

Dr.-Ing. Volkert Feldrappe
Lafarge CTEC GmbH, Mannersdorf

Übersicht

In der Literatur wird der Frostwiderstand hochfester Betone z. T. kontrovers diskutiert. Letztlich konnten die Ursachen für das im Labor, aber auch in der Praxis beobachtete Verhalten nicht abschließend geklärt werden. Im Rahmen der Arbeit [11], über die in diesem Artikel auszugsweise berichtet wird, wurde der Einfluss des Gefüges und des Feuchtegehaltes auf den Frostwiderstand hochfester Betone untersucht. Auch die Reaktionen des Silikastaubs während der Hydratation waren Gegenstand der Untersuchungen.

Generell wiesen silikastaubhaltige hochfeste Betone mit einem äquivalenten Wasserzementwert $(w/z)_{eq} \geq 0,35$ keinen ausreichenden Frostwiderstand auf. Eine Gefügeschädigung trat aber erst ein, wenn eine kritische Sättigung überschritten wurde. Die Porenfüllung, ausgedrückt als relativer Porenfüllungsgrad (RPFG), war bei diesen Betonen im Vergleich zu den ungeschädigten Betonen deutlich größer, wodurch die kritische Sättigung innerhalb weniger Frost-Tau-Wechsel erreicht wurde. Die Ursache für den höheren RPFG ist in der Reaktion des Silikastaubs während der Hydratation begründet. Neben festigkeitsbildenden CSH-Phasen bildeten sich Alkalisilikate, die ab $(w/z)_{eq} \geq 0,35$ wasserreich waren und somit den Frostwiderstand dieser silikastaubhaltigen Betone negativ beeinflussten.

1 Einleitung

Dauerhaftigkeit bedeutet in der Biontechnik, dass Betonbauwerke einen ausreichenden Widerstand gegenüber Umwelteinwirkungen, wie z. B. Frost, aufweisen. Für Beton, der einen Frostangriff ausgesetzt ist, sind die Anforderungen an die Ausgangsstoffe und an die Zusammensetzung in den gültigen Regelwerken EN 206-1 und nationalen Anwendungsdokumenten festgeschrieben. Diese betontechnischen Vorgaben beruhen auf langjährigen

baupraktischen Erfahrungen mit normalfesten Betonen. Mit ihnen kann bei sachgerechter Verarbeitung und Nachbehandlung ein hoher Frostwiderstand des Bauwerks sichergestellt werden. Mit hochfesten Betonen liegen derart umfangreiche Erfahrungen bisher noch nicht vor. Jedoch ist die Porenstruktur hochfester Betone i. d. R. sehr dicht, weshalb bis jetzt davon ausgegangen wurde, dass ein ausreichender Frostwiderstand auch ohne künstlich eingeführtes Luftporensystem gegeben ist. In jüngeren Veröffentlichungen zu Labor- und Auslagerungsversuchen wird allerdings der Frostwiderstand hochfester Betone widersprüchlich bewertet. Die Ursachen für das beobachtete Materialverhalten konnten nicht abschließend geklärt werden.

2 Erkenntnisstand

Das Verhalten zementgebundener Baustoffe bei Temperaturen unter 0 °C wurde von zahlreichen Wissenschaftlern grundsätzlich untersucht. Aus ihren Beobachtungen haben sie Modelle erarbeitet, mit denen versucht wird, eine Schädigung infolge eines Frostangriffs zu beschreiben.

Das Betongefüge wird geschädigt, wenn die infolge eines Frostangriffs entstehenden Spannungen die Betonzugfestigkeit überschreiten. Spannungen entstehen z. B. durch den Eisdruck, der aus der ca. 9%igen Volumenvergrößerung beim Phasenübergang von Wasser zu Eis resultiert. Der hydraulische Druck führt ebenfalls zu Spannungen [1]. Ursache ist noch ungefrorenes Porenwasser, das vor der Eisfront hergedrückt wird. Porenwasser wird bei einem Frostangriff auf Grund thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten von den Gelporen zum Eis in den Kapillarporen transportiert [2, 3]. Dadurch kann bei wiederholten Frost-Tau-Wechseln der Feuchtegehalt deutlich den Wert übersteigen, der maximal durch kapillares Saugen erreichbar ist [3]. Das Verhältnis zwischen Gesamtporenraum und

Feuchtegehalt wird als Porenfüllungsgrad oder Sättigung bezeichnet. Erreicht der Beton eine „kritische Sättigung“, so wird das Gefüge innerhalb weniger Frost-Tau-Wechsel stark geschädigt [4].

Die Kapillarporosität hochfester Betone ist auf Grund der geringen Wasserzementwerte und der Verwendung puzzolischer Zusatzstoffe wie Silikastaub i. d. R. sehr gering. Ferner ist neben dem Gefüge auch die Kontaktzone zwischen Zementsteinmatrix und Gesteinskörnung deutlich verdichtet [5]. Trotz dieses für den Frostwiderstand positiven Betongefüges finden sich in der Literatur widersprüchliche Aussagen zum Frostwiderstand [6, 7, 8]. Dies trifft insbesondere für den Bereich äquivalenter Wasserzementwerte $([w/z]_{eq})$ zwischen 0,35 und 0,25 zu. Jüngere Veröffentlichungen auch zu Untersuchungen an ausgelagerten Probekörpern belegten diese Aussagen [9, 10, 11].

3 Ausgangsstoffe, Betonzusammensetzung und Lagerung

Für die Untersuchungen wurden ein handelsüblicher CEM I 42,5 R, eine Silikastaub-suspension mit einem Feststoffanteil von ca. 50 M.-%, eine Gesteinskörnung aus Kies und Sand mit einer Kornzusammensetzung im Bereich der Sieblinie A/B 16 nach DIN 1045-2 sowie ein Fließmittel auf Basis von Naphthalinsulfonat verwendet. Die Zusammensetzung der untersuchten Betone enthält Tabelle 1.

Die Nachbehandlung der Betone erfolgte entsprechend dem nationalen Anhang von DIN EN 12390-2: 1 d in der Form, 6 d unter Wasser bei 20 °C und 21 d im Klimaraum bei 20 °C und 65 % rel. Feuchte. Zusätzlich wurden die Probekörper für den Frostversuch an solchen Stellen im Klimaraum gelagert, an denen eine Verdunstung über einer freien Wasseroberfläche von $(45 \pm 15) \text{ g/m}^2 \text{ h}$ gewährleistet war.

Tabelle 1: Betonzusammensetzung und Frischbetonkennwerte

Beton	(w/z) _{eq}	z kg/m ³	s kg/m ³	w kg/m ³	ρ _f kg/dm ³	LP Vol.-%	d ₁₀ mm	f _{cm,28} N/mm ²
oS45	0,45	500	0	225	2,34	1,1	530	65
mS45		463	37		2,30	1,8	450	66
oS40	0,40	500	0	200	2,36	2,3	430	65
mS40		463	37		2,33	2,4	410	81
oS35	0,35	500	0	175	2,35	2,8	430	81
mS35		463	37		2,36	2,2	420	90
oS30	0,30	500	0	150	2,43	2,3	430	96
mS30		463	37		2,39	1,8	400	106
oS25	0,25	500	0	125	2,43	2,2	1,60*)	93
mS25		463	37		2,43	2,6	1,37*)	117

*) Verdichtungsmaß

4 Prüfverfahren

Der Frostangriff wurde mit dem CIF-Test [12] simuliert. Bei diesem Verfahren wird eine Gefügeschädigung als Folge des Frostangriffs mittels relativem dynamischen E-Modul (RDM) erfasst. Der RDM wird aus der Ultraschalllaufzeit berechnet und als Relativwert bezogen auf den Ausgangswert angegeben. Das Betongefüge gilt als geschädigt, wenn der RDM auf mehr als 80 % abgefallen ist [11].

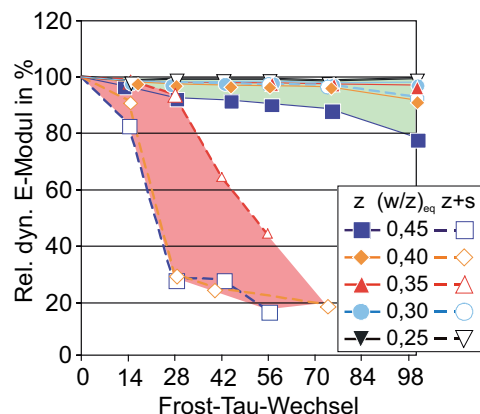
Die Porensättigung wurde mit dem relativen Porenfüllungsgrad (RDPF) beschrieben. Er stellt das Verhältnis zwischen gefrierbarem Wassergehalt und Gesamtporosität dar. Der gefrierbare Wassergehalt berücksichtigt physikalisch gebundenes Wasser im Alter von 28 Tagen sowie Wasser, das die Probekörper kapillar und während der Frost-Tau-Wechsel aufnehmen. Bei der Bestimmung des physikalisch gebundenen Wassers durch Trocknung bei 105 °C wird auch ein Teil des Gelporenwassers mit erfasst. Dieses ist zwar bei Temperaturen bis -20 °C nicht gefrierbar, jedoch ist die Berücksichtigung gerechtfertigt, da es während eines Frostangriffs mobilisiert wird und für die Eisbildung in den Kapillarporen zur Verfüllung steht [2, 3]. Die Gesamtporosität wurde als Wasseraufnahme unter Druck bei 15 MPa bestimmt.

Die Reaktionsprodukte des Silikastaubs wurden durch ihr C/S-Verhältnis, dem Mol-

verhältnis von Calcium- zu Siliziumoxid, charakterisiert [11]. Hierfür wurden die Umsätze an Ca(OH)₂ und Silikastaub im Alter von 28 Tagen ermittelt. Der Ca(OH)₂-Gehalt ergab sich aus der Auswertung der Ergebnisse der simultanen Thermoanalyse (STA) im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 °C. Der Silikastaubgehalt wurde mittels ²⁹Si-Nuklearmagnetischer Resonanzspektroskopie (NMR) abgeschätzt. Da die Resonanzfrequenz der Si-Atome u. a. stark von ihrer Bindung im Kristallgitter abhängt, können das C₃S, C₂S und der Silikastaub sowie deren Reaktionsprodukte mit der NMR differenziert bestimmt werden.

Der Wasserhaushalt silikastaubhaltiger Leime wurde an konserviert gelagerten Proben untersucht. Nach dem Abstoppen der

Abb. 1: Änderung des RDMs der untersuchten hochfesten Betonen im CIF-Test [11]



Hydratation wurde das chemisch gebundene Wasser durch Glühen bei 1.000 °C ermittelt. Der physikalisch gebundene Anteil ergab sich aus der Differenz zum Anmachwasser.

5 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Frostwiderstand

Die Abwitterung von der Prüfoberfläche war bei allen hochfesten Betonen selbst nach 100 Frost-Tau-Wechseln sehr gering [8, 11]. Alle Betone mit (w/z)_{eq} < 0,45 nahmen nur wenig Wasser kapillar auf. Erwartungsgemäß fiel die kapillare Wasseraufnahme mit sinkendem (w/z)_{eq}, wobei silikastaubhaltige Betone im Allgemeinen weniger Wasser aufsaugten als vergleichbare Betone ohne Silikastaub. Dieser Unterschied fiel mit sinkendem (w/z)_{eq} geringer aus [11].

Im Gegensatz zur Abwitterung traten jedoch deutliche Unterschiede bei der Änderung des RDMs, mit dem eine innere Gefügeschädigung infolge des Frostangriffs festgestellt wurde, zwischen den hochfesten Betonen ohne und mit Silikastaub auf (Abb. 1). Sämtliche Betone ohne Silikastaub und die silikastaubhaltigen Betone mit (w/z)_{eq} < 0,35 wiesen keine bzw. nur geringe Änderungen des RDMs selbst nach 100 Frost-Tau-Wechseln auf. Dagegen fiel der RDM bei silikastaubhaltigen Betonen mit (w/z)_{eq} ≥ 0,35 z. T. schon nach wenigen Frost-Tau-Wechseln deutlich auf Werte < 80 % ab. Das Gefüge der Betone war spätestens nach 56 Frost-Tau-Wechseln zerstört (Abb. 2).

Abb. 2: Beton mS45 nach 56 Frost-Tau-Wechseln
Foto: © VDZ, Düsseldorf



Einfluss des Porenfüllungsgrades auf den Frostwiderstand

Gefügekenngrößen wie z. B. die Porosität haben generell einen entscheidenden Einfluss auf den Frostwiderstand eines Betons. Jedoch ließen sich mit ihnen die beobachteten Unterschiede im Frostwiderstand nicht erklären [8, 11]. Auch Untersuchungen zum Feuchtehaushalt führten nicht zum Ziel. Anders verhielt es sich mit dem RPFPG. Ein Abfall des RDMs auf 80 % seines Ausgangswertes trat ein, wenn der RPFPG der Betone einen Wert von ca. 90 % erreichte (Abb. 3). Das heißt, das Gefüge der Betone wurde geschädigt, wenn die Poren des Betons zu ca. 90 % mit Porenflüssigkeit gefüllt waren. Dies galt unabhängig davon, mit welchem $(w/z)_{eq}$ der Beton hergestellt wurde und ob der Beton Silikastaub enthielt. Somit war ein Überschreiten der von Fagerlund definierten kritischen Sättigung [4] für die Gefügeschäden an den silikastaubhaltigen Betonen mit $(w/z)_{eq} \geq 0,35$ verantwortlich. Aus Abb. 3 geht allerdings auch hervor, dass eine kritische Sättigung bei ausreichend langer Prüfdauer theoretisch immer erreichbar ist. Sie ist somit kein Nachweis des Frostwiderstands.

Da die Schädigung der silikastaubhaltigen hochfesten Betone mit $(w/z)_{eq} \geq 0,35$ innerhalb weniger Frost-Tau-Wechsel erfolgte, musste ihr Gefüge zu Beginn der Frostbeanspruchung schon stärker gesättigt sein als das der ungeschädigten Betone. Dies veranschaulicht Abb. 4. Der höhere RPFPG beruhte auf einem höheren Gehalt an physikalisch gebundenem, gefrierbarem Wasser im Alter von 28 Tagen [11]. Generell enthielten silikastaubhaltige Betone mehr physikalisch gebundenes Wasser als vergleichbare Betone ohne Silikastaub. Jedoch war die Differenz zwischen vergleichbaren Betonen mit und ohne Silikastaub ab einem $(w/z)_{eq} \geq 0,35$ deutlich größer.

Einfluss der Reaktion des Silikastaubs auf den Gehalt an gefrierbarem Wasser

Die Ursache für den höheren physikalisch gebundenen und damit gefrierbaren Wasseranteil der silikastaubhaltigen Betone lag in der Reaktion des Silikastaubs während der Hydratation. Silikastaub ist ein puzzo-

lanischer Zusatzstoff, der mit dem aus der Zementhydratation gebildeten $Ca(OH)_2$ zu festigkeitsbildenden CSH-Phasen reagiert. Diese neuen Phasen sind aber nur stabil, wenn deren Molverhältnis von Calcium- zu Siliziumoxid (C/S) $> 0,9$ ist [13].

Der Gehalt an $Ca(OH)_2$ wurde in Leimen ohne und mit Silikastaub im Alter von 28 d mithilfe der STA ermittelt. Der Verbrauch an $Ca(OH)_2$ infolge der puzzolanischen Reaktion ergab sich als Differenz zwischen den Werten vergleichbarer Leime (gleicher $[w/z]_{eq}$) ohne und mit Silikastaub. Mit steigendem $(w/z)_{eq}$ nahm der $Ca(OH)_2$ -Verbrauch leicht zu (Tabelle 2, Spalte 2).

Der Anteil unreaktierten Silikastaubs wurde an silikastaubhaltigen Leimen mittels NMR bestimmt. Der Silikastaubumsatz entsprach der Differenz zwischen den Anteilen unreaktierten Silikastaubs direkt nach der Herstellung und im Alter von 28 Tagen. Er betrug bei einem $(w/z)_{eq} = 0,25$ rd. 4,6 g/100 g

Feststoff und stieg auf rd. 5,4 g/100 g Feststoff bei $(w/z)_{eq} = 0,45$ an (Tabelle 2, Spalte 3). Verglichen mit der Silikastaubeinwaage von 7,4 g/100 g Feststoff verblieb ein erheblicher Anteil des Silikastaubs trotz seiner sehr hohen puzzolanischen Reaktivität unreaktiert.

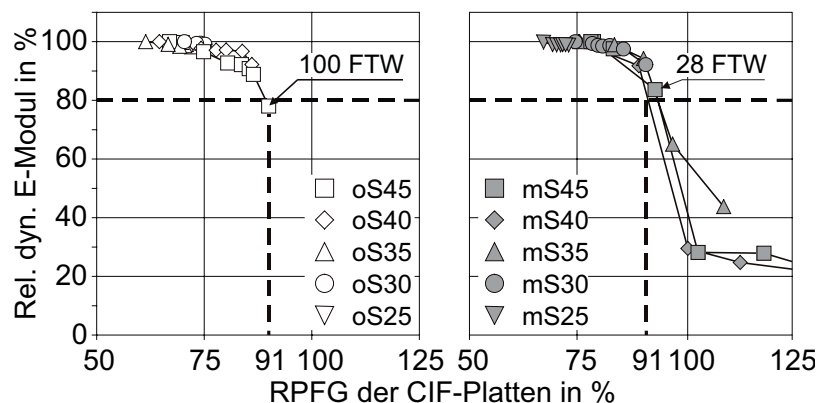
Die näherungsweise berechneten C/S-Verhältnisse der Reaktionsprodukte des Silikastaubs lagen mit Werten von ca. 0,5 bis 0,6 deutlich unterhalb der Stabilitätsgrenze von CSH-Phasen (Tabelle 2, Spalte 4). Deshalb ist anzunehmen, dass sich sowohl stabile CSH-Phasen mit C/S-Verhältnissen $\geq ca. 0,9$ als auch Alkalisilikate bildeten.

Der Anteil an Alkalisilikat wurde unter der Annahme eines stabilen C/S-Verhältnisses von ca. 0,9 für die silikastaubhaltigen Leime der verschiedenen $(w/z)_{eq}$ abgeschätzt (Tabelle 2, Spalte 5). Alkalisilikate binden in Abhängigkeit des zur Verfügung stehenden Feuchtigkeitsangebots mehr oder weniger

Tabelle 2: Reaktionsverhalten des Silikastaubs

$(w/z)_{eq}$	$Ca(OH)_2$ Verbrauch g/100 g Feststoff	Silikastaubumsatz g/100 g Feststoff	C/S-Verhältnis –	Alkalisilikat bei C/S = 0,9 g/100 g Feststoff	phys. geb. Wasser	freies Wasser Alkalisilikat
1	2	3	4	5	6	7
0,25	2,9	4,6	0,5	1,9	9	4
0,35	3,1	4,3	0,6	1,4	16	12
0,45	3,3	5,4	0,5	2,4	23	10

Abb. 3: RDM in Abhängigkeit des RPFPG: links Beton ohne; rechts mit 8 M.-% Silikastaub
Alle Grafiken: Volkert Feldrappe



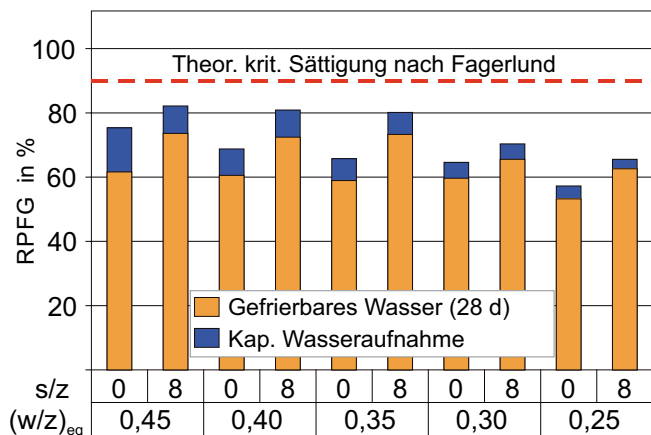


Abb. 4: RPFG der Betone vor der Frostprüfung und vor der Frostbeanspruchung

viel Wasser an sich. Das Angebot an physikalisch gebundenem Wasser stieg mit steigendem $(w/z)_{eq}$ bei den silikastaubhaltigen Zusammensetzungen deutlich an (Tabelle 2, Spalte 6). Als Ergebnis betrug das Verhältnis von Wasser zu Alkalisilikat für die silikastaubhaltigen Zusammensetzungen mit $(w/z)_{eq} \geq 0,35$ ca. 10. Dagegen lag es bei der Zusammensetzung mit $(w/z)_{eq} = 0,25$ bei ca. 4 (Tabelle 2, Spalte 7). Prinzipiell ist der Wasseranteil gefrierbar, der an den Alkalisilikaten gebunden ist [14]. Daher stellt die Bildung wasserreicher Alkalisilikate die Ursache für die Schädigung des Gefüges der silikastaubhaltigen Betone mit $(w/z)_{eq} \geq 0,35$ infolge des Frostangriffs dar.

6 Zusammenfassung

Der Frostangriff auf hochfeste Betone wurde mit dem CIF-Verfahren simuliert. Bei dieser Prüfung charakterisiert eine Änderung des RDMs auf 80 % des Ausgangswertes den Beginn einer inneren Gefügeschädigung. Hochfeste silikastaubhaltige Betone mit $(w/z)_{eq} < 0,35$ und alle Betone ohne Silikastaub wiesen einen hohen Frostwiderstand auf. Dagegen wurde das Gefüge der silikastaubhaltigen Betone mit $(w/z)_{eq} \geq 0,35$ schon nach wenigen Frost-Tau-Wechseln geschädigt. Bei Eintritt der Gefügeschädigung betrug der RPFG in jedem Fall rd. 90 %. Das bedeutet, dass eine Überschreitung der von Fagerlund definierten kritischen Sättigung die Schädigung auslöste.

Silikastaubhaltige Betone wiesen zu Beginn des Frostangriffs einen höheren RPFG auf als Betone ohne Silikastaub. Dies konnte auf einen höheren Gehalt an physikalisch gebundenem Wasser zu Beginn des Frostangriffs zurückgeführt werden. Die Ursache hierfür war die Bildung wasserreicher Alkalisilikate.

Die Reaktionsprodukte des Silikastaubs wiesen C/S-Verhältnisse unterhalb der thermodynamischen Stabilitätsgrenze von CSH-Phasen auf. Deshalb bildeten sich Alkalisilikate (Reaktion zwischen Alkalien der Porenlösung und Silikastaub) neben stabilen CSH-Phasen (puzzolanische Reaktion). Alkalisilikate sind hygroskopisch. Deshalb banden sie mit zunehmendem $(w/z)_{eq}$ auf Grund des größeren Wasserangebots mehr Wasser physikalisch an sich. Dieser gebundene Wasseranteil ist potenziell gefrierbar und beeinflusste den Frostwiderstand dieser silikastaubhaltigen Betone maßgeblich.

7 Literatur

- [1] Powers, T. C.: A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete. *ACI Journal* Vol. 41/1945, S. 245–272.
- [2] Litvan, G. G.: Phase Transitions of Adsorbates: IV: Mechanism of Frost Action in Hardened Cement Paste. *Journal of the American Ceramic Society* 55 (1972), Nr. 1, S. 38–42.

- [3] Setzer, M. J.: Frostschaden – Grundlagen und Prüfung. *Beton und Stahlbetonbau*, Vol. 97, 7 2002, S. 350–359.
- [4] Fagerlund, G.: Internal frost attack – state of the art. In: *Frost resistance of concrete*, M. J. Setzer and R. Auberg (Hrsg.), E&FN Spon, 1997, S. 321–338.
- [5] Malhotra, V. M.: *Condensed Silica Fume in Concrete*. CRC Press, 1987.
- [6] Pigeon, M.; Pleau, R. (Hrsg.): *Durability of concrete in cold climates*. E&FN Spon, London, 1995.
- [7] Setzer, M. J.; Auberg, R.; Keck, H.-J.: *Frost Resistance of Concrete*. Proceedings of the International RILEM Workshop Essen/Germany 2002, RILEM Publications Sarl, Cachan, 2002.
- [8] Feldrappe, V.; Müller, Ch.: Influence of silica fume on freeze-thaw resistance of high strength concrete. *Proceedings of international conference on durability of high performance concrete and final workshop of CONlife*. Freiburg: Aedificatio, 2004, S. 255–265.
- [9] Utgenannt, P.: The influence of ageing on the salt-frost resistance of concrete. *Dissertation*. Lund: Institute of Technology, 2004.
- [10] Palecki, S.; Setzer, M. J.: Description of the damage process of HPC due to frost attack. In: *Proceedings of international conference on durability of high-performance concrete and final workshop of CONlife*. Freiburg: Aedificatio Verlag, 2004, S. 231–244.
- [11] Feldrappe, V.: Zum Frostwiderstand gefügedichter Betone mit geringen Wasserzementwerten. *Dissertation*, TU Braunschweig: IBMB, 2006, <http://www.digibib.tu-bs.de/?docid=00014507>
- [12] Setzer, M. J.; Auberg, R.: Capillary Suction – Internal damage and Freeze thaw Test. *Concrete Precasting Plant and Technology* 64, 4/1998, S. 94–105.
- [13] Wei, X.; Glasser, F. P.: The role of microsilica in the alkali-aggregate reaction. *Advances in Cement Research* 2 (1989), Nr. 8, S. 159–169.
- [14] Scherer, G. W.: Freezing Gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 155 (1993), Nr. 1, S. 1–25.