung des CIF-Tests. Dissertation. Universität Duisburg-Essen, Fachbereich Bauwissenschaften, Fachgebiet Bauphysik und Materialwissenschaften, 2005
- [Kau00] Kaufmann, J.: Experimental identification of cement mechanisms in cementitious porous materials on phase transition of pore solution under frost deicing salt attack. Dissertation. Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA), 2000
- [Kie83] Kießl, K.: Kapillarer und dampfförmiger Feuchtetransport in mehrschichtigen Bauteilen – Rechnerische Erfassung und bauphysikalische Anwendung. Dissertation. Universität Gesamthochschule Essen, 1983
- [Kre80] Krenkler, K.: Chemie des Bauwesens – Band 1 Anorganische Chemie. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980
- [Kro83] Kropp, J.: Karbonatisierung und Transportvorgänge in Zementstein. Dissertation. Universität Karlsruhe (TH), Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, 1983
- [Kru08] Kruschwitz, J.: Instationärer Angriff auf nanostrukturierte Werkstoffe Eine Modellierung des Frostangriffs auf Beton. Dissertation. Universität Duisburg-Essen, Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft, 2008
- [Kru95] Krus, M.: Feuchtetransport- und Speicherkoefizienten poröser mineralischer Baustoffe. Theoretische Grundlagen und neue Messtechniken. Dissertation. Universität Stuttgart, Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, 1995
- [Lie+03] Liebrecht, A.; Setzer, M. J.: Sättigungsgrad und dessen Einfluss auf das Frostverhalten beim Zementstein. In: 15. Internationale Baustofftagung ibausil, Bauhaus-Universität Weimar (2003), S. 2–1043-1052
- [Lie05] Liebrecht, A.: Phasenübergänge, Frostschrumpfen und Schrumpfvorgänge im Zementstein – Phasenübergänge und Transportmechanismen. Dissertation. Universität Duisburg-Essen, Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft, 2005
- [Lin96] Lindmark, S.: Influence of Testing Conditions on Salt Frost Resistance of Concrete. In: Proceedings of the 7th International Conference on Durability of Building Materials and Components, 7DBMC, Stockholm. 1996, S. 443–452

- [Lin98] Lindmark, S.: Mechanisms of Salt Frost Scaling of Portland Cement-bound Materials: Studies and Hypothesis. Report TVBM-1017. Lund Institute of Technology, Division of Building Materials, 1998
- [Lit72a] Litvan, G.: Phase transitions of adsorbates. IV. Mechanism of frost action in hardened cement paste. In: *Journal of the American Ceramic Society* 55 (1972), S. 38–42
- [Lit72b] Litvan, G. G.: Phase transitions of adsorbates. III. Heat effects and dimensional changes in nonequilibrium temperature cycles. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 38 (1972), Nr. 1, S. 75–83
- [Lit73] Litvan, G. G.: Frost action in cement paste. In: *Matériaux et Constructions* 6 (1973), Nr. 4, S. 293–298
- [Lit75] Litvan, G.: Phase transitions of adsorbates. VI. Effect of deicing agents on the freezing of cement paste. In: *Journal of the American Ceramic Society* 58 (1975), Nr. 1-2, S. 26–30
- [Low+08] Lowke, D.; Brandes, C.: Prognose der Schädigungsentwicklung von Betonen bei einem Frost-Tausalz-Angriff. In: 8. Münchner Baustoffseminar, Centrum für Baustoffe und Materialprüfung der TU München (2008)
- [Lud96] Ludwig, H.-M.: Zur Rolle von Phasenumwandlungen bei der Frost- und Frost-Tausalz-Belastung von Beton. Dissertation. Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen, 1996
- [Lun97] Lunk, P.: Kapillares Eindringen von Wasser und Salzlösungen in Beton. Dissertation. Swiss Federal Institute of Technology (ETH Zürich), Institute for Building Materials, 1997
- [Lut+04] Lutze, L.; Berg, W. v.: Handbuch Flugasche im Beton – Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, 2004
- [Lut+94] Lutz, P.; Jenisch, R.; Klopfer, H.; Freymuth, H.; Krampf, L.; Petzold, K.: Lehrbuch der Bauphysik – Schall, Wärme, Feuchte, Licht, Brand, Klima. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1994
- [Mei+78] Meier, U. G.; Harnik, A. B.: Das Gefrieren von Wasser in Zementstein bei verhinderter Verdunstung. In: *Cement and Concrete Research* 8 (1978), Nr. 5, S. 545–551
- [Mes15] Meschede, D.: Gerthsen Physik. Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, 2015
- [Mik+64] Mikhail, R. Sh.; Copeland, L. E.; Brunauer, S.: Pore Structures and Surface Areas of Hardened Portland Cement Pastes by Nitrogen Adsorption. In: *Canadian Journal of Chemistry* 42 (1964), Nr. 2, S. 426–438
- [Miu+91] Miura, T.; Lee, D.: Deformation and deterioration of concrete at low temperatures. In: *Concrete Library of JSCE* 17 (1991), S. 97–109

- [Mül+10] Müller, H. S.; Guse, U.: Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhältnisse – Zusammenfassender Bericht zum Verbundforschungsvorhaben "Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhältnisse". Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Heft 577, Beuth Verlag, 2010
- [Nev73] Neville, A. M.: Properties of Concrete. Pitman Publishing, London, 1973
- [Nis76] Nischer, P.: Der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf das Ergebnis der Prüfung von Beton auf Frost-Tausalz-Beständigkeit. In: Sonderdruck aus Zement und Beton 21. Jahrgang (1976), Nr. 2, S. 73–77
- [Pal05] Palecki, S.: Hochleistungsbeton unter Frost-Tau-Wechselbelastung – Schädigungs- und Transportmechanismen. Dissertation. Universität Duisburg-Essen, Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft, 2005
- [Pes+71] Peschel, H.; Adlfinger, K. H.: Thermodynamic Investigations of Thin Liquid Layers Between Solid Surfaces II. Water Between Entirely Hydroxylated Fused Silica Surfaces. In: Zeitschrift für Naturforschung A 26 (1971), Nr. 4, S. 707–715
- [Pet03] Petersen, L.: Einfluss baustofflicher Schädigungsprozesse auf das Tragverhalten von Stahlbetonbauteilen. Dissertation. Universität Hannover, Institut für Baustoffe, 2003
- [Pet94] Petersson, P.: Influence of Minimum Temperatures on the Scaling Resistance of Concrete Part 1 Portland Cement Concrete. 22. Swedish National Testing und Research Institute, 1994
- [Pig+95] Pigeon, M.; Pleau, R.: Durability of concrete in cold climates. Taylor & Francis, Abingdon, England, 1995
- [Pod76] Podvalnyi, A. M.: Phenomenological aspect of concrete durability theory. In: Materials and Constructions 9 (1976), Nr. 3, S. 151–162
- [Pow+47] Powers, T. C.; Brownyard, T. L.: Studies of Physical Properties of Hardened Cement Paste. In: Journal of the American Concrete Institute 43 (1947), Nr. 9, S. 469–504
- [Pow+53] Powers, T. C.; Helmuth, R. A.: Theory of Volume Changes in Hardened Portland-Cement Paste During Freezing. In: Proceedings of the 32. Annual Meeting of the Highway Research Board, Washington D.C.. 1953
- [Pow45] Powers, T. C.: A Working Hypothesis for further studies of frost resistance of concrete. In: Journal of the American Concrete Institute 41 (1945), S. 245–272
- [Pow49] Powers, T. C.: The Air Requirement of Frost-Resistant Concrete. In: Proceedings of the 29. Annual Meeting of the Highway Research Board Held, Washington D.C.. 1949, S. 184–211

- [Pow54] Powers, T. C.: Void Spacing as a Basis for Producing Air-Entrained Concrete. In: Journal of the American Concrete Institute, Proceedings 50 (1954), Nr. 5, S. 741–760
- [Pow58] Powers, T. C.: Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. In: Journal of the American Ceramic Society 41 (1958), Nr. 1, S. 1–6
- [Rös+79] Rösli, A.; Harnik, A.: Zur Frost-Tausalz-Beständigkeit von Beton. In: Schweizer Ingenieur und Architekt 97 (1979), Nr. 46, S. 929–934
- [Ros+80] Rostásy, F.; Wiedemann, G.: Festigkeit und Verformung von Beton bei sehr tiefer Temperatur. In: beton 30 (1980), Nr. 1, S. 54–59
- [Ruc+06] Rucker, P.; Beddoe, R.; P., Schießl; Wasser- und Salzhalt im Gefüge zementgebundener Baustoffe - Modellierung der auftretenden Mechanismen. In: Beton- und Stahlbetonbau 101 (2006), Nr. 6, S. 402–412
- [Sar+04] Sarja, A.; Vesikari, E.: Durability Design of Concrete Structures. Report 14. RILEM Technical Committee 130-CSL, 2004
- [Sen83] Sentler, L.: Service life predictions of concrete structures. Report TVBK-3018. Lund Institute of Technology, Department of Structural Engineering, 1983
- [Set+02] Setzer, M. J.; Liebrecht, A.: Frost Dilatation and Pore System of Hardened Cement Paste unter Different Storage Conditions. In: Proceedings of the International RILEM Workshop on Frost Resistance of Concrete – From Nano-Structure and Pore Solution to Macroscopic Behaviour and Testing (PRO24), Essen. 2002, S. 169–178
- [Set+99] Setzer, M. J.; Auberg, R.; Hartmann, V.: Bewertung des Frost-Tausalz-Widerstands von Transportbeton. Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, 1999
- [Set00] Setzer, M. J.: Die Mikroislinsenpumpe – Eine neue Sicht bei Frostangriff und Frostprüfung. In: 14. Internationale Baustofftagung ibausil, Bauhaus-Universität Weimar (2000), S. 1–0691-0705
- [Set01a] Setzer, M. J.: Mechanical stability criterion, triple-phase condition, and pressure differences of matter condensed in a porous matrix. In: Journal of Colloid and Interface Science 235 (2001), Nr. 1, S. 170–182
- [Set01b] Setzer, M. J.: Micro-ice-lens formation in porous solid. In: Journal of Colloid and Interface Science 243 (2001), Nr. 1, S. 193–201
- [Set04] Setzer, M.: Modeling and testing the freeze-thaw attack by micro-ice-lens model and CDF/CIF-Test. In: Proceedings of the International RILEM Symposium on Concrete Science and Engineering: A Tribute to Arnon Bentur (Pro048). 2004

- [Set77] Setzer, M. J.: Einfluss des Wassergehalts auf die Eigenschaften des erhärteten Betons. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Heft 280, Verlag Wilhelm Ernst & Sohn, 1977
- [Set78] Setzer, M. J.: Physikalische Grundlagen über Frost- und Frostschutzangriff von Beton. In: Seminar für Frost- und Frost-Tausalzbeständigkeit von Beton, Haus der Technik e. V. Essen. 1978, S. 1–16
- [Set92] Setzer, M.: Durability of concrete. In: Proceedings of 3rd International Workshop, Darmstadt. 1992, S. 767–778
- [Set94] Setzer, M. J.: Entwicklung und Präzision eines Prüfverfahrens zum Frost-Tausalz-Widerstand. In: 12. Internationale Baustofftagung ibausil, Bauhaus-Universität Weimar. 1994, S. 87–93
- [Set97] Setzer, M.: Innere Schädigung von Beton durch Frost-Tau-Angriff. In: 13. Internationale Baustofftagung ibausil, Bauhaus-Universität Weimar. 1997, S. 591–610
- [Set99] Setzer, M. J.: Mikroeislinnenbildung und Frostschaden. In: Werkstoffe im Bauwesen – Theorie und Praxis, Hans-Wolf Reinhardt zum 60. Geburtstag (1999), S. 397–413
- [Sie05] Siebel, E. et al.: Sachstandbericht – Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhältnisse. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Heft 560, Beuth Verlag, 2005
- [Sie92] Siebel, E.: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von Beton. In: beton 42 (1992), Nr. 9, S. 496–501
- [Smo+76] Smolcyk, H. G.; Romberg, H.: Der Einfluss der Nachbehandlung und der Lagerung auf die Nacherhärtung und Porenverteilung von Beton. In: Tonindustrie-Zeitung 100 (1976), Nr. 10+11, 349–357 bzw. 381–390
- [Sny65] Snyder, M. J.: Protective coatings to prevent deterioration of concrete by deicing chemicals. Report 16, National cooperative highway research program. 1965
- [Sta+12] Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. Springer Vieweg, Berlin Heidelberg, 2012
- [Sto+79] Stockhausen, N.; Dorner, H.; Zech, B.; Setzer, M. J.: Untersuchung von Gefriervorgängen in Zementstein mit Hilfe der DTA. In: Cement and Concrete Research 9 (1979), Nr. 6, S. 783–794
- [Sto81] Stockhausen, N.: Die Dilatation hochporöser Festkörper bei Wasseraufnahme und Eisbildung. Dissertation. Technische Universität München, Institut für das Bauingenieurwesen II, 1981

- [Stu97] Studer, W.: Internal Comparative tests on frost-deicing-salt resistance. In: Proceedings of the International Workshop in the Resistance of Concrete to Scaling due to Freezing in the Presence of De-icing Salts, Freeze-Thaw Durability of Concrete (Pro30), Québec. 1997, S. 259–270
- [Val+07] Valenza, J. J.; Scherer, G. W.: A review of salt scaling: I. Phenomenology. In: Cement and Concrete Research 37 (2007), Nr. 7, S. 1007–1021
- [Ves94] Vesikari, E.: Durability Design of Concrete Structures with Respect to Frost Attack. In: Fourth International Symposium on Cold Region Development, Finland. 1994
- [Wei+13] Weishaupt, D.; Köchli, V. D.; Marincek, B.: Wie funktioniert MRI? – Eine Einführung in Physik und Funktionsweise der Magnetresonanzbildgebung. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013
- [Wes93] Wesche, K.: Baustoffe für tragende Bauteile – Band 2: Beton, Mauerwerk (Nichtmetallisch-anorganische Stoffe): Herstellung, Eigenschaften, Verwendung, Dauerhaftigkeit. Bauverlag, Berlin Wiesbaden, 1993
- [Wes96] Wesche, K.: Baustoffe für tragende Bauteile – Band 1: Grundlagen. Bauverlag, Berlin Wiesbaden, 1996
- [Wib60] Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie – Mit einem Anhang: Chemiegeschichte. Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1960
- [Wit77] Wittmann, F. H.: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Heft 290, Verlag Wilhelm Ernst & Sohn, 1977, S. 43–101
- [Zec81] Zech, B.: Zum Gefrierverhalten des Wassers im Beton. Dissertation. Technische Universität München, Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung, 1981

Normen und Richtlinien

- [N1] Model Code for Service Life Design: Bulletin No. 34. Fédération internationale du béton (*fib*) (Hrsg.), Stuttgart 2006

- [N2] DIN EN ISO 15148: Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten – Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten bei teilweisem Eintauchen. Beuth Verlag, Berlin, 2003

- [N3] DIN 1045-2: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Teil 2: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität – Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1. Beuth Verlag, Berlin, 2008

- [N4] DIN CEN/TS 12390-9: Prüfung von Festbeton – Teil 9: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand – Abwitterung (Vornorm). Beuth Verlag, Berlin, 2006

- [N5] DIN-Fachbericht CEN/TR 15177: Prüfung des Frost-Tauwiderstandes von Beton – Innere Gefügestörung. Beuth Verlag, Berlin, 2006

- [N6] TC 176-IDC Final Recommendation of RILEM TC 176-IDC "Internal Damage of Concrete due to frost action", Test methods of frost resistance of concrete: CIF-Test: Capillary suction, internal damage and freeze thaw test – Reference method and alternativ methods A and B. *Materials and Structures* 37 (2004), S. 743-753

- [N7] BAW-Merkblatt "Frostprüfung von Beton": Merkblatt zur Frostprüfung von Beton. Bundesanstalt für Wasserbau, Karlsruhe/Hamburg/Ilmenau, 2004

- [N8] TC 117-FDC Recommendation – CDF-Test – test method for the freeze thaw and deicing resistance of concrete – Tests with sodium chloride (CDF). *Materials and Structures* 29 (1996), S. 523-528

- [N9] ZTV-ING 3-1: Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Ingenieurbauten – Teil 3 Massivbau – Abschnitt 1 Beton, 2007

- [N10] DIN EN 196-1: Prüfverfahren für Zement – Teil 2: Chemische Analyse von Zement. Beuth Verlag, Berlin, 2005

- [N11] DIN 52009: Prüfverfahren für Gesteinskörnungen – Bestimmung der Wasseraufnahme unter Druck. Beuth Verlag, Berlin, 2006

- [N12] DIN 52102: Prüfung von Naturstein und Gesteinskörnungen – Bestimmung von Dichte, Trockenrohddichte, Dichtigkeitsgrad und Gesamtporosität. Beuth Verlag, Berlin, 1988

- [N13] DIN 66133: Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion. Beuth Verlag, Berlin, 1993

- [N14] DIN ISO 9277: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren. Beuth Verlag, Berlin, 2003

Anhang

Tabelle 7.1: Physikalische Kennwerte und mineralogische Zusammensetzung des untersuchten Zements

| | CEM I 42,5 R | Einheit |
|---|--------------|------------------------|
| Physikalische Kennwerte (nach DIN EN 196-1) | | |
| Wasseranspruch (Punkte) | 39,201 | Vol.-% |
| Reindichte (DIN 66137-2) | 3,037 | g/cm ³ |
| Spezifische Oberfläche (Blaine) | 4332 | cm ² /g |
| Packungsdichte (Punkte) | 39,201 | Vol.-% |
| Druckfestigkeit f_{c2d} | 27,7 | N/mm ² |
| Druckfestigkeit f_{c28d} | 58,6 | N/mm ² |
| Biegezugfestigkeit $f_{ct,fl2d}$ | 4,9 | N/mm ² |
| Biegezugfestigkeit $f_{ct,fl28d}$ | 9,4 | N/mm ² |
| Mineralogische Kennwerte (nach DIN EN 196-2) | | |
| Glühverlust | 3,37 | M.-% |
| unlöslicher Rückstand | 0,02 | M.-% |
| Sulfat SO ₃ | 2,8 | M.-% |
| Siliciumdioxid SiO ₂ | 21,17 | M.-% |
| Kohlenstoffdioxid CO ₂ | 2,07 | M.-% |
| Calciumoxid CaO | 65,66 | M.-% |
| Magnesiumoxid MgO | 0,89 | M.-% |
| Eisenoxid Fe ₂ O ₃ | 0,22 | M.-% |
| Aluminiumoxid Al ₂ O ₃ | 4,1 | M.-% |
| Alkalianteil | 0,524 | M.-%-Na ₂ O |
| Phasen (nach BOGUE) | | |
| Tricalciumsilicat C ₃ S | 78,505 | M.-% |
| Dicalciumsilikat C ₂ S | 1,502 | M.-% |
| Tricalciumaluminat C ₃ A | 10,493 | M.-% |
| Tetracalciumaluminatferrit C ₂ AF | 0,669 | M.-% |

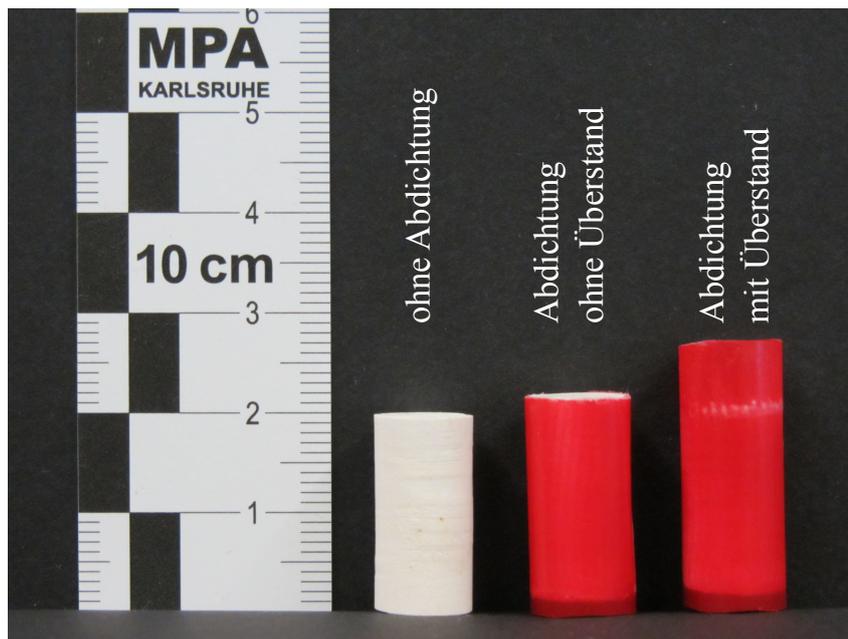


Abbildung 7.1: Unabgedichtete sowie abgedichtete Zementsteinproben (Abdichtung aus Glasfaser-Epoxidharz-Verbundwerkstoff)

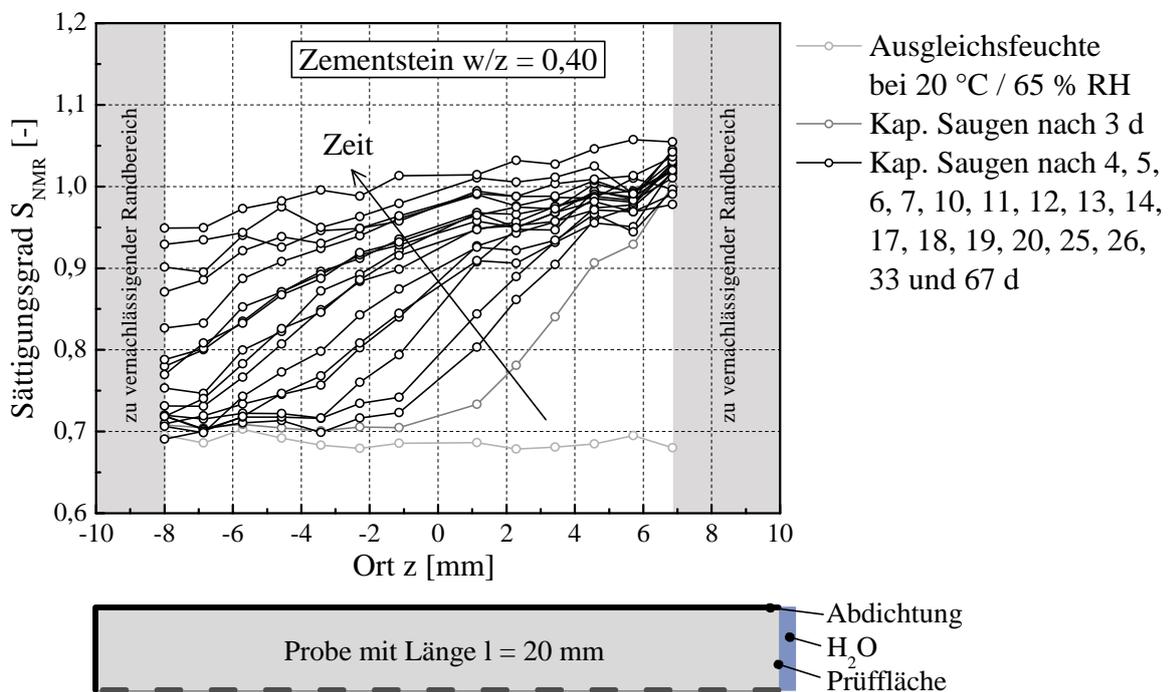


Abbildung 7.2: Profil des Sättigungsgrads während der kapillaren Wasseraufnahme für Zementstein mit $w/z = 0,40$ (Mittelwerte aus jeweils vier Proben)

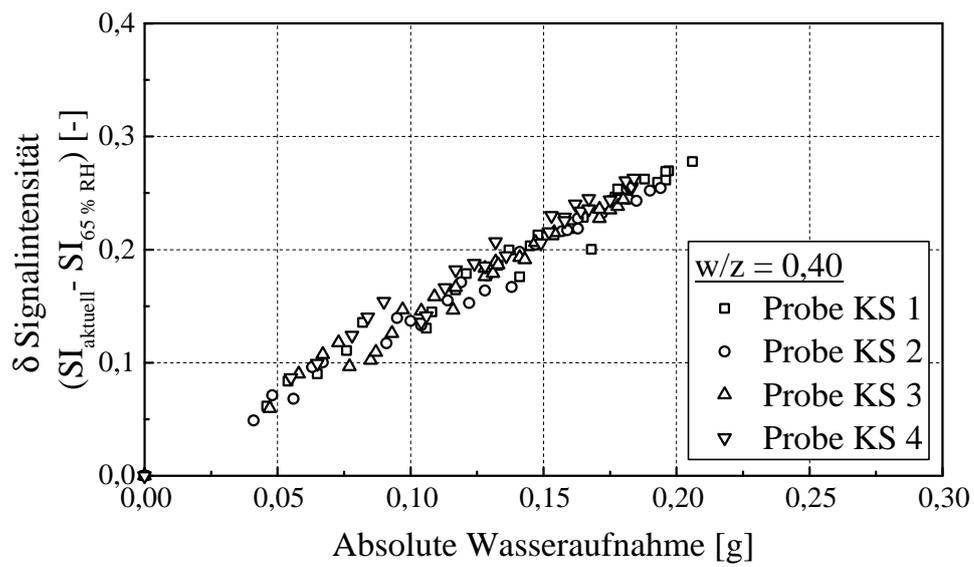


Abbildung 7.3: Signalintensitätszunahme in Abhängigkeit der absoluten Wasserzunahme für die im kapillaren Saugversuch (KS) untersuchten Zementsteinproben mit $w/z = 0,40$

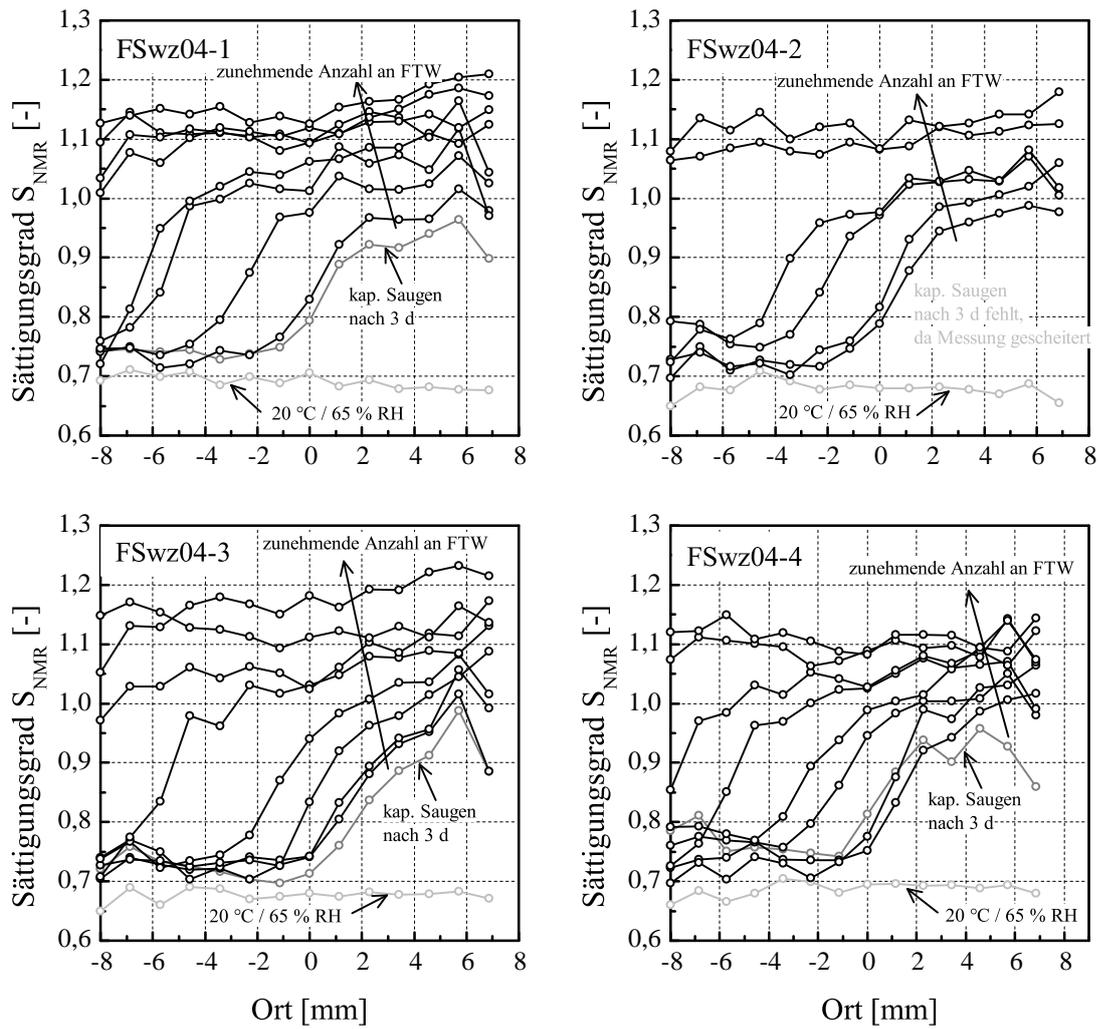


Abbildung 7.4: Profil des Sättigungsgrads während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{min} = -10\text{ °C}$ für alle im Rahmen des Versuches untersuchten Zementsteinproben mit $w/z = 0,40$ (Einzelmessungen)

Tabelle 7.2: Streuung der Messergebnisse aus Abbildung 7.4

| | $z =$ | 4,6 mm | 2,3 mm | -1,1 mm | -4,6 mm |
|--------|-----------------------|--------|--------|---------|---------|
| 2 FTW | Mittelwert | 0,95 | 0,93 | 0,74 | 0,73 |
| | Standardabweichung | 0,03 | 0,04 | 0,02 | 0,02 |
| | Variationskoeffizient | 0,03 | 0,04 | 0,02 | 0,03 |
| 6 FTW | Mittelwert | 1,02 | 1,01 | 0,88 | 0,81 |
| | Standardabweichung | 0,02 | 0,03 | 0,12 | 0,12 |
| | Variationskoeffizient | 0,02 | 0,03 | 0,14 | 0,15 |
| 8 FTW | Mittelwert | 1,06 | 1,03 | 0,95 | 0,82 |
| | Standardabweichung | 0,04 | 0,04 | 0,07 | 0,12 |
| | Variationskoeffizient | 0,03 | 0,03 | 0,07 | 0,14 |
| 14 FTW | Mittelwert | 1,11 | 1,08 | 1,07 | 1,01 |
| | Standardabweichung | 0,02 | 0,05 | 0,07 | 0,07 |
| | Variationskoeffizient | 0,02 | 0,05 | 0,06 | 0,06 |

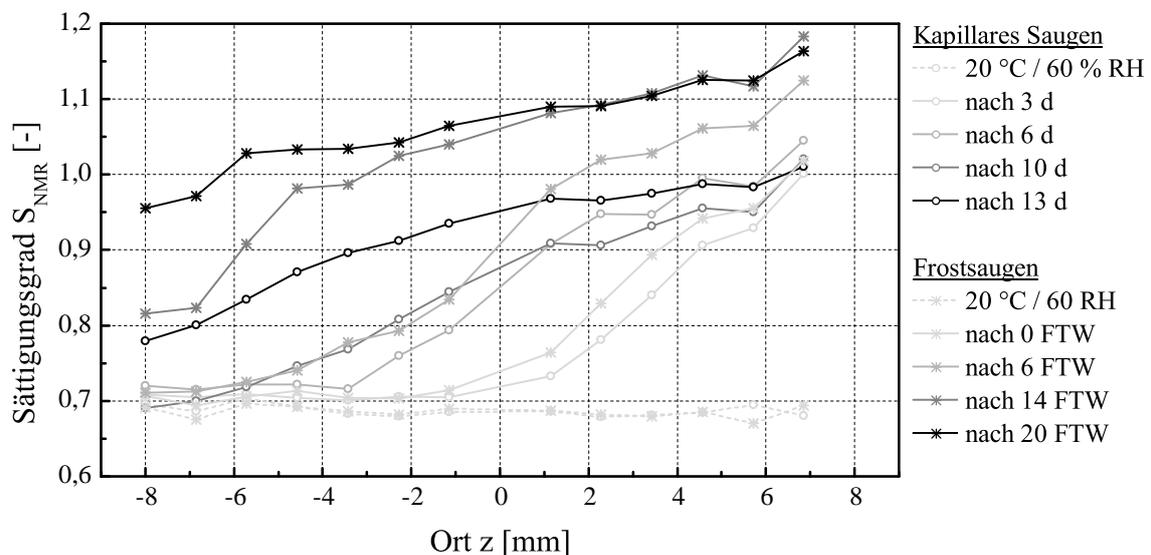
Abbildung 7.5: Direkter Vergleich der Profile des Sättigungsgrads während der kapillaren Wasseraufnahme und des Frostsaugens mit $T_{\min} = -10 \text{ °C}$ für Zementstein mit $w/z = 0,40$ (Daten aus Abbildung 4.10)

Tabelle 7.3: Werte der Sättigungsgrade während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -20\text{ °C}$ für alle im Rahmen des Versuches untersuchten Zementsteinproben mit $w/z = 0,40$

| Probe | Ort | Sättigungsgrad S_{NMR} [-] | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|----------------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | [mm] | Vorsätt. | KS | FTW | | | | | | | | | | | |
| | | 20 / 60 | 3 d | 2 | 4 | 6 | 8 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 | 28 | 42 | |
| Minimaltemperatur -20 °C | FSwz04Tmin20-1 | -8,00 | 0,61 | 0,63 | 0,51 | 0,63 | 0,63 | 0,70 | 0,88 | 0,91 | 0,99 | 1,02 | 0,97 | 1,06 | 1,05 |
| | | -6,86 | 0,63 | 0,62 | 0,62 | 0,60 | 0,62 | 0,73 | 0,89 | 0,95 | 1,00 | 1,04 | 0,99 | 1,06 | 1,04 |
| | | -5,71 | 0,67 | 0,67 | 0,73 | 0,67 | 0,68 | 0,71 | 0,99 | 1,00 | 1,02 | 1,03 | 1,01 | 1,10 | 1,09 |
| | | -4,57 | 0,65 | 0,65 | 0,70 | 0,66 | 0,70 | 0,82 | 0,96 | 0,98 | 1,02 | 1,04 | 1,02 | 1,06 | 1,07 |
| | | -3,43 | 0,63 | 0,65 | 0,61 | 0,67 | 0,78 | 0,90 | 0,99 | 0,98 | 1,04 | 1,05 | 1,04 | 1,07 | 1,09 |
| | | -2,29 | 0,63 | 0,67 | 0,61 | 0,68 | 0,87 | 0,95 | 1,00 | 1,03 | 1,03 | 1,05 | 1,05 | 1,08 | 1,09 |
| | | -1,14 | 0,63 | 0,69 | 0,75 | 0,78 | 0,90 | 0,90 | 1,00 | 1,02 | 0,97 | 0,97 | 1,04 | 0,99 | 1,09 |
| | | 0,00 | 0,58 | 0,63 | 0,80 | 0,83 | 0,89 | 0,97 | 0,97 | 0,96 | 1,06 | 1,02 | 0,99 | 1,06 | 1,03 |
| | | 1,14 | 0,62 | 0,79 | 0,87 | 0,92 | 0,98 | 1,01 | 1,05 | 1,01 | 1,03 | 1,07 | 1,08 | 1,08 | 1,12 |
| | | 2,29 | 0,64 | 0,83 | 0,79 | 0,91 | 0,97 | 0,97 | 1,03 | 1,05 | 1,03 | 1,01 | 1,06 | 1,04 | 1,10 |
| | 3,43 | 0,63 | 0,86 | 0,87 | 0,94 | 0,96 | 1,01 | 1,04 | 1,02 | 1,06 | 1,06 | 1,06 | 1,06 | 1,08 | |
| | 4,57 | 0,62 | 0,87 | 0,99 | 0,98 | 1,00 | 0,97 | 1,04 | 1,07 | 1,06 | 1,03 | 1,07 | 1,05 | 1,08 | |
| | 5,71 | 0,62 | 0,88 | 1,02 | 0,98 | 0,96 | 1,00 | 1,04 | 1,03 | 1,05 | 1,08 | 1,07 | 1,08 | 1,12 | |
| | 6,86 | 0,67 | 0,91 | 0,90 | 1,00 | 1,07 | 0,97 | 1,09 | 1,11 | 1,11 | 1,06 | 1,09 | 1,13 | 1,14 | |
| | FSwz04Tmin20-2 | -8,00 | 0,60 | 0,59 | 0,62 | 0,62 | 0,64 | 0,67 | 0,88 | 0,88 | 0,96 | 0,93 | 0,96 | 0,97 | 0,99 |
| | | -6,86 | 0,61 | 0,60 | 0,63 | 0,65 | 0,67 | 0,76 | 0,92 | 0,91 | 0,91 | 0,95 | 0,98 | 0,98 | 1,02 |
| | | -5,71 | 0,64 | 0,60 | 0,63 | 0,66 | 0,71 | 0,88 | 0,98 | 0,94 | 0,98 | 1,00 | 1,00 | 1,04 | 1,07 |
| | | -4,57 | 0,63 | 0,63 | 0,68 | 0,69 | 0,85 | 0,92 | 0,97 | 0,95 | 0,99 | 1,03 | 1,01 | 1,04 | 1,07 |
| | | -3,43 | 0,62 | 0,64 | 0,68 | 0,76 | 0,89 | 0,91 | 0,98 | 0,97 | 0,98 | 1,01 | 1,04 | 1,05 | 1,07 |
| | | -2,29 | 0,62 | 0,64 | 0,75 | 0,85 | 0,92 | 0,96 | 1,01 | 0,98 | 1,00 | 1,04 | 1,03 | 1,05 | 1,09 |
| -1,14 | | 0,62 | 0,73 | 0,84 | 0,91 | 0,95 | 0,97 | 0,99 | 1,02 | 1,03 | 1,03 | 1,06 | 1,05 | 1,05 | |
| 0,00 | | 0,59 | 0,81 | 0,83 | 0,87 | 0,90 | 0,92 | 0,98 | 1,00 | 0,96 | 0,98 | 1,00 | 0,99 | 1,04 | |
| 1,14 | | 0,65 | 0,83 | 0,90 | 0,97 | 0,96 | 0,99 | 1,02 | 1,00 | 1,06 | 1,07 | 1,06 | 1,08 | 1,08 | |
| 2,29 | | 0,62 | 0,89 | 0,93 | 0,95 | 0,99 | 1,01 | 1,03 | 1,01 | 1,04 | 1,07 | 1,05 | 1,09 | 1,10 | |
| 3,43 | 0,63 | 0,93 | 0,92 | 0,97 | 1,01 | 1,00 | 1,02 | 1,08 | 1,05 | 1,05 | 1,07 | 1,09 | 1,09 | | |
| 4,57 | 0,65 | 0,94 | 0,97 | 0,99 | 1,05 | 1,03 | 1,08 | 1,06 | 1,09 | 1,10 | 1,11 | 1,11 | 1,15 | | |
| 5,71 | 0,63 | 0,97 | 0,95 | 0,94 | 0,99 | 0,98 | 1,04 | 1,11 | 1,09 | 1,06 | 1,08 | 1,13 | 1,10 | | |
| 6,86 | 0,62 | 0,92 | 1,02 | 1,01 | 1,08 | 1,07 | 1,15 | 1,06 | 1,08 | 1,18 | 1,13 | 1,16 | 1,28 | | |

Tabelle 7.4: Werte der Sättigungsgrade während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10\text{ °C}$ für alle im Rahmen des Versuches untersuchten Zementsteinproben mit $w/z = 0,40$

| Probe | Ort [mm] | Sättigungsgrad S NMR [-] | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|----------------|--------------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | Vorsätt. 20 / 60 | KS 3 d | FTW | | | | | | | | | | | |
| | | | | 2 | 4 | 6 | 8 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 | 28 | 42 | |
| Minimaltemperatur -10 °C | FSwz04Tmin10-1 | -8,00 | 0,69 | 0,74 | 0,74 | 0,75 | 0,76 | 0,72 | 1,09 | 0,98 | 1,03 | 1,03 | 1,06 | 1,14 | 1,13 |
| | | -6,86 | 0,71 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,78 | 0,81 | 1,15 | 1,06 | 1,08 | 1,11 | 1,10 | 1,18 | 1,14 |
| | | -5,71 | 0,70 | 0,74 | 0,71 | 0,74 | 0,84 | 0,95 | 1,11 | 1,04 | 1,07 | 1,10 | 1,10 | 1,14 | 1,15 |
| | | -4,57 | 0,71 | 0,74 | 0,72 | 0,75 | 0,99 | 1,00 | 1,11 | 1,06 | 1,08 | 1,12 | 1,12 | 1,15 | 1,14 |
| | | -3,43 | 0,69 | 0,73 | 0,74 | 0,79 | 1,00 | 1,02 | 1,11 | 1,07 | 1,08 | 1,11 | 1,10 | 1,14 | 1,15 |
| | | -2,29 | 0,70 | 0,74 | 0,74 | 0,87 | 1,03 | 1,04 | 1,11 | 1,07 | 1,10 | 1,10 | 1,12 | 1,14 | 1,13 |
| | | -1,14 | 0,69 | 0,75 | 0,77 | 0,97 | 1,02 | 1,04 | 1,08 | 1,08 | 1,07 | 1,11 | 1,10 | 1,11 | 1,14 |
| | | 0,00 | 0,71 | 0,79 | 0,83 | 0,98 | 1,01 | 1,06 | 1,09 | 1,06 | 1,09 | 1,09 | 1,08 | 1,11 | 1,13 |
| | | 1,14 | 0,68 | 0,89 | 0,92 | 1,04 | 1,09 | 1,07 | 1,12 | 1,09 | 1,10 | 1,11 | 1,13 | 1,14 | 1,15 |
| | | 2,29 | 0,69 | 0,92 | 0,97 | 1,02 | 1,06 | 1,09 | 1,15 | 1,12 | 1,14 | 1,13 | 1,14 | 1,15 | 1,16 |
| | 3,43 | 0,68 | 0,92 | 0,96 | 1,01 | 1,07 | 1,09 | 1,14 | 1,10 | 1,11 | 1,13 | 1,14 | 1,15 | 1,17 | |
| | 4,57 | 0,68 | 0,94 | 0,97 | 1,02 | 1,05 | 1,11 | 1,10 | 1,11 | 1,14 | 1,14 | 1,15 | 1,12 | 1,19 | |
| | 5,71 | 0,68 | 0,96 | 1,02 | 1,07 | 1,12 | 1,09 | 1,16 | 1,09 | 1,12 | 1,12 | 1,15 | 1,15 | 1,20 | |
| | 6,86 | 0,68 | 0,90 | 0,98 | 1,02 | 0,97 | 1,12 | 1,04 | 1,13 | 1,17 | 1,15 | 1,15 | 1,09 | 1,21 | |
| | FSwz04Tmin10-2 | -8,00 | 0,65 | 0,65 | 0,70 | 0,73 | 0,79 | 0,72 | 0,90 | 0,92 | 1,03 | 1,01 | 1,02 | 1,01 | 1,08 |
| | -6,86 | 0,68 | 0,84 | 0,75 | 0,74 | 0,79 | 0,78 | 1,10 | 0,97 | 1,07 | 1,02 | 1,06 | 1,07 | 1,14 | |
| | -5,71 | 0,68 | 0,64 | 0,71 | 0,72 | 0,75 | 0,76 | 1,06 | 0,99 | 1,04 | 1,06 | 1,07 | 1,05 | 1,11 | |
| | -4,57 | 0,71 | 0,82 | 0,73 | 0,72 | 0,75 | 0,79 | 1,01 | 1,02 | 1,06 | 1,05 | 1,08 | 1,10 | 1,14 | |
| | -3,43 | 0,69 | 0,63 | 0,72 | 0,70 | 0,77 | 0,90 | 1,14 | 1,01 | 1,03 | 1,03 | 1,05 | 1,05 | 1,10 | |
| | -2,29 | 0,68 | 0,81 | 0,72 | 0,74 | 0,84 | 0,96 | 0,94 | 1,02 | 1,04 | 1,02 | 1,06 | 1,07 | 1,12 | |
| | -1,14 | 0,69 | 0,63 | 0,75 | 0,76 | 0,94 | 0,97 | 1,17 | 1,03 | 1,05 | 1,07 | 1,07 | 1,10 | 1,13 | |
| | 0,00 | 0,68 | 0,84 | 0,79 | 0,82 | 0,97 | 0,98 | 0,93 | 1,03 | 1,04 | 1,05 | 1,07 | 1,07 | 1,08 | |
| | 1,14 | 0,68 | 0,75 | 0,88 | 0,93 | 1,02 | 1,03 | 1,16 | 1,05 | 1,06 | 1,07 | 1,07 | 1,09 | 1,13 | |
| | 2,29 | 0,68 | 1,00 | 0,94 | 0,99 | 1,03 | 1,03 | 1,03 | 1,08 | 1,07 | 1,08 | 1,10 | 1,09 | 1,12 | |
| | 3,43 | 0,68 | 0,83 | 0,96 | 0,99 | 1,03 | 1,05 | 1,11 | 1,05 | 1,04 | 1,07 | 1,08 | 1,09 | 1,13 | |
| | 4,57 | 0,67 | 1,05 | 0,97 | 1,01 | 1,03 | 1,03 | 1,14 | 1,07 | 1,03 | 1,08 | 1,11 | 1,10 | 1,14 | |
| | 5,71 | 0,69 | 0,87 | 0,99 | 1,02 | 1,07 | 1,08 | 1,06 | 1,08 | 1,06 | 1,12 | 1,09 | 1,11 | 1,14 | |
| | 6,86 | 0,66 | 1,00 | 0,98 | 1,06 | 1,00 | 1,02 | 1,19 | 1,09 | 1,05 | 1,09 | 1,14 | 1,16 | 1,18 | |
| | FSwz04Tmin10-3 | -8,00 | 0,65 | 0,72 | 0,70 | 0,74 | 0,73 | 0,74 | 0,71 | 0,77 | 0,80 | 0,97 | 1,04 | 1,01 | 1,05 |
| | -6,86 | 0,69 | 0,76 | 0,74 | 0,77 | 0,74 | 0,77 | 0,77 | 0,93 | 0,91 | 1,03 | 1,10 | 1,04 | 1,13 | |
| | -5,71 | 0,66 | 0,73 | 0,73 | 0,75 | 0,73 | 0,72 | 0,83 | 0,95 | 0,93 | 1,03 | 1,08 | 1,07 | 1,13 | |
| | -4,57 | 0,69 | 0,73 | 0,72 | 0,70 | 0,72 | 0,73 | 0,98 | 0,99 | 0,98 | 1,06 | 1,09 | 1,07 | 1,17 | |
| | -3,43 | 0,69 | 0,72 | 0,72 | 0,72 | 0,73 | 0,74 | 0,96 | 0,99 | 0,99 | 1,04 | 1,08 | 1,09 | 1,18 | |
| | -2,29 | 0,67 | 0,70 | 0,70 | 0,74 | 0,74 | 0,78 | 1,03 | 1,01 | 0,99 | 1,06 | 1,08 | 1,09 | 1,17 | |
| | -1,14 | 0,67 | 0,70 | 0,73 | 0,74 | 0,73 | 0,87 | 1,02 | 1,02 | 1,01 | 1,05 | 1,05 | 1,11 | 1,15 | |
| | 0,00 | 0,68 | 0,71 | 0,74 | 0,74 | 0,83 | 0,94 | 1,03 | 1,03 | 1,03 | 1,02 | 1,08 | 1,10 | 1,18 | |
| | 1,14 | 0,67 | 0,76 | 0,80 | 0,83 | 0,92 | 0,98 | 1,05 | 1,05 | 1,01 | 1,06 | 1,10 | 1,10 | 1,16 | |
| | 2,29 | 0,68 | 0,84 | 0,88 | 0,89 | 0,96 | 1,01 | 1,08 | 1,08 | 1,06 | 1,10 | 1,11 | 1,15 | 1,19 | |
| | 3,43 | 0,68 | 0,89 | 0,93 | 0,94 | 0,98 | 1,04 | 1,08 | 1,08 | 1,07 | 1,09 | 1,09 | 1,13 | 1,19 | |
| | 4,57 | 0,68 | 0,91 | 0,95 | 0,96 | 1,01 | 1,04 | 1,09 | 1,07 | 1,07 | 1,12 | 1,09 | 1,13 | 1,22 | |
| 5,71 | 0,68 | 0,99 | 1,02 | 1,06 | 1,04 | 1,08 | 1,09 | 1,08 | 1,10 | 1,11 | 1,12 | 1,16 | 1,23 | | |
| 6,86 | 0,67 | 0,89 | 0,89 | 0,99 | 1,09 | 1,02 | 1,13 | 1,13 | 1,10 | 1,17 | 1,14 | 1,19 | 1,21 | | |
| FSwz04Tmin10-4 | -8,00 | 0,66 | 0,78 | 0,72 | 0,70 | 0,76 | 0,79 | 0,73 | 0,69 | 0,89 | 0,85 | 0,99 | 0,96 | 1,12 | |
| -6,86 | 0,68 | 0,81 | 0,74 | 0,73 | 0,78 | 0,79 | 0,76 | 0,77 | 0,99 | 0,97 | 1,02 | 1,01 | 1,12 | | |
| -5,71 | 0,67 | 0,75 | 0,74 | 0,70 | 0,77 | 0,78 | 0,85 | 0,87 | 1,00 | 0,98 | 1,05 | 1,01 | 1,15 | | |
| -4,57 | 0,68 | 0,76 | 0,77 | 0,74 | 0,77 | 0,77 | 0,96 | 0,94 | 1,03 | 1,03 | 1,06 | 1,09 | 1,11 | | |
| -3,43 | 0,70 | 0,75 | 0,74 | 0,73 | 0,76 | 0,81 | 0,97 | 0,98 | 1,02 | 1,01 | 1,04 | 1,07 | 1,12 | | |
| -2,29 | 0,70 | 0,75 | 0,74 | 0,71 | 0,80 | 0,89 | 1,00 | 0,99 | 1,03 | 1,05 | 1,04 | 1,07 | 1,11 | | |
| -1,14 | 0,68 | 0,74 | 0,74 | 0,73 | 0,86 | 0,94 | 1,02 | 1,01 | 1,00 | 1,04 | 1,06 | 1,07 | 1,09 | | |
| 0,00 | 0,69 | 0,81 | 0,75 | 0,78 | 0,95 | 0,99 | 1,03 | 1,01 | 1,02 | 1,03 | 1,04 | 1,09 | 1,08 | | |
| 1,14 | 0,70 | 0,88 | 0,83 | 0,88 | 0,98 | 1,00 | 1,05 | 1,04 | 1,06 | 1,06 | 1,08 | 1,07 | 1,12 | | |
| 2,29 | 0,69 | 0,94 | 0,92 | 0,99 | 1,00 | 1,01 | 1,08 | 1,08 | 1,03 | 1,08 | 1,09 | 1,13 | 1,12 | | |
| 3,43 | 0,69 | 0,90 | 0,94 | 0,97 | 1,00 | 1,06 | 1,06 | 1,06 | 1,04 | 1,07 | 1,10 | 1,09 | 1,11 | | |
| 4,57 | 0,69 | 0,96 | 0,99 | 1,03 | 1,01 | 1,07 | 1,09 | 1,07 | 1,04 | 1,09 | 1,10 | 1,11 | 1,09 | | |
| 5,71 | 0,69 | 0,93 | 1,01 | 1,03 | 1,05 | 1,07 | 1,09 | 1,10 | 1,07 | 1,06 | 1,11 | 1,13 | 1,14 | | |
| 6,86 | 0,68 | 0,86 | 1,02 | 1,06 | 0,98 | 0,99 | 1,14 | 1,12 | 0,99 | 1,12 | 1,08 | 1,16 | 1,07 | | |

Tabelle 7.5: Werte der Sättigungsgrade während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -7 \text{ °C}$ für alle im Rahmen des Versuches untersuchten Zementsteinproben mit $w/z = 0,40$

| Probe | Ort [mm] | Sättigungsgrad S NMR [-] | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|---------------|--------------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | Vorsätt. 20 / 60 | KS 3 d | FTW | | | | | | | | | | | |
| | | | | 2 | 4 | 6 | 8 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 | 28 | 42 | |
| Minimaltemperatur -7°C | FSwz04Tmin7-1 | -8,00 | 0,57 | 0,59 | 0,60 | 0,66 | 0,62 | 0,60 | 0,69 | 0,72 | 0,89 | 0,89 | 0,91 | 0,93 | 1,04 |
| | | -6,86 | 0,58 | 0,61 | 0,60 | 0,66 | 0,64 | 0,62 | 0,72 | 0,81 | 0,92 | 0,92 | 0,94 | 0,94 | 1,03 |
| | | -5,71 | 0,61 | 0,62 | 0,62 | 0,66 | 0,66 | 0,67 | 0,86 | 0,89 | 0,96 | 0,96 | 0,99 | 0,96 | 1,08 |
| | | -4,57 | 0,64 | 0,61 | 0,65 | 0,70 | 0,69 | 0,68 | 0,90 | 0,92 | 0,98 | 1,00 | 0,99 | 0,99 | 1,05 |
| | | -3,43 | 0,63 | 0,65 | 0,65 | 0,70 | 0,73 | 0,73 | 0,94 | 0,96 | 1,01 | 1,02 | 1,03 | 1,03 | 1,07 |
| | | -2,29 | 0,66 | 0,67 | 0,67 | 0,74 | 0,76 | 0,82 | 0,99 | 0,98 | 1,02 | 1,01 | 1,03 | 1,03 | 1,08 |
| | | -1,14 | 0,64 | 0,67 | 0,71 | 0,82 | 0,86 | 0,93 | 1,00 | 1,01 | 1,01 | 1,03 | 1,05 | 1,07 | 1,10 |
| | | 0,00 | 0,64 | 0,72 | 0,76 | 0,86 | 0,89 | 0,89 | 0,98 | 0,98 | 1,07 | 1,00 | 1,01 | 1,07 | 1,05 |
| | | 1,14 | 0,62 | 0,73 | 0,83 | 0,93 | 0,95 | 0,97 | 1,03 | 1,06 | 1,06 | 1,07 | 1,08 | 1,06 | 1,12 |
| | | 2,29 | 0,66 | 0,83 | 0,90 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 1,02 | 1,04 | 1,03 | 1,07 | 1,06 | 1,09 | 1,09 |
| | | 3,43 | 0,67 | 0,89 | 0,93 | 0,95 | 0,97 | 0,99 | 1,04 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,08 | 1,10 | 1,09 |
| | | 4,57 | 0,67 | 0,94 | 0,95 | 1,01 | 1,03 | 0,99 | 1,07 | 1,05 | 1,04 | 1,10 | 1,07 | 1,11 | 1,08 |
| | | 5,71 | 0,66 | 0,96 | 0,99 | 0,95 | 0,99 | 1,03 | 1,06 | 1,07 | 1,06 | 1,10 | 1,10 | 1,12 | 1,10 |
| | | 6,86 | 0,69 | 0,96 | 0,95 | 1,03 | 1,06 | 1,02 | 1,10 | 1,06 | 1,06 | 1,08 | 1,09 | 1,14 | 1,10 |
| | | FSwz04Tmin7-2 | -8,00 | 0,59 | 0,58 | 0,58 | 0,63 | 0,61 | 0,64 | 0,84 | 0,87 | 1,05 | 1,06 | 0,98 | 0,98 |
| | -6,86 | | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,61 | 0,59 | 0,64 | 0,88 | 0,88 | 1,00 | 1,02 | 0,98 | 0,99 | 0,99 |
| | -5,71 | | 0,61 | 0,60 | 0,60 | 0,64 | 0,64 | 0,71 | 0,92 | 0,91 | 1,00 | 1,00 | 0,98 | 0,99 | 1,00 |
| | -4,57 | | 0,63 | 0,64 | 0,61 | 0,66 | 0,65 | 0,81 | 0,92 | 0,95 | 0,99 | 1,00 | 0,98 | 1,00 | 0,99 |
| | -3,43 | | 0,61 | 0,64 | 0,67 | 0,70 | 0,74 | 0,87 | 0,96 | 0,95 | 1,01 | 1,00 | 1,00 | 1,01 | 1,02 |
| | -2,29 | | 0,61 | 0,64 | 0,65 | 0,76 | 0,81 | 0,85 | 0,93 | 0,93 | 0,94 | 0,92 | 0,96 | 0,99 | 0,99 |
| | -1,14 | | 0,61 | 0,67 | 0,71 | 0,85 | 0,85 | 0,91 | 0,95 | 0,96 | 0,96 | 0,97 | 0,95 | 0,99 | 1,03 |
| | 0,00 | | 0,60 | 0,73 | 0,80 | 0,83 | 0,88 | 0,93 | 0,93 | 0,98 | 0,97 | 0,98 | 0,95 | 0,97 | 1,03 |
| | 1,14 | | 0,62 | 0,79 | 0,84 | 0,93 | 0,90 | 0,92 | 0,98 | 0,96 | 0,98 | 0,99 | 1,02 | 1,04 | 1,03 |
| | 2,29 | | 0,63 | 0,85 | 0,89 | 0,91 | 0,93 | 0,96 | 0,99 | 1,00 | 0,97 | 1,00 | 1,01 | 1,01 | 1,04 |
| | 3,43 | | 0,63 | 0,89 | 0,94 | 0,96 | 0,98 | 0,97 | 1,01 | 1,05 | 0,97 | 0,97 | 1,03 | 1,02 | 1,06 |
| | 4,57 | | 0,63 | 0,91 | 0,93 | 0,95 | 0,97 | 1,00 | 1,03 | 1,02 | 1,00 | 1,02 | 1,03 | 1,04 | 1,08 |
| | 5,71 | | 0,60 | 0,95 | 0,96 | 0,92 | 0,98 | 0,98 | 0,99 | 1,03 | 0,98 | 0,99 | 1,04 | 1,06 | 1,14 |
| | 6,86 | | 0,66 | 0,89 | 0,90 | 0,93 | 0,95 | 1,03 | 1,03 | 1,01 | 0,90 | 0,97 | 1,06 | 1,07 | 1,05 |
| | FSwz04Tmin7-3 | | -8,00 | 0,61 | 0,60 | 0,58 | 0,63 | 0,65 | 0,63 | 0,75 | 0,85 | 0,91 | 0,94 | 0,99 | 0,95 |
| | | -6,86 | 0,57 | 0,63 | 0,61 | 0,60 | 0,62 | 0,63 | 0,77 | 0,85 | 0,87 | 0,92 | 0,95 | 0,90 | 0,97 |
| | | -5,71 | 0,58 | 0,62 | 0,61 | 0,62 | 0,65 | 0,65 | 0,86 | 0,90 | 0,91 | 0,93 | 0,96 | 0,97 | 1,02 |
| | | -4,57 | 0,62 | 0,63 | 0,61 | 0,67 | 0,66 | 0,69 | 0,89 | 0,93 | 0,96 | 0,97 | 0,99 | 0,98 | 1,03 |
| | | -3,43 | 0,62 | 0,65 | 0,63 | 0,66 | 0,68 | 0,72 | 0,92 | 0,93 | 0,96 | 0,96 | 0,98 | 0,99 | 1,03 |
| | | -2,29 | 0,61 | 0,64 | 0,62 | 0,67 | 0,72 | 0,79 | 0,97 | 0,98 | 0,97 | 0,99 | 1,00 | 1,00 | 1,03 |
| | | -1,14 | 0,63 | 0,67 | 0,68 | 0,70 | 0,80 | 0,88 | 0,97 | 1,00 | 1,01 | 0,99 | 1,03 | 1,01 | 1,05 |
| | | 0,00 | 0,63 | 0,65 | 0,69 | 0,73 | 0,82 | 0,85 | 0,95 | 0,95 | 0,97 | 0,96 | 0,98 | 1,04 | 1,00 |
| | | 1,14 | 0,62 | 0,72 | 0,74 | 0,86 | 0,91 | 0,93 | 0,98 | 1,01 | 1,02 | 1,01 | 1,03 | 1,01 | 1,05 |
| | | 2,29 | 0,65 | 0,76 | 0,85 | 0,88 | 0,93 | 0,95 | 1,01 | 1,03 | 1,00 | 1,02 | 1,02 | 1,04 | 1,08 |
| | | 3,43 | 0,65 | 0,89 | 0,91 | 0,94 | 0,98 | 0,99 | 1,02 | 1,04 | 1,03 | 1,04 | 1,05 | 1,08 | 1,05 |
| | | 4,57 | 0,68 | 0,89 | 0,95 | 0,94 | 0,98 | 0,99 | 1,04 | 1,07 | 1,05 | 1,07 | 1,06 | 1,08 | 1,12 |
| 5,71 | | 0,66 | 0,92 | 0,98 | 0,96 | 0,98 | 0,99 | 1,03 | 1,05 | 1,03 | 1,06 | 1,07 | 1,09 | 1,08 | |
| 6,86 | | 0,69 | 0,93 | 0,93 | 0,95 | 1,04 | 1,03 | 1,07 | 1,09 | 1,09 | 1,08 | 1,11 | 1,14 | 1,25 | |
| FSwz04Tmin7-4 | | -8,00 | 0,67 | 0,62 | 0,67 | 0,66 | 0,66 | 0,66 | 0,70 | 0,65 | 0,68 | 0,74 | 0,90 | 0,98 | 0,96 |
| | -6,86 | 0,64 | 0,63 | 0,66 | 0,64 | 0,68 | 0,65 | 0,69 | 0,67 | 0,69 | 0,83 | 0,93 | 0,98 | 0,97 | |
| | -5,71 | 0,67 | 0,67 | 0,68 | 0,68 | 0,69 | 0,67 | 0,74 | 0,72 | 0,79 | 0,93 | 0,99 | 1,02 | 1,02 | |
| | -4,57 | 0,68 | 0,66 | 0,68 | 0,66 | 0,69 | 0,67 | 0,77 | 0,76 | 0,90 | 0,95 | 0,99 | 1,02 | 1,05 | |
| | -3,43 | 0,65 | 0,66 | 0,69 | 0,66 | 0,68 | 0,69 | 0,87 | 0,87 | 0,92 | 0,99 | 1,03 | 1,05 | 1,06 | |
| | -2,29 | 0,66 | 0,67 | 0,68 | 0,67 | 0,71 | 0,70 | 0,91 | 0,88 | 0,94 | 0,97 | 0,99 | 1,03 | 1,05 | |
| | -1,14 | 0,66 | 0,69 | 0,69 | 0,71 | 0,73 | 0,75 | 0,94 | 0,96 | 0,98 | 1,01 | 0,96 | 1,04 | 1,08 | |
| | 0,00 | 0,63 | 0,69 | 0,66 | 0,68 | 0,76 | 0,83 | 0,92 | 0,97 | 0,99 | 0,97 | 1,03 | 1,01 | 1,07 | |
| | 1,14 | 0,64 | 0,68 | 0,75 | 0,80 | 0,90 | 0,88 | 1,01 | 0,95 | 0,98 | 1,02 | 1,01 | 1,09 | 1,06 | |
| | 2,29 | 0,66 | 0,77 | 0,81 | 0,89 | 0,92 | 0,92 | 1,00 | 1,00 | 1,03 | 1,04 | 1,03 | 1,07 | 1,08 | |
| | 3,43 | 0,65 | 0,83 | 0,88 | 0,93 | 0,95 | 0,97 | 0,98 | 1,05 | 1,05 | 1,04 | 1,03 | 1,07 | 1,12 | |
| | 4,57 | 0,68 | 0,90 | 0,93 | 0,94 | 0,95 | 0,97 | 1,02 | 1,00 | 1,07 | 1,07 | 1,03 | 1,09 | 1,10 | |
| | 5,71 | 0,64 | 0,88 | 0,91 | 0,94 | 0,94 | 1,00 | 0,97 | 1,07 | 1,06 | 1,04 | 1,05 | 1,08 | 1,16 | |
| | 6,86 | 0,68 | 0,97 | 0,96 | 0,95 | 0,99 | 0,98 | 1,03 | 1,01 | 1,06 | 1,08 | 1,05 | 1,09 | 1,12 | |

Tabelle 7.6: Werte der Sättigungsgrade während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -5 \text{ °C}$ für alle im Rahmen des Versuches untersuchten Zementsteinproben mit $w/z = 0,40$

| Probe | Ort | Sättigungsgrad S NMR [-] | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | [mm] | Vorsätt. | KS | FTW | | | | | | | | | | | |
| | | 20 / 60 | 3 d | 2 | 4 | 6 | 8 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 | 28 | 42 | |
| Minimaltemperatur -5 °C | FSwz04Tmin5-1 | -8,00 | 0,66 | 0,67 | 0,71 | 0,69 | 0,72 | 0,75 | 0,73 | 0,72 | 0,74 | 0,71 | 0,76 | 0,76 | 0,81 |
| | | -6,86 | 0,70 | 0,67 | 0,72 | 0,71 | 0,71 | 0,74 | 0,77 | 0,72 | 0,70 | 0,70 | 0,77 | 0,81 | 0,79 |
| | | -5,71 | 0,77 | 0,71 | 0,74 | 0,74 | 0,77 | 0,76 | 0,79 | 0,72 | 0,76 | 0,79 | 0,83 | 0,84 | 0,86 |
| | | -4,57 | 0,73 | 0,72 | 0,74 | 0,78 | 0,78 | 0,80 | 0,84 | 0,78 | 0,82 | 0,78 | 0,87 | 0,88 | 0,88 |
| | | -3,43 | 0,67 | 0,73 | 0,74 | 0,76 | 0,79 | 0,81 | 0,85 | 0,83 | 0,83 | 0,86 | 0,85 | 0,88 | 0,87 |
| | | -2,29 | 0,59 | 0,72 | 0,79 | 0,83 | 0,82 | 0,86 | 0,87 | 0,83 | 0,84 | 0,83 | 0,88 | 0,89 | 0,89 |
| | | -1,14 | 0,64 | 0,77 | 0,84 | 0,88 | 0,88 | 0,89 | 0,88 | 0,88 | 0,89 | 0,88 | 0,89 | 0,89 | 0,90 |
| | | 0,00 | 0,74 | 0,82 | 0,83 | 0,84 | 0,86 | 0,86 | 0,84 | 0,89 | 0,90 | 0,93 | 0,87 | 0,89 | 0,86 |
| | | 1,14 | 0,74 | 0,84 | 0,89 | 0,92 | 0,92 | 0,94 | 0,93 | 0,91 | 0,89 | 0,88 | 0,93 | 0,93 | 0,92 |
| | | 2,29 | 0,71 | 0,89 | 0,96 | 0,96 | 0,95 | 0,95 | 0,98 | 0,93 | 0,94 | 0,93 | 0,97 | 0,94 | 0,93 |
| | | 3,43 | 0,68 | 0,94 | 0,94 | 0,96 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,97 | 1,01 | 0,99 | 0,93 | 0,95 | 0,91 |
| | | 4,57 | 0,60 | 0,94 | 0,96 | 1,02 | 0,98 | 0,98 | 1,00 | 0,97 | 0,97 | 0,95 | 0,96 | 0,98 | 1,00 |
| | 5,71 | 0,68 | 1,01 | 0,94 | 0,96 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 1,01 | 1,00 | 1,00 | 0,95 | 0,94 | 0,95 | |
| | 6,86 | 0,72 | 0,95 | 1,06 | 1,07 | 1,00 | 1,04 | 1,05 | 0,99 | 0,98 | 0,98 | 1,06 | 1,01 | 1,02 | |
| | FSwz04Tmin5-2 | -8,00 | 0,72 | 0,76 | 0,75 | 0,75 | 0,74 | 0,76 | 0,76 | 0,76 | 0,77 | 0,90 | 0,79 | 0,83 | 0,79 |
| | | -6,86 | 0,72 | 0,76 | 0,72 | 0,78 | 0,79 | 0,76 | 0,76 | 0,79 | 0,78 | 0,73 | 0,76 | 0,80 | 0,81 |
| | | -5,71 | 0,73 | 0,79 | 0,77 | 0,77 | 0,78 | 0,81 | 0,77 | 0,77 | 0,77 | 0,79 | 0,81 | 0,84 | 0,81 |
| | | -4,57 | 0,74 | 0,78 | 0,76 | 0,77 | 0,77 | 0,79 | 0,78 | 0,78 | 0,79 | 0,81 | 0,80 | 0,83 | 0,81 |
| | | -3,43 | 0,76 | 0,78 | 0,77 | 0,76 | 0,79 | 0,77 | 0,80 | 0,81 | 0,81 | 0,76 | 0,82 | 0,83 | 0,85 |
| | | -2,29 | 0,72 | 0,75 | 0,78 | 0,76 | 0,78 | 0,79 | 0,78 | 0,80 | 0,81 | 0,90 | 0,81 | 0,86 | 0,86 |
| | | -1,14 | 0,77 | 0,80 | 0,79 | 0,78 | 0,78 | 0,82 | 0,80 | 0,83 | 0,84 | 0,76 | 0,83 | 0,84 | 0,91 |
| | | 0,00 | 0,73 | 0,72 | 0,74 | 0,74 | 0,76 | 0,76 | 0,77 | 0,79 | 0,81 | 0,95 | 0,84 | 0,94 | 0,86 |
| | | 1,14 | 0,73 | 0,81 | 0,83 | 0,82 | 0,82 | 0,89 | 0,90 | 0,93 | 0,94 | 0,86 | 0,93 | 0,98 | 0,96 |
| | | 2,29 | 0,74 | 0,80 | 0,82 | 0,84 | 0,86 | 0,92 | 0,95 | 0,95 | 0,93 | 1,02 | 0,95 | 0,97 | 0,96 |
| | | 3,43 | 0,76 | 0,84 | 0,90 | 0,93 | 0,94 | 0,95 | 0,98 | 1,00 | 0,98 | 0,92 | 0,98 | 0,97 | 0,98 |
| | | 4,57 | 0,78 | 0,92 | 0,95 | 0,95 | 0,96 | 1,01 | 0,99 | 0,99 | 1,01 | 1,06 | 0,99 | 1,00 | 1,00 |
| | 5,71 | 0,77 | 0,96 | 0,99 | 1,02 | 1,00 | 0,99 | 1,01 | 1,01 | 1,02 | 1,02 | 1,02 | 1,01 | 1,00 | |
| | 6,86 | 0,72 | 0,98 | 1,00 | 1,00 | 1,01 | 1,01 | 1,03 | 1,03 | 0,99 | 1,01 | 1,00 | 1,03 | 0,99 | |
| | FSwz04Tmin5-2 | -8,00 | 0,64 | 0,64 | 0,65 | 0,65 | 0,64 | 0,65 | 0,67 | 0,66 | 0,66 | 0,69 | 0,67 | 0,67 | 0,68 |
| | | -6,86 | 0,65 | 0,63 | 0,65 | 0,67 | 0,62 | 0,65 | 0,64 | 0,65 | 0,64 | 0,65 | 0,64 | 0,68 | 0,67 |
| | | -5,71 | 0,64 | 0,64 | 0,65 | 0,65 | 0,66 | 0,63 | 0,65 | 0,66 | 0,66 | 0,66 | 0,68 | 0,67 | 0,70 |
| | | -4,57 | 0,64 | 0,64 | 0,66 | 0,65 | 0,65 | 0,64 | 0,66 | 0,68 | 0,66 | 0,68 | 0,69 | 0,67 | 0,74 |
| | | -3,43 | 0,63 | 0,65 | 0,65 | 0,64 | 0,64 | 0,66 | 0,67 | 0,67 | 0,66 | 0,68 | 0,68 | 0,70 | 0,73 |
| | | -2,29 | 0,65 | 0,65 | 0,66 | 0,67 | 0,65 | 0,68 | 0,70 | 0,71 | 0,69 | 0,72 | 0,71 | 0,72 | 0,76 |
| | | -1,14 | 0,63 | 0,65 | 0,67 | 0,67 | 0,68 | 0,68 | 0,72 | 0,72 | 0,75 | 0,74 | 0,76 | 0,76 | 0,77 |
| | | 0,00 | 0,59 | 0,62 | 0,60 | 0,61 | 0,62 | 0,64 | 0,68 | 0,70 | 0,72 | 0,70 | 0,72 | 0,70 | 0,77 |
| 1,14 | | 0,64 | 0,68 | 0,68 | 0,69 | 0,69 | 0,76 | 0,79 | 0,82 | 0,84 | 0,82 | 0,85 | 0,83 | 0,85 | |
| 2,29 | | 0,65 | 0,68 | 0,69 | 0,71 | 0,76 | 0,82 | 0,83 | 0,85 | 0,86 | 0,84 | 0,85 | 0,84 | 0,87 | |
| 3,43 | | 0,64 | 0,70 | 0,73 | 0,70 | 0,87 | 0,87 | 0,86 | 0,89 | 0,88 | 0,88 | 0,89 | 0,88 | 0,89 | |
| 4,57 | | 0,65 | 0,73 | 0,75 | 0,80 | 0,92 | 0,91 | 0,91 | 0,93 | 0,92 | 0,91 | 0,92 | 0,90 | 0,92 | |
| 5,71 | 0,64 | 0,77 | 0,81 | 0,80 | 0,91 | 0,93 | 0,88 | 0,91 | 0,92 | 0,90 | 0,89 | 0,92 | 0,90 | | |
| 6,86 | 0,66 | 0,88 | 0,90 | 0,98 | 0,99 | 0,95 | 0,94 | 0,93 | 0,95 | 0,95 | 0,99 | 0,91 | 0,96 | | |

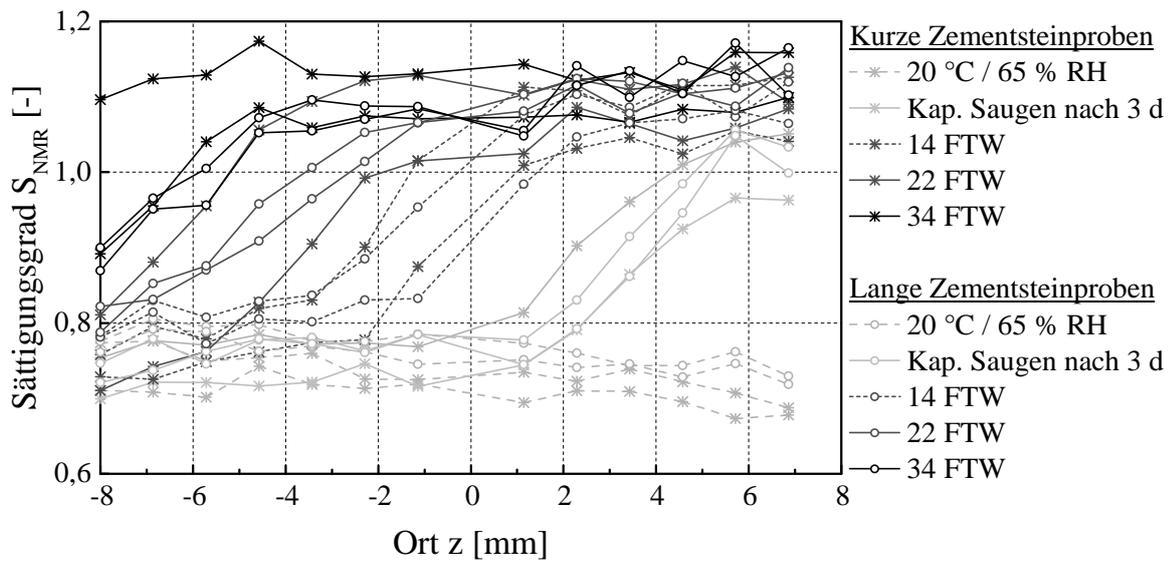


Abbildung 7.6: Profile des Sättigungsgrads während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{min} = -10$ °C für untersuchte Einzelproben (Zementstein mit $w/z = 0,40$) und einer Probenlänge von 10 cm und 2 cm

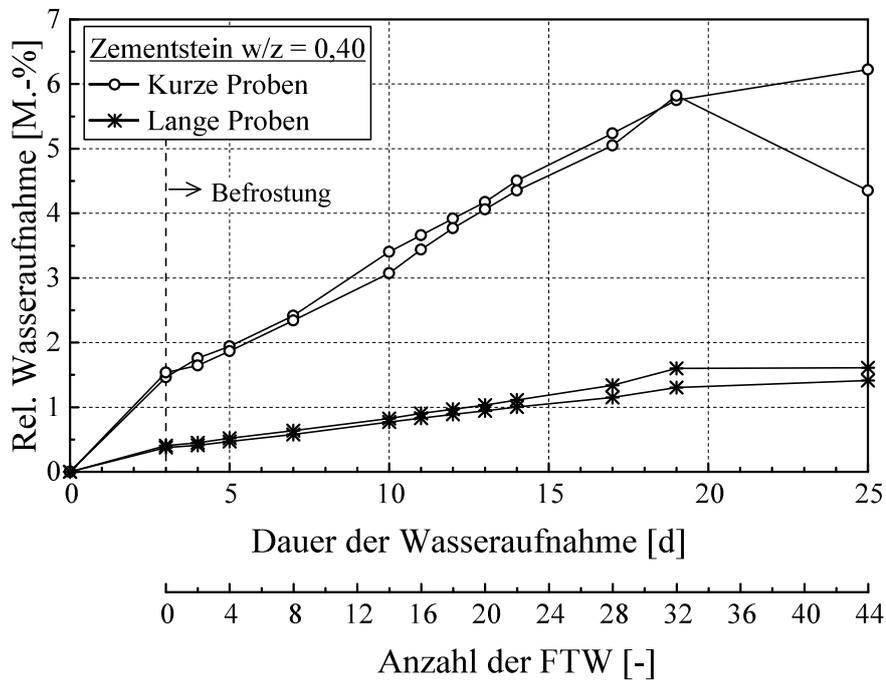


Abbildung 7.7: Zeitabhängige relative Wasseraufnahme während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{min} = -10$ °C für Zementstein mit $w/z = 0,40$ und einer Probenlänge von 10 cm und 2 cm

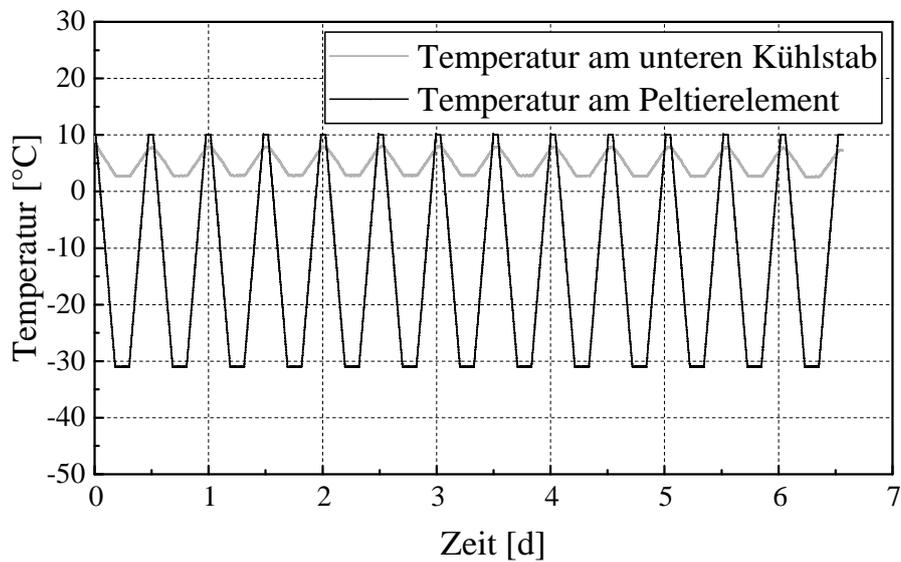


Abbildung 7.8: Temperaturverlauf für den in situ Versuch mit der Minimaltemperatur von ca. -15 °C an der Prüffläche

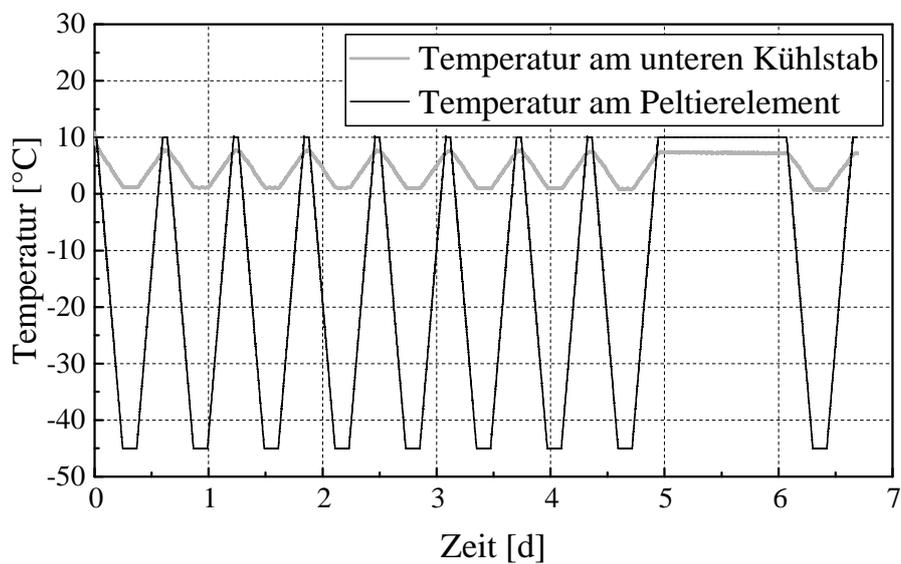


Abbildung 7.9: Temperaturverlauf für den in situ Versuch mit der Minimaltemperatur von ca. -26 °C an der Prüffläche

Tabelle 7.7: Funktionsgleichung mit den Parameterwerten zur Beschreibung der normierten Signalintensitätsverteilung in Abhängigkeit der Temperatur für ungeschädigten Zementstein

| | | | |
|-----------------------|--|----------|----------------|
| Gleichung | $y = A2 + (A1 - A2)/(1 + \exp((x - x0)/dx))$ | | |
| Qui-Quadrat reduziert | 2,75963E-4 | | |
| Kor. R-Quadrat | 0,96202 | | |
| | | Wert | Standardfehler |
| | A1 | 0,60219 | 0,00288 |
| | A2 | 0,81853 | 0,00157 |
| | x0 | -6,25996 | 0,09569 |
| | dx | 1,98622 | 0,09139 |

Tabelle 7.8: Funktionsgleichung mit den Parameterwerten zur Beschreibung der normierten Signalintensitätsverteilung in Abhängigkeit der Temperatur für geschädigten Zementstein

| | | | |
|-----------------------|--|----------|----------------|
| Gleichung | $y = A2 + (A1 - A2)/(1 + \exp((x - x0)/dx))$ | | |
| Qui-Quadrat reduziert | 3,63723E-4 | | |
| Kor. R-Quadrat | 0,97975 | | |
| | | Wert | Standardfehler |
| | A1 | 0,52736 | 0,0024 |
| | A2 | 0,86261 | 0,00752 |
| | x0 | -1,45199 | 0,15768 |
| | dx | 1,28997 | 0,11158 |

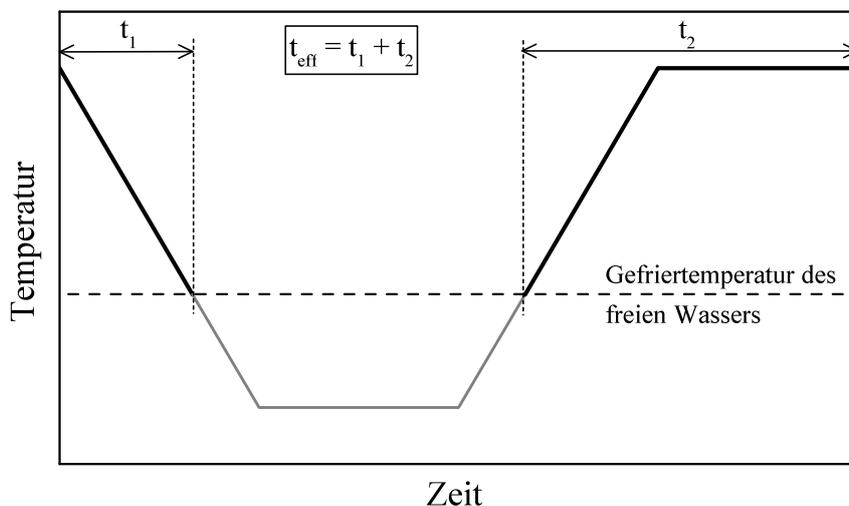


Abbildung 7.10: Schematische Erläuterung der effektiven Dauer der Wasseraufnahme t_{eff} während eines Frost-Tauwechsels

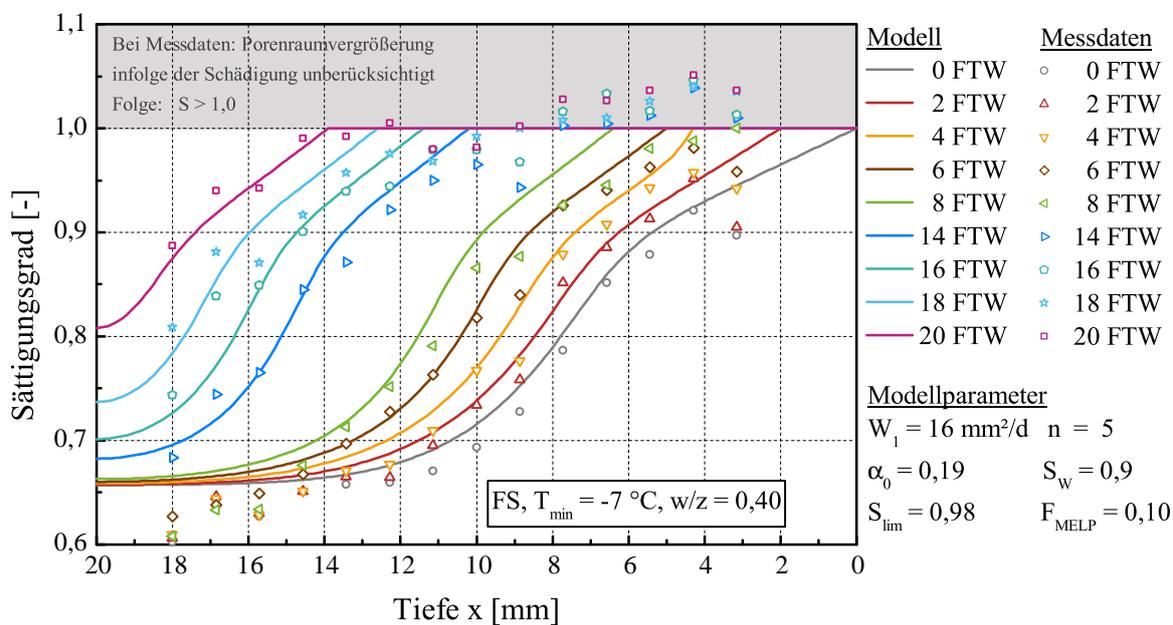


Abbildung 7.11: Vergleich der berechneten und gemessenen Verteilungen des Sättigungsgrads von Zementstein mit $w/z = 0,40$ für die Wasseraufnahme während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\text{min}} = -7 \text{ °C}$

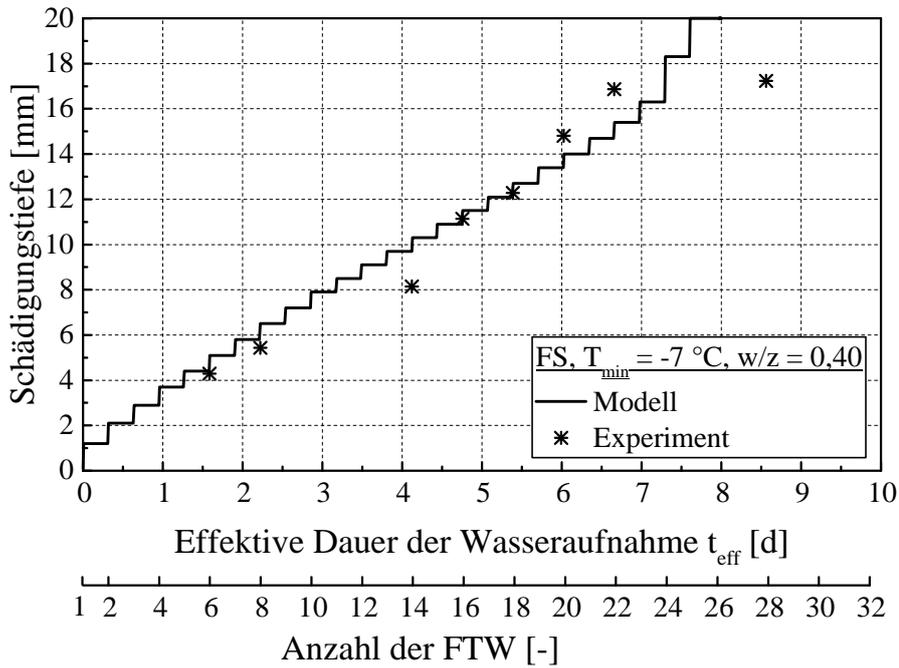


Abbildung 7.12: Vergleich der berechneten und gemessenen Schädigungstiefen in Abhängigkeit der Zeit für Zementstein mit $w/z = 0,40$ während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -7 \text{ °C}$

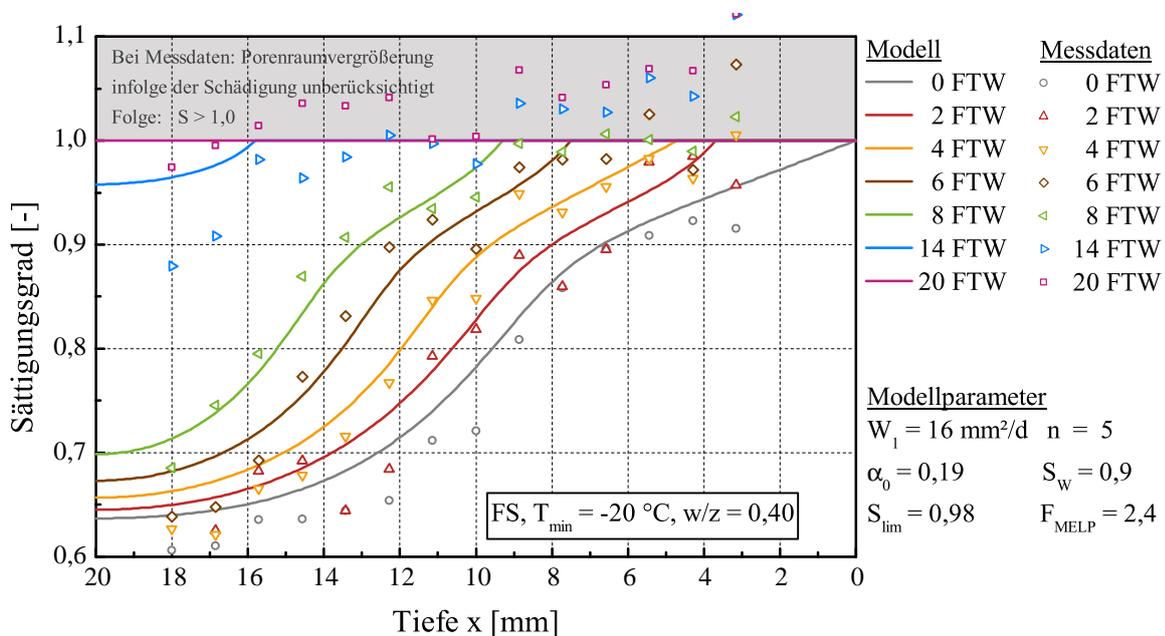


Abbildung 7.13: Vergleich der berechneten und gemessenen Verteilungen des Sättigungsgrads von Zementstein mit $w/z = 0,40$ für die Wasseraufnahme während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -20 \text{ °C}$

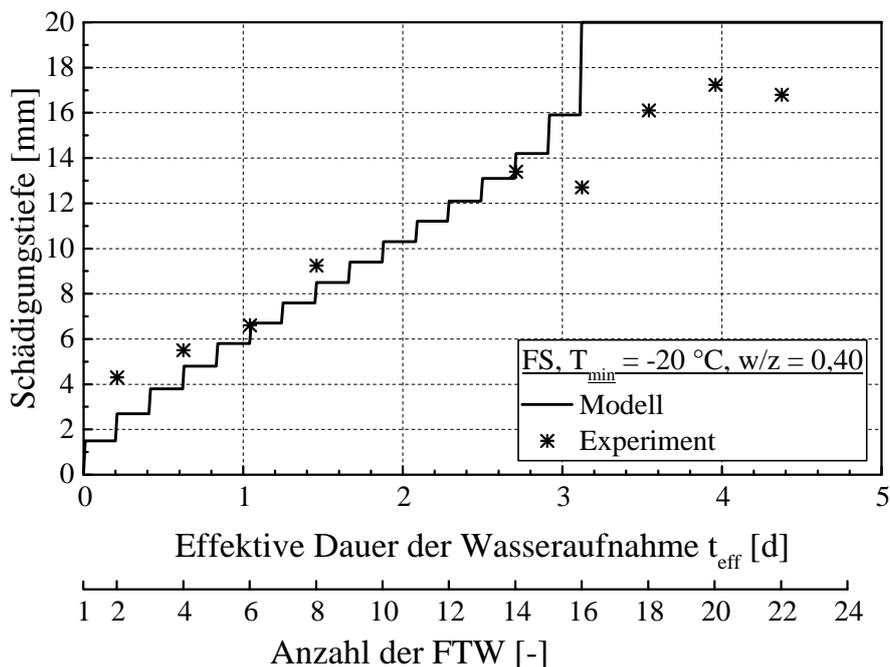


Abbildung 7.14: Vergleich der berechneten und gemessenen Schädigungstiefen in Abhängigkeit der Zeit für Zementstein mit $w/z = 0,40$ während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -20 \text{ °C}$

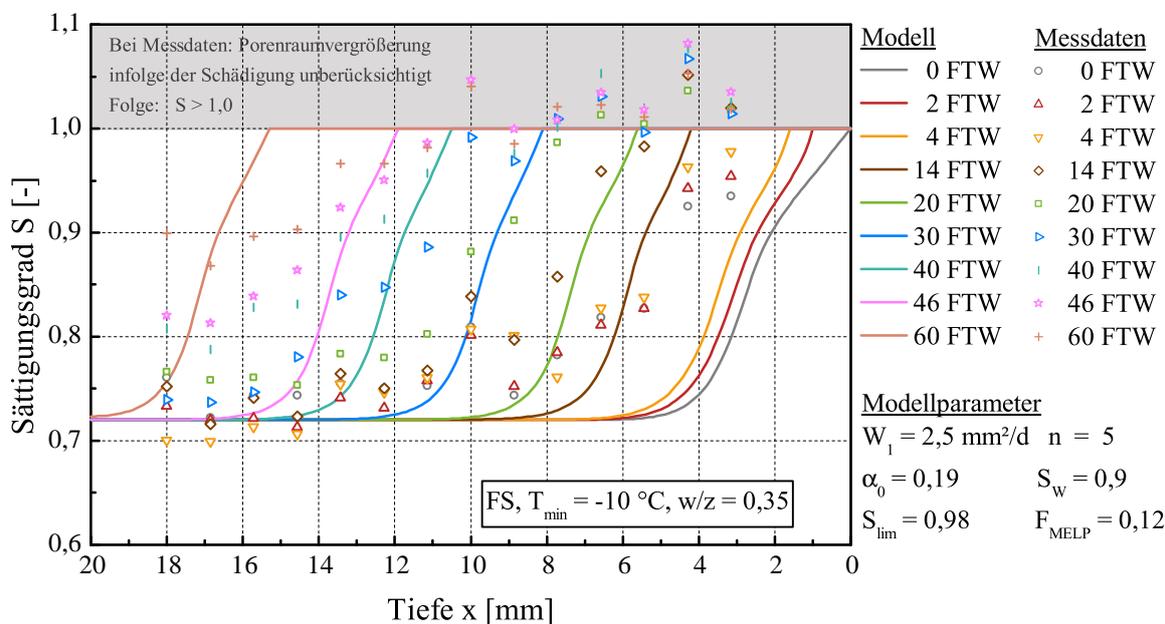


Abbildung 7.15: Vergleich der berechneten und gemessenen Verteilungen des Sättigungsgrads S von Zementstein mit $w/z = 0,35$ für die Wasseraufnahme während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10 \text{ °C}$

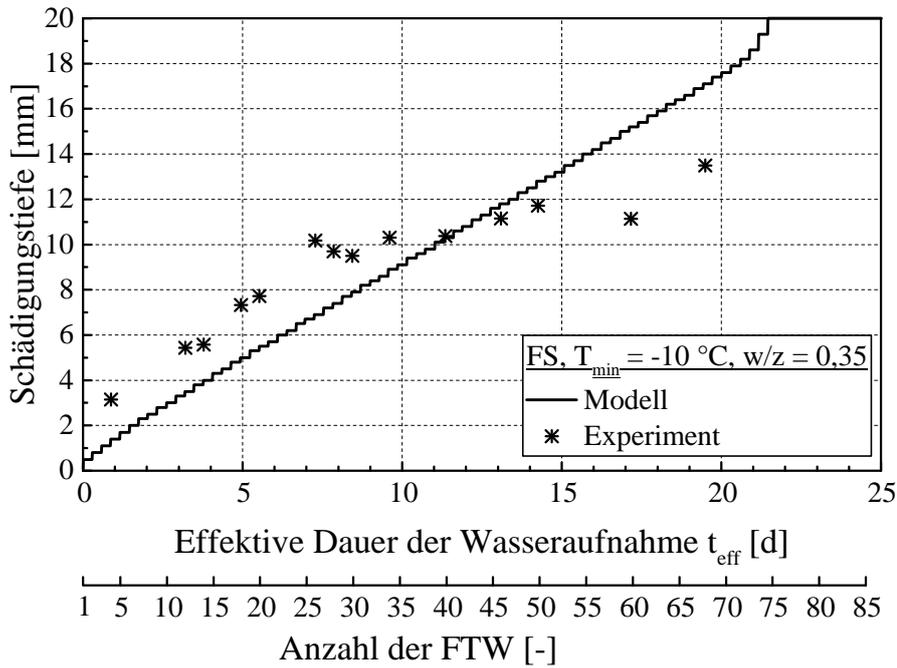


Abbildung 7.16: Vergleich der berechneten und gemessenen Schädigungstiefen in Abhängigkeit der Zeit für Zementstein mit $w/z = 0,35$ während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10 \text{ °C}$

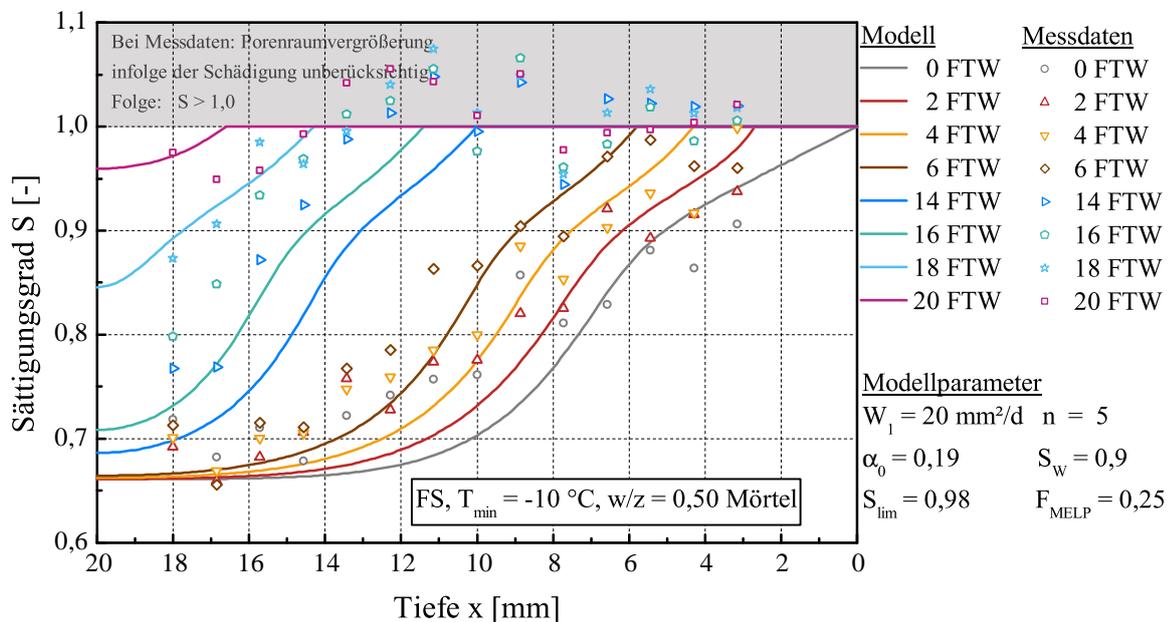


Abbildung 7.17: Vergleich der berechneten und gemessenen Verteilungen des Sättigungsgrads von Mörtel mit $w/z = 0,50$ für die Wasseraufnahme während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\min} = -10 \text{ °C}$

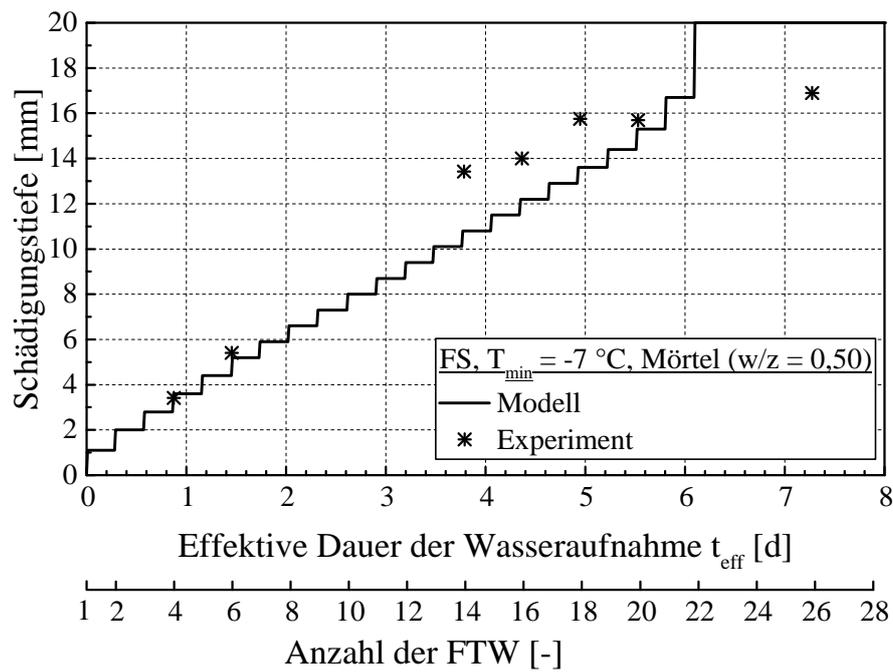


Abbildung 7.18: Vergleich der berechneten und gemessenen Schädigungstiefen in Abhängigkeit der Zeit für Mörtel mit $w/z = 0,50$ während der Frost-Tauwechselbeanspruchung mit $T_{\text{min}} = -10 \text{ °C}$

