

Zur Kinetik festigkeitsmindernder Reaktionen in Normalbetonen bei hohen Temperaturen

Von der Fakultät für Bauwesen
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr. - Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl. -Ing. ULRICH SCHNEIDER
aus Köslin

Eingereicht am:	24. 5. 1973
Mündliche Prüfung am:	18. 12. 1973
Berichterstatter:	o. Prof. Dr. -Ing. K. Kordina
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. -Ing. habil. N. V. Waubke
	o. Prof. Dr. techn. R. Doležal

1973

Herrn

unseren besten

Herrn

Professor Kordina

freundlichst überreicht

Ulrich Schmidt

Braunschweig, den 29. 3. 74

Eingereicht am 24. 5. 1973

Mündliche Prüfung am 18. 12. 1973

Berichtersteller: o. Prof. Dr.-Ing. K. Kordina

Mitberichtersteller: Prof. Dr.-Ing. habil. T. G. K. Schmidt

o. Prof. Dr. techn. R. D. G. Schmidt

21-0375/001

Zur Kinetik festigkeitsmindernder Reaktionen in Normalbetonen bei hohen Temperaturen

Von der Fakultät für Bauwesen
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr. - Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl. -Ing. ULRICH SCHNEIDER
aus Köstlin

Eingereicht am:	24. 5. 1973
Mündliche Prüfung am:	18. 12. 1973
Berichterstatter:	o. Prof. Dr. -Ing. K. Kordina
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. -Ing. habil. N. V. Waubke o. Prof. Dr. techn. R. Doležal

1973

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
1.1. Stand der Erkenntnisse	1
1.2. Problemstellung	8
2. <u>Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Normalbeton mit Hilfe der Reaktionskinetik</u>	12
2.1. Aufstellung der reaktionskinetischen Gleichungen	12
2.2. Lösung der reaktionskinetischen Gleichungen	17
2.3. Qualitative Auswertung der reaktionskinetischen Gleichungen	21
2.4. Diskussion des Reaktionsablaufes	24
2.5. Festigkeitsänderungen bei Aufheiz- und Abkühlvorgängen	27
2.6. Folgerungen	29
3. <u>Mechanische Untersuchungen</u>	30
3.1. Beschreibung des Versuchsaufbaues	30
3.2. Beschreibung der Probekörper und des Mischungsaufbaues	32
3.3. Versuchsergebnisse	37
3.4. Bedeutung der Versuchsergebnisse	43
4. <u>Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter</u>	45
4.1. Bedeutung der Aktivierungsenergie	45
4.2. Bestimmung der Aktivierungsenergie	49
4.3. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit	55
5. <u>Mineralogische Untersuchungen</u>	60
5.1. Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse ..	60
5.2. Untersuchungen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse	68
5.3. Untersuchungen mit Hilfe der Thermogravimetrie	77
6. <u>Folgerungen aus den theoretischen und experimentellen Untersuchungen</u>	85
6.1. Schlußfolgerungen	85
6.2. Betrachtung der Ergebnisse	90
6.3. Bedeutung für die Praxis	92
7. <u>Ausblick</u>	97

Literaturverzeichnis

- [1] Möller, R. und Löhmann, W.: Über die Widerstandsfähigkeit auf Druck beanspruchter Baukonstruktionsteile bei erhöhter Temperatur. Berlin, (1888).
- [2] Woolson, I.H.: Brandversuche (Druckfestigkeit und Elast.-Modul von Beton). Proceedings ASTM, Vol. 5, S. 335 ff, (1905).
- [3] Woolson, I.H.: Wärmeleitfähigkeit von Beton. Proceedings ASTM, Vol. 7, S. 406 ff, (1907).
- [4] Gary, M.: Bericht über Brandversuche (Überdeckung, Probengröße). Zeitschrift Armierter Beton, S. 172 ff, (1911).
- [5] Day, F., Sosmann, K. und Hostetter, L.: Gesteine in höherer Temperatur. Neues Jahrbuch der Geol. u. Mineral., Beilage Bd. 40, (1916).
- [6] Hull, F. und Ingberg, S.H.: Fire resistance of concrete columns. Techn. Papers Bureau of Standards, Nr. 27, Washington, (1925).
- [7] Busch, H.: Feuereinwirkung auf nichtbrennbare Baustoffe und Baukonstruktionen. Zementverlag GmbH, Berlin-Charlottenburg 2, (1938).
- [8] Nekrassow, K.D.: Hitzebeständiger Beton. Bauverlag GmbH, Wiesbaden, (1961).
- [9] Petzold, A. und Röhrs, M.: Beton für hohe Temperaturen. VEB-Verlag Bauwesen Gemeinschaftsaufgabe mit dem Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf, (1965).
- [10] Saeman, J.C. und Washa, G.W.: Die Veränderung von Beton und Mörtel durch Temperatureinflüsse. J.ACI 29, 11, S. 385 ff, (1957).
- [11] Philleo, R.: Some physical properties of concrete at high temperatures. J.ACI, No 54-47, S. 857 ff, (1958).
- [12] Zoldners, N.G.: Effect at high temperatures on concrete incorporating different aggregates. Proc. ASTM 60, S. 1087 ff, (1960).

III

- [13] Dougill, J.W.: An investigation into the residual compressive strength of concrete after exposure to high temperature. M. Sc.-Thesis, Universität London, (1960).
- [14] Harada, T.: Fire resistant properties of concrete with varying rock characters of aggregate. (Persönliche Mitteilung an Prof. Kordina, unveröffentlicht),(1971).
- [15] Malhotra, H.L.: The effect of temperature on the compressive strength of concrete. Magazine of Concrete Research 8, 23, S. 84 ff, (1956).
- [16] Abrams, M.S.: Compressive strength of concrete at temperatures to 1600 F. ACI, SP 25-2, (1969).
- [17] Thelandersson, S.: Effect of high temperatures on tensile strength of concrete. Institute of Technology, Lund, (1971).
- [18] Cruz, C.R.: Elastic properties of concrete at high temperatures. J. PCA Research and Development Laboratories, Vol. 8, Nr. 1, S. 37 ff, (1966).
- [19] Marechal, J.C.: Variations in the modulus of elasticity and poisson's ratio with temperature. ACI-Int. Seminar on CHR, Berlin, (1970).
- [20] Furumura, F.: Stress-strain relationship in compression of concrete at high temperatures. Trans. Architect. Inst. Tokyo, Nr. 174, 1, (1970).
- [21] Harmathy, T.Z. und Berndt, J.E.: Hydrated portland cement and lightweight concrete at elevated temperatures. Journal ACI, Title No. 63-4, S. 93 ff, (1966).
- [22] Lehmann, H. und Milsig, G.: Über die Heißdruckfestigkeit von Beton. Tonindustrie-Zeitung 84, 17, S. 414 ff, (1960).
- [23] Kordina, K. und Waubke, H.V.: Die mechanischen Eigenschaften von Schwerbeton bei hohen Temperaturen. Zeitschrift Materialprüfung 14, Nr. 8, S. 239 ff, (1972).

- [24] Weigler, H. und Fischer, R.: Über den Einfluß von Temperaturen über 100°C auf die Druckfestigkeit von Zementmörtel. Schriftenreihe des DAFStb, Heft 164, Verlag W. Ernst u. Sohn, Berlin, (1964).
- [25] Weigler, H. und Fischer, R.: Beton bei Temperaturen von 100 bis 750°C. Beiträge zum Massivbau. Mehmel-Festschrift, Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf, S. 87 ff, (1967).
- [26] Mathieu, H.: Das Verhalten von Beton zwischen 80 und 300°C. Betontechnische Berichte, S. 105 ff, (1962).
- [27] Birkimer, D.L. et al.: The effects of exposure to elevated temperatures on time-dependent strains in concrete. ASME, 1th Int. Conf. on Pressure Vessel Technology, S. 1345 ff, Delft, (1969).
- [28] Campbell-Allen, D. et al.: An investigation on the effect of elevated temperatures on concret for reactor vessels. Nucl. Struc. Engng. 2, S. 382 ff, (1965).
- [29] Sullivan, P.J. und Poucher, M.P.: The influence of temperature on the physical properties of concrete and mortar in the range 20°C to 400°C. Symp. on effects of temperature on concrete, ACI, Detroit, S. 103 ff, (1971).
- [30] Crispino, E.: Studies of technology of concretes under thermal conditions. AGIP Nuclær S.p.A., Milan, (1970).
- [31] Bertero, V.V. und Polivka, M.: Influence of thermal exposures on mechanical characteristic of concrete. ACI-Int. Sem. on Concrete for Nuclear Reactors, Berlin, (1970).
- [32] Cruz, C.R.: Apparatus for measuring creep of concrete at high temperatures. J. PCA, S. 36 ff, (1968).
- [33] Marechal, J.C.: Le fluage du béton en fonction de la température. Rilem Colloquium, (1968).

- [34] Neville, A.M.: Creep of concrete. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1970).
- [35] Nasser, K.W. und Lohtia, R.P.: Mass concrete properties at high temperatures. ACI-Journal, March, (1971).
- [36] Seki, S. und Kawasumi, M.: Creep of concrete at elevated temperatures. ACI-Int. Seminar on Concrete for Nuclear Reactors, Berlin, (1970).
- [37] Kelly, B.T. und Davidson, I.: Irradiation effects on concrete. Proc. of the Conf. on Prestressed Concrete Pressure Vessels, London, Group C, Nr. 16, (1967).
- [38] Geymayer, H.G.: The effect of temperature on creep of concrete - a literature review. Waterways Experiment Station, Miscellaneous Paper C-70-1, Vicksburg, (1970).
- [39] Eibl, J. et al.: Studie zur Erfassung spezieller Beton-eigenschaften in Reaktordruckbehälterbau. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der T.U. Braunschweig, (1971).
- [40] Harmathy, T.Z.: Thermal properties of concrete at elevated temperatures. NRC of Canada, Div. of Building Research, Research Paper No. 426, Ottawa, (1970).
- [41] Dougill, J.W.: Some effects of thermal volume changes on the properties and behaviour of concrete. Proc. Int. Conf. "The Structure of Concrete", London 1965, S. 445 ff, William Clowes and Sons Ltd., London, (1968).
- [42] Marechal, J.C.: Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of concrete as a function of temperature and humidity. ACI-Int. Seminar on CNR, Berlin, (1970).
- [43] Waubke, H.V.: Transportphänomene in Betonporen. Dissertation, T.U. Braunschweig, (1966).
- [44] Meyer-Ottens, C.: Über die Ursachen und Maßnahmen zur Verhinderung von Abplatzungen an Bauteilen aus Normalbeton bei Brandbeanspruchung. Dissertation, T.U. Braunschweig, (1972).

- [45] Grudemo, Å.: The microstructures of cement gel phases. Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, (1965).
- [46] Taylor, H.F.W.: Hydrothermal reactions in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and thermal-steam-curing of cement and cement-silica products. Chemistry of Cement, Proc. 4th Int. Symp., Washington 1960, NBS Monograph 43, (1962).
- [47] Babuschkin, W.I. et al.: Zur Thermodynamik der Reaktionen in den Systemen $\text{Ca(OH)}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\beta\text{-C}_2\text{S-H}_2\text{O}$ und $\text{C}_3\text{S-H}_2\text{O}$ unter normalen und hydrothermalen Bedingungen. Silikat Technik, SITKA, Vol. 10, S. 605 ff, (1959).
- [48] Lehmann, H. und Dutz, H.: Die Ultrarotspektroskopie als Hilfsmittel zur Bestimmung des Mineralbestandes und der Mineralbildung in Roh- und Werkstoffen der Steine- und Erden-Industrie. Tonindustrie-Zeitung 83, S. 219 ff, (1959).
- [49] Newman, K.: The structure and properties of concrete. Proc. Int. Conf. "The Structure of Concrete", S. XIII ff, London, (1965).
- [50] Hansen, T.C.: Theories of multi-phase materials applied to concrete, cement mortar and cement paste. Proc. Int. Conf. "The Structure of Concrete", S. 16 ff, London, (1965).
- [51] Brown, B.C.: Models for concrete stiffness with full and zero contiguity. Proc. Int. Conf. "The Structure of Concrete", S. 3 ff, London, (1965).
- [52] Waubke, N.V.: Über einen physikalischen Gesichtspunkt der Festigkeitsverluste von Portlandzementbetonen bei Temperaturen bis 1000°C . Habilitation, T.U. Braunschweig, (1972).
- [53] Wittmann, F.: Möglichkeiten physikalischer Forschung auf dem Gebiet der Baustoffkunde. Zement-Kalk-Gips 23, 2, S. 62 ff, (1970).
- [54] Schneider, U.: Festigkeits- und Verformungsverhalten des Betons bei hohen Temperaturen. Forschungsbericht I. (unveröffentlicht), Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der T.U. Braunschweig, (1971).

- [55] Kordina, K. und Waubke, H.V.: Druckfestigkeit und Formänderung von Kies-schwerbeton bei Einwirkung von Temperaturen oberhalb 100°C. Zwischenbericht an die DFG (unveröffentlicht), Az.: Ko 204/8, (1969).
- [56] Schneider, U.: Untersuchung eines Ofens für Warankriechversuche an Beton. Diplomarbeit, T.U. Braunschweig, (1971).
- [57] Brdička, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. 8. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1969).
- [58] Smith, R.H. et al.: Crystallographic investigation of CSH (I). Cement and Concrete Research, Vol. 2, S. 559, Pergamon Press, Inc., (1972).
- [59] Pièce, R.: Thermogravimetrische Untersuchung des Ablaufes der Gipsdehydration. Tonindustrie-Zeitung 95, Nr. 1, S. 25 ff, (1971).
- [60] Murat, M. und Comel, C.: Die Kinetik der Gipshydratation - untersucht mittels der Differentialthermoanalyse. Tonindustrie-Zeitung 95, Nr. 1, S. 29 ff, (1971).
- [61] Powers, T.C., Mann, H.M. und Copeland, L.E.: The flow of water in hardened portland-cement-paste. Highway-Research Board, Report 40, (1959).
- [62] Bažant, Z.P.: Constitutive equation for concrete creep and shrinkage based on thermodynamics of multiphase systems. Matériaux et Constructions, Vol. 3, Nr. 13, (1970).
- [63] Polivka, M. und Best, C.H.: Investigation of the problem of creep in concrete by Dorn's method. 39th Annual Meeting of the Highway Research Board, Washington, (1960).
- [64] Powers, T.C.: Properties of fresh concrete. New York, (1968).
- [65] Dorn, J.E.: Some fundamental experiments on high temperature creep and fracture of metals at high temperatures. London, (1956).

VIII

- [66] Hanson, J.A.: Effects of curing and drying environments on splitting and tensile strength of concrete. Zitiert in [62].
- [67] Abrams, M.S. und Orals, D.L.: Concrete drying methods and their effect on fire resistance. Zitiert in [62].
- [68] Splittgerber, H.: Studium der van der Waals Kräfte zwischen makroskopischen Körpern bei Abständen von 100 Å bis 1600 Å. Dissertation, T.U. München, (1971).
- [69] Schäfer, K.: Zwischenmolekulare Kräfte. Dechema - Monographien, "Haftsysteme und Haftfestigkeit", Bd. 51, Nr. 885-894, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., (1964).
- [70] Schneider, U.: Versuche an einer Warmkriechanlage. Zwischenbericht an die DFG (unveröffentlicht), As.: Ko 204/13, (1972).
- [71] Lewicki, B.: Die Beziehungen zwischen der Festigkeit des Betons in Konstruktionen, der Berechnungsfestigkeit und der Kontrollfestigkeit an Probekörpern unter Berücksichtigung der Streuung. Kolloquium Beton der T.U.Dresden und der Deutschen Bauakademie zu Berlin, Dresden, (1968).
- [72] Walz, K.: Anleitung für die Zusammensetzung und Herstellung von Beton mit bestimmten Eigenschaften. Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin, (1958).
- [73] Fatigue of concrete. Bibliography of ACI Committee 215, Detroit, (1959).
- [74] Mordby, G.M.: Fatigue of concrete - a review of research. Proc. ACI, Vol. 55, S. 191 ff, (1959).
- [75] Husak, A.D. und Krokosky, E.M.: Static fatigue of hydrated cement concrete. J. ACI, Title No. 68-28, S. 263 ff, (1971).
- [76] Kaplan, M.F.: Crack propagation and the fracture of concrete. J. ACI, Title No. 58-28, S. 591 ff, (1961).

- [77] Shah, S.P. und Chandra, S.: Fracture of concrete subjected to cyclic and sustained loading. J. ACI, Title No. 67-49, S. 816 ff, (1970).
- [78] Rüsç, H.: Researches toward a general flexural theory for structural concrete. J. ACI, Title No. 57-1, S. 1 ff, (1960).
- [79] Rüsç, H. et al.: Festigkeit und Verformung von unbewehrtem Beton unter konstanter Dauerlast. DAFStb, Heft 198, Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin, (1968).
- [80] Wittmann, F. und Zaitsev, J.: Zur Dauerfestigkeit des Betons unter konstanter Belastung. Der Bauingenieur 46, Heft 3, S. 84 ff, (1971).
- [81] Wittmann, F. und Zaitsev, J.: Versuche zur Bestimmung der Dauerfestigkeit des Zementsteins. Zement-Kalk-Gips, Nr. 3, S. 119 ff, (1971).
- [82] Beres, L.: Fracture of concrete subjected to cyclic and sustained loading. J. ACI, Disc.67-49, S. 304 ff, (1971).
- [83] Glücklich, J.: Static fatigue in concrete. Rheologica Acta, Bd.1, Nr. 4-6, S. 356 ff, (1961).
- [84] Glücklich, J.: The influence of sustained loads on the strength of concrete. R.I.L.E.M. Bull. No. 5, S. 15 ff, (1959).
- [85] Glücklich, J.: Long-term compressive strength of concrete. Group C, Paper 18, Israel Institute of Technology.
- [86] Schneider, U.: Über die Umrechnung von natürlichen Bränden auf die Brandbeanspruchung nach DIN 4102. Zentralblatt für Industriebau, Heft 1, S. 24 ff, (1973).
- [87] Kossel, W., Hund, F., Justi, E., Kratky, O. und Thiessen, P.A.: Das Molekül und der Aufbau der Materie. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, (1949).
- [88] Pauling, L.: Die Natur der chemischen Bindung. 2. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., (1964).

- [89] Ulich, H. und Jost, W.: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. 15. Aufl., Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1963).
- [90] Eucken, A. und Wicke, E.: Grundriß der physikalischen Chemie. 10. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Poritig KG, Leipzig, (1959).
- [91] Vosteen, B.: Die physikalische und chemische Kinetik der thermischen Zersetzung von Kalk. Dissertation, T.U. Braunschweig, (1970).
- [92] Mědlov-Petrosjan, O.P. et al.: Thermodynamik der Silikate. VEB-Verlag für Bauwesen, Berlin, (1965).
- [93] Harmathy, T.Z.: Moisture sorption of building materials. Techn. Paper No. 242, National Research Council of Canada, Ottawa, (1967).
- [94] Manegold, E.: Kapillarsysteme. Bd. 1, Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg, (1955).
- [95] Tiselius, A.: Z. physikal. Chemie (A)
174, 401, (1935)
169, 425, (1934)
168, 248, (1934).
- [96] Barrer, R.M.: Diffusion in and through solids. London, (1941),
Diffusion in elastomers.
Kolloid-Z. 120, 177, (1951).
- [97] Schmidt, O.: Experimentelle Beiträge zur Theorie der Sorption. Z. phys. Chemie (A), 133, 269, (1928).
- [98] Anderson, J.S.: Die Struktur des Gels der Kieselsäure. Dissertation, Universität Göttingen, (1914). (auszugsweise: Zeitschrift für physikalische Chemie 88, S. 191, (1914).)
- [99] Heller, L.: Proc. Third Symp. Chem. Cement. London, S. 237 ff, (1952).
- [100] Lonsdale, K.: International tables for x-ray crystallography, Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham.

- [101] Kantro, D.L.,
Copeland, L.E.
und Anderson, F.R.: An x-ray diffraction investigation of
hydrated Portland-cement-pastes. Proc.
ASTM 60, S. 1020 ff, (1960).
- [102] Šaumann, Z.: Silikaty 3, S. 46 ff, (1959),
zitiert in [9].
- [103] Lawrence, C.D.: Diskussionsbeitrag VII. Konferenz der
Silikatindustrie, Budapest, (1963).
- [104] Taylor, H.F.W.: The chemistry of cements. Vol. 1,
Academic Press, London/New York, (1964).
- [105] Smekatz-Kloss, W.: Über die Möglichkeit der halbquantitativen
Mineralbestimmung mit der DTA ohne Flächen-
integration. Contr. Mineral. and Petrol.
16, S. 274 ff, (1967).
- [106] Taylor, H.F.W.: The chemistry of cements. Vol. 2,
Academic Press, London/New York, (1964).
- [107] Englert, G. und
Wittmann, F.: Water in hardened cement paste.
Matériaux et Constructions 1, No. 6,
S. 535/546, (1968).
- [108] Schultse, D.: Differentialthermoanalyse. 2. Aufl.,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.,
(1972).
- [109] Halstead, P.E. und
Moore, A.E.: J. chem. Soc. 3873, (1957).
Zitiert in [106].
- [110] The role of environment in precise thermal
analysis. Mettler, Thermal Techniques
Series, Technical Bulletin T-106.
- [111] Harmathy, T.Z.: Determining the temperature history of
concrete constructions following fire
exposure. ACI-Journal, Title No. 65-73,
S. 959/964, (1968).
- [112] DIN 1045: Beton- und Stahlbetonbau.
(Bemessung und Ausführung),
Deutscher Normenausschuß, (1972).

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Symbole und Indizes

Abkürzung	Benennung	Dimension
a	Molalität adsorbierter Phasen	mol g^{-1}
c	Geschwindigkeitskonstante	min^{-1}
c_1	Konstante	$\text{mol g}^{-1} \text{bar}^{-1}$
c_2	Konstante	bar^{-1}
c_1^x	Konstante	mol g^{-1}
c_2^x	Konstante	1
D	Durchmesser der Probekörper	cm
E_1	Energie eines Hydrates	kcal mol^{-1}
E_2	Energie des Dampfes	kcal mol^{-1}
F^+	Anzahl der Freiheitsgrade	1
ΔG_{reakt}	freie Reaktionsenthalpie	kcal mol^{-1}
g	relativer Massenanteil	%
ΔH	Enthalpie	kcal mol^{-1}
ΔH_{reakt}	Reaktionsenthalpie	kcal mol^{-1}
K^+	Anzahl der Komponenten	1
K_c	Gleichgewichtskonstante	1
k	theoretische Festigkeit	kp cm^{-2}
\bar{k}	Festigkeit nahe der Ausgangsfestigkeit	kp cm^{-2}
k^*	Festigkeit innerhalb einer Reaktionsstufe	kp cm^{-2}
l_o	Meßlänge	cm
m	Masse	g
n	umgewandelter Calciumoxidanteil	1
P^+	Anzahl der Phasen	1
p	Druck	bar
Q	Aktivierungsenergie	kcal mol^{-1}

XIII

Abkürzung	Benennung	Dimension
R	Gaskonstante	kcal mol ⁻¹ K ⁻¹
T	absolute Temperatur	K
T _A	Temperaturkonstante	K
T _B	Temperaturkonstante	K
ΔT _{krit}	kritische Temperaturerhöhung	K
t	Zeit	min
\bar{t}	Zeit kurz nach Reaktionsbeginn	min
w	Aufheizgeschwindigkeit	K min ⁻¹
x	mittlere Anzahl der Wassermoleküle in der CSH-Phase	1
α	Strukturparameter	1
β	Betonfestigkeit	kp cm ⁻²
β _{Do}	Betondauerfestigkeit	kp cm ⁻²
β _{Ko}	Betonkurzzeitfestigkeit	kp cm ⁻²
γ	Spannungsexponent	1
ε	Verformung von Beton unter Last bei instationärer Temperaturbeanspruchung	°/oo
ε _{e,β}	"spontane" elastische Verformung	°/oo
ε _{p,β}	"spontane" plastische Verformung	°/oo
ε _{k,β}	"instationäre" Warmkriechverformung	°/oo
ε _s	Schwindverformung	°/oo
ε _{th}	thermische Dehnung	°/oo
ε _o	Kriechkonstante	°/oo
η	Substitutionszeichen	1
ν	Beugungswinkel	o
κ	Reaktionsgeschwindigkeit	min ⁻¹
κ _o	Frequenzfaktor	min ⁻¹

XIV

Abkürzung	Benennung	Dimension
λ	Schlankheitsgrad	1
ξ	Substitutionszeichen	1
ω	Zeitkonstante	min ⁻¹

Symbole	Benennung
A	Al ₂ O ₃
C	CaO
F	Fe ₂ O ₃
H	H ₂ O
R I bis R VI	Reaktionsbereiche
R ₁ bis R ₆	Reaktionsbereiche
r ₁ bis r ₆	Reaktionsbereiche
S	SiO ₂
W	Anmachwasser
Z	Zement

Indizes	Benennung
a	bezogen auf adsorbierte Phasen
d	bezogen auf dampfförmige Phasen
extr	Extremwert
o	Bezugswert oder Ausgangszustand
1	Zustand 1
2	Zustand 2, Zustand nach der Aufheizung
3	Zustand 3, Zustand nach der Abkühlung

1. Einleitung

1.1. Stand der Erkenntnisse

Das mechanische Verhalten von Baukonstruktionen und Bauteilen bei hohen Temperaturen, beispielsweise infolge von Feuereinwirkung, war Gegenstand vieler Untersuchungen. Die ältesten Berichte in Deutschland gehen bis in das Jahr 1888 [1] zurück. Um 1900 erschienen dann mehrere Veröffentlichungen, die sich insbesondere mit dem Verhalten von Baustoffen unter Feuerbeanspruchung [2 bis 5] beschäftigten. Diese Entwicklung setzte sich nach dem 1. Weltkrieg fort, wobei aufgrund ihrer vielseitigen Verwendung die hydraulischen Baustoffe [6, 7] wachsendes Interesse fanden. Die Entwicklung neuer Technologien in den vierziger und fünfziger Jahren brachte ein noch schnelleres Anwachsen dieses Forschungszweiges mit sich. Jetzt galt es nicht nur, die zur Beurteilung der Feuerwiderstandsfähigkeit von Bauteilen notwendigen mechanischen Kennwerte bereitzustellen, vielmehr ergaben sich aus den besonderen Anforderungen, die z.B. im Atomreaktorbau eine Rolle spielen, eine Fülle neuer, technologischer Fragen, die einer schnellen Klärung bedurften.

Die darauf folgenden Untersuchungen erbrachten ein umfangreiches Schrifttum, in dem über das Festigkeits- und Verformungsverhalten von Betonbauteilen unter extremen Umweltbedingungen, z.B. hohen Temperaturen, berichtet wird. Abgesehen von der Baustoffgruppe der Feuerfestbetone, die in einem getrennten Forschungszweig untersucht wurden [8, 9], ist die Erforschung des Normalbetons im wesentlichen in zwei unterschiedlichen Forschungsrichtungen erfolgt:

In sehr umfangreichen, vornehmlich von Ingenieuren durchgeführten Untersuchungen wurde den Änderungen der mechanischen Eigenschaften des Normalbetons bei hohen Temperaturen vor allem auf phänomenologische Weise nachgegangen. Empirische Untersuchungen über Festigkeitsänderungen wurden in neuerer Zeit von Saemann und Washa [10], Philleo [11], Zoldners [12], Dougill [13] und Harada [14] vorgelegt. Eine der sorgfältigsten Arbeiten wurde 1956 von Malhotra [15] durchgeführt. Darin wurden vor allem Einflüsse des Bindemittelgehaltes und des Wasserzementfaktors auf

die Hochtemperatur- und Restfestigkeiten von Kiesbetonen studiert. Die Beeinflussung der Hochtemperatureigenschaften von Portlandzementbetonen durch Veränderung des Zuschlagmaterials war insbesondere Gegenstand der von Abrams [16] durchgeführten Untersuchungen. Darüberhinaus ist er auch der Frage des Einflusses einer Vorlast während der Aufheizung auf die Hochtemperaturfestigkeit nachgegangen. Dabei hat sich gezeigt, daß die unter einer Vorlast erwärmten Probekörper wesentlich höhere Restfestigkeiten besitzen als die ohne Vorlast geprüften Probekörper. Untersuchungen über die Zugfestigkeit von Normalbeton bei hohen Temperaturen wurden in jüngster Zeit von Thelandersson [17] vorgelegt. In seinen Versuchen wurde die Spaltzugfestigkeit ermittelt.

Über Verformungseigenschaften von Betonen bei hohen Temperaturen liegen ebenfalls viele Untersuchungen vor. Soweit es die Temperaturabhängigkeit der elastischen Kennwerte betrifft, sei hier nur auf die Arbeiten von Cruz [18] und Marechal [19] verwiesen. Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Normalbetonen auf Portlandzementbasis hat Furamura [20] ermittelt. Leichtbetone und reine Portlandzementpasten wurden von Harmathy [21] untersucht.

In Deutschland wurden Hochtemperaturuntersuchungen an Betonen von Lehmann und Mälzig [22] sowie Kordina und Waubke [23] durchgeführt. In besonders umfangreichen Arbeiten haben Weigler und Fischer [24, 25] Beiträge zu diesem Thema geleistet. Ebenso wie Abrams [16] hat Fischer [25] das Verhalten belasteter Betonproben studiert, wobei es ihm gelang, die während der Aufheizung aufgetretenen Verformungen zu messen. Eigene Untersuchungen über das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Normalbetonen sind auf der Abbildung 1 wiedergegeben. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß nach Ablauf der Temperaturstandzeit die Probekörper [†]) relativ langsam (Versuchsdauer rd. 15 bis 20 Minuten) bis zum Bruch belastet wurden.

Untersuchungen, die zur Ermittlung mechanischer Eigenschaften des Nor-

†) Abmessungen der Probekörper und der Mischungsaufbau sind in Abschnitt 3.2. beschrieben.

malbetons im Hinblick auf den Reaktorbau durchgeführt wurden, haben Mathieu [26], Birkimer [27], Campbell-Allen [28], Sullivan und Poucher [29], Crispino [30] und Bertero [31] durchgeführt. Über das in diesem Zusammenhang besonders wichtige Kriechproblem haben u.a. Cruz [32], Marechal [33], Neville [34], Nasser und Lothia [35] sowie Seki [36] be-

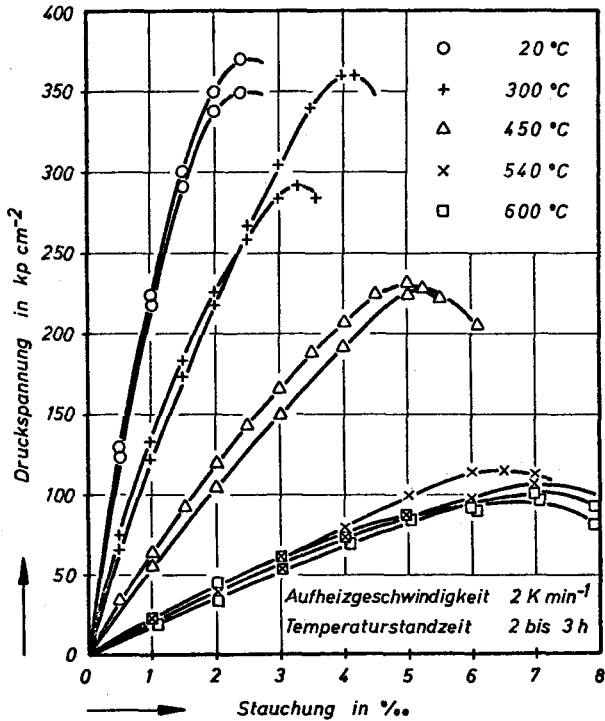


Bild 1 : Spannungs - Dehnungs - Diagramm von Normalbeton bei hohen Temperaturen

richtet. Der Einfluß von Neutronen- und Gammastrahlen auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Betonen wurde von Kelly [37] untersucht. Eine zusammenfassende Übersicht der zu diesem Thema erschienenen Literatur haben Geymayer [38] und Eibl [39] gegeben.

Sonderfragen, die im Zusammenhang mit der Änderung der Betonstruktur bei hohen Temperaturen stehen, haben u.a. Harmathy [40], Dougill [41] und Marechal [42] behandelt. Eine Interpretation der im Beton zu beobachtenden Transportphänomene wurde von Waubke [43] gegeben. Die für den Brandfall wichtige Frage der Betonabplatzungen hat Meyer-Ottens [44] untersucht.

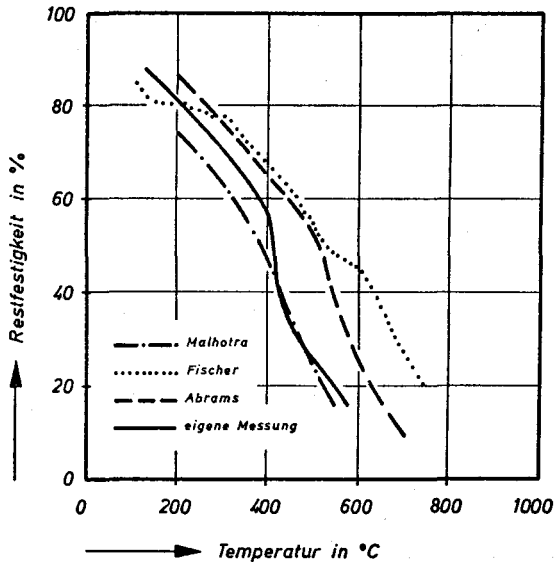


Bild 2: Restfestigkeit von thermisch beanspruchtem Normalbeton mit quarzhaltigen Zuschlagstoffen

Der Nachteil einer nur auf empirische Untersuchungen ausgerichteten Forschung ist, daß die jeweiligen Ergebnisse nur auf eine beschränkte Anzahl von praktischen Fällen angewendet werden können, was im Hinblick auf die vielfältigen Erscheinungs- und Mischungsformen allein des Normalbetons besonders unerwünscht ist. Analysiert man beispielsweise die Ergebnisse verschiedener Forscher über die Hochtemperaturfestigkeit von untereinander vergleichbaren Normalbetonen mit im wesentlichen quarzhaltigen Zuschlagstoffen (vergl. Abbildung 2 und 3), so ergibt sich für

jede Temperatur ein ganzes Spektrum von Meßpunkten, die scheinbar ohne Beziehung zueinander stehen. Die Abweichungen in den Meßergebnissen lassen sich durch die bei üblichen Betonprüfungen (z.B. Betonwürfelprüfung nach DIN 1048) festzustellenden Streuungen allein nicht erklären - auch dann nicht, wenn man annimmt, daß gewisse Schwankungen durch die beton-technologisch- und herstellungsbedingten Unterschiede in den Betonmi-

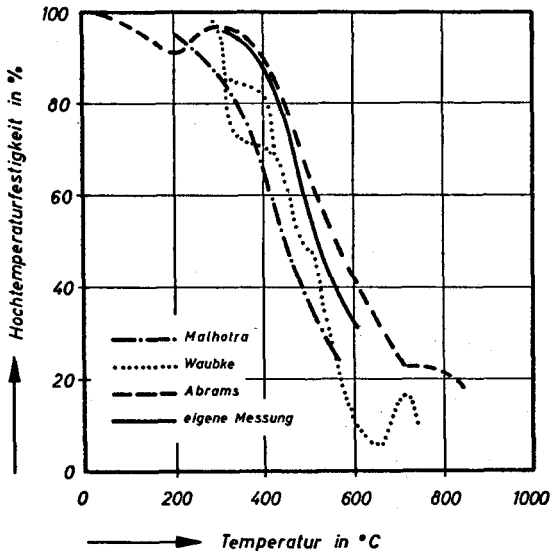


Bild 3: Hochtemperaturfestigkeit von Normalbeton mit quarzhaltigen Zuschlagstoffen

schungen der einzelnen Forscher unvermeidlich sind. Es muß daher angenommen werden, daß die mechanischen und thermischen Randbedingungen ^{+) der den Bildern 2 und 3 zugrundeliegenden Versuche so unterschiedlich waren, daß die Ergebnisse untereinander nicht ohne weiteres vergleichbar sind.}

^{+) z.B. Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit, Temperaturstandzeit}

Für die Praxis ergeben sich daraus ernsthafte Konsequenzen. Da einerseits bei den vorliegenden Ergebnissen auf eine physiko-chemische Analyse des Festigkeitsabbaues vielfach verzichtet wurde und andererseits die mechanischen (z.B. Belastungsgeschwindigkeit) und thermischen Randbedingungen (z.B. Aufheizgeschwindigkeit) nicht bekannt sind, können die vorliegenden Daten bei der Beurteilung der Tragfähigkeit von Betonbauteilen im Brandfall vielfach nur in Sonderfällen verwendet werden.

Neben der vornehmlich auf baupraktische Ergebnisse hinzielenden Betonforschung entwickelte sich eine zweite Forschungsrichtung, die vor allen Dingen von Zementchemikern, Mineralogen und Baustoffphysikern aufgebaut wurde. Man begann mit Hilfe von chemischen und physikalischen Analysenverfahren die bei hohen Temperaturen eintretenden Zersetzungen der reinen Bindemittelphasen zu studieren [45 bis 48]. Die Fortschritte auf diesem Gebiet sind unbestritten, jedoch sind Verbindungen zwischen beiden Forschungsrichtungen bis heute nur in Ansätzen erkennbar, so daß möglicherweise wichtige Fragen hinsichtlich des Verhaltens von Normalbetonen bei hohen Temperaturen nur deshalb nicht geklärt sind, weil es an ausreichender Zusammenarbeit gefehlt hat.

Die Trennung von empirischer und physiko-chemischer Betonforschung hat außerdem dazu geführt, daß die an einzelnen Zementsteinphasen und Gesteinsproben vorgenommenen Grundsatzuntersuchungen ohne Rücksicht auf die Eigenschaften des fertigen Betons durchgeführt wurden. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen neuerer Forschung [49 bis 51]. Aufgrund der verschiedenartigsten Untersuchungen wurde wiederholt nachgewiesen, daß Beton weder physikalisch noch chemisch noch mechanisch als mengenanteiligem Gemisch aus solchen reinen Phasen wirkt. Vielmehr ist das Verhalten von Normalbeton bei hohen Temperaturen untrennbar mit Stoff- und Wärmetransportvorgängen verbunden, deren Kinetik im wesentlichen durch die speziellen Eigenschaften des fertigen Betons wie Probenabmessung, Porositätsdaten und Feuchtigkeit bestimmt wird. Auf diese Zusammenhänge hat Waubke (vergl. [52], S. 6) bereits mehrfach hingewiesen.

Für Materialeigenschaften, die nicht mehr durch einfache Parameter beschrieben werden können, bietet sich eine Behandlung auf der Grundlage

der Werkstoffphysik [53] an. Die Entwicklung dieses neuen Forschungszweiges, der im angelsächsischen Sprachraum "Materials Science" genannt wird, soll den wechselseitigen Kontakt zwischen physikalischer und empirischer Materialforschung sichern und dazu beitragen, den Forschungsaufwand für baustoffkundliche Probleme zu minimalisieren. Dieses kann beispielsweise durch Aufzeichnung neuer Forschungswege geschehen, die dazu beitragen, die Empirie einzuschränken und die Zusammenhänge durch wenige physikalische Messungen zu erklären. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß die Beteiligung physikalischer Grundlagenforschung zur Lösung eines Problems der Baustoffkunde nur dann zweckmäßig erscheint, wenn dadurch der Forschungsaufwand, beispielsweise durch Einsparung von Versuchsreihen, auch wirklich reduziert werden kann.

Die in [52] durchgeführten Untersuchungen deuten darauf hin, daß das Temperaturverhalten von Konstruktionsbetonen, z.B. im Brandfall, möglicherweise mit Hilfe der physikalischen Chemie am besten beschrieben werden kann. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die dabei auftretenden theoretischen und praktischen Schwierigkeiten nicht unerheblich sind und eine widerspruchsfreie Erklärung der Materialeigenschaften nur durch umfangreiche Forschungsvorhaben möglich erscheint. Immerhin haben die in den vergangenen Jahren am Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig durchgeführten Untersuchungen [23, 43, 44 und 54] ergeben, daß die wesentlichen Eigenschaften des von Feuer beanspruchten Betons wie Schwinden, Kriechen, Abplatzen und Zersetzung (Festigkeitsabbau) durch wenige, physiko-chemisch zu beschreibende Gesetzmäßigkeiten erklärt werden können. Allerdings sind dabei noch Fragen offengeblieben. Dieses trifft auch für die schon erwähnte Arbeit von Waubke [52] zu; aber immerhin sind darin einige richtungweisende Ergebnisse vorgelegt worden, auf die im folgenden aufgebaut werden kann.

Aufgrund der vielen empirischen Untersuchungen hat sich im Laufe der Zeit ein umfangreiches Datenmaterial angesammelt, das eine Fülle von wertvollen Hinweisen zur Klärung der Frage liefert, wie sich die mechanischen Eigenschaften von Normalbetonen auf Portlandzementbasis unter zeitlich festgelegter thermischer Beanspruchung verändern. Faßt

man alle unsere bisherigen Erfahrungen zusammen, so lassen sich zwei Aussagen machen, die von grundlegender Bedeutung sind, weil sie unabhängig von der jeweiligen Versuchsführung und der speziell untersuchten Betonmischung von allen Forschungsergebnissen bestätigt werden und damit als unbestritten und richtig angesehen werden können:

- 1.) Als Ursache des Festigkeitsabfalls bei thermischer Beanspruchung sind im wesentlichen physiko-chemische Prozesse und damit verknüpfte Transportvorgänge verantwortlich.
- 2.) Der Festigkeitsabfall erfolgt in Stufen, die vielfach jedoch nur "verschmiert" in Erscheinung treten. Bei niedrigen Temperaturen ist der Abfall pro Grad Temperaturerhöhung nur gering, steigt dann aber sehr schnell an, um schließlich wieder etwas geringer zu werden.

Die zweite Aussage - obwohl in vielen Versuchsreihen immer wieder beobachtet (vergl. auch Bild 3) - ist bisher mehr oder weniger als rein zufällig betrachtet worden. Eine theoretische Begründung wurde bislang jedenfalls nicht gefunden, obwohl gerade dieses Verhalten eine für die Hochtemperatureigenschaften des Betons wichtige Gesetzmäßigkeit wiederzugeben scheint.

1.2. Problemstellung

Eines der wichtigsten Ergebnisse der neueren Betonforschung ist die Tatsache, daß die Änderung der mechanischen Eigenschaften des Normalbetons unter extremen Umweltbedingungen, z.B. im Brandfall, im wesentlichen auf der Wirkung physikalischer und chemischer Prozesse beruht. Gefügezerstörungen durch unterschiedliche Wärmedehnzahlen der beteiligten Komponenten und Phasen sind dagegen von geringerer bzw. untergeordneter Bedeutung. In [52] wurden diese Erkenntnisse nachdrücklich bestätigt. Aufgrund dieser Erkenntnisse liegt es nahe, den Einfluß einer thermischen Beanspruchung auf die Betonstruktur mit Hilfe der aus der Reaktionskinetik bekannten Beziehungen zu beschreiben. Ansätze in dieser Richtung sind auf dem Gebiet der Normalbetone bisher nicht bekannt geworden.

Wenn man davon ausgehen kann, daß die Abnahme der Festigkeit von Normalbeton bei hohen Temperaturen auf der Wirkung physikalischer und chemischer Prozesse beruht, so bedeutet das, daß die thermischen Randbedingungen und damit auch die Aufheizgeschwindigkeit in diesem Zusammenhang eine wesentliche Rolle spielen müssen. Von keinem Forscher konnte bisher jedoch ein derartiger Einfluß experimentell nachgewiesen werden, obwohl dieses beispielsweise in bezug auf die Bestimmung der Feuerwiderstandsdauer von Betonbauteilen von großer Bedeutung wäre. Auf der anderen Seite ist jedoch bekannt, daß alle thermisch aktivierten Prozesse stets einer Anregungsenergie bedürfen und mit endlicher Geschwindigkeit ablaufen. Für die im Beton ablaufenden Zersetzungsreaktionen wäre demnach nicht nur die erreichte Temperaturhöhe von Bedeutung, sondern die pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge müßte ebenfalls von Einfluß sein. Dieser bereits 1969 von Waubke [55] geäußerten Vermutung wurde bislang nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Ein von Waubke selbst ausgeführter Versuch, dies im Rahmen einer größeren Arbeit experimentell nachzuweisen [52], scheiterte mangels geeigneter Meßtechnik ebenfalls.

Auf Bild 4 ist zunächst rein hypothetisch die Abhängigkeit der Betonfestigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit und der Temperaturhöhe dargestellt. Vom theoretischen Standpunkt muß mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit der Einfluß der Temperaturhöhe auf den Festigkeitsabfall geringer werden, weil die Zersetzungsreaktionen in der Betonstruktur mit endlicher Geschwindigkeit ablaufen und somit eine zeitliche Verzögerung, z.B. bis zum Versagenszeitpunkt, eintritt. Im Extremfall der unendlich großen Aufheizgeschwindigkeit müßte der Temperatureinfluß sogar völlig verschwinden. Dieser Fall muß jedoch allein schon aus thermodynamischen Gründen ausgeschlossen werden, weil eine unendlich große Aufheizgeschwindigkeit auch ein unendlich großes Wärmeangebot voraussetzt. Für die Praxis ist er ohnehin nicht von Interesse, weil mit Rücksicht auf die unvermeidlichen radialen Temperaturdifferenzen [56] in den Probekörpern die Aufheizgeschwindigkeiten aus experimentellen Gründen nach oben hin begrenzt werden müssen.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist, aufgrund der vorangegangenen Überlegungen die Änderung der mechanischen Eigenschaften von Normalbetonen

infolge thermischer Beanspruchung analytisch zu beschreiben. Die theoretischen Ansätze sollen dann auf die Ergebnisse einer experimentellen Festigkeitsuntersuchung angewendet werden, d.h., anhand der Messungen soll versucht werden, die für die Zersetzung der Betonstruktur maßgeblichen Aktivierungsenergien zu bestimmen. [†] Die experimentellen Festigkeitsuntersuchungen werden durch röntgenographische, differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungen ergänzt, so daß

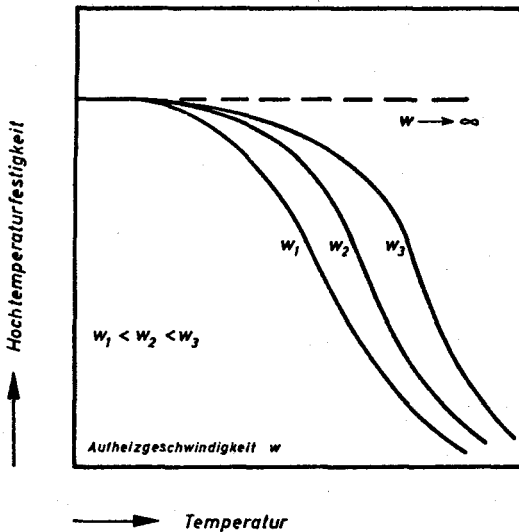


Bild 4: Abhängigkeit der Betonfestigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit und der Temperatur

neben einer genauen Identifikation der einzelnen Reaktionsbereiche auch Rückschlüsse auf Art und Zusammensetzung der reagierenden Phasenbestand-

[†] Da die aufzuwendenden Aktivierungsenergien bei Auflösung chemischer Bindungen wesentlich größer sind als bei physikalischen Bindungen, wird es darüberhinaus möglich sein, die z.Z. noch diskutierte Frage, ob die festigkeitsbildenden Kräfte in zementgebundenen Betonen im wesentlichen chemischer oder physikalischer Natur sind, teilweise zu beantworten.

teile möglich sind: Neben den einzelnen Bindungstypen werden sich die wesentlichen am Zusammenbruch der Betonstruktur beteiligten Phasen bestimmen lassen, so daß sich die Möglichkeit ergibt, die für den Festigkeitsverlust maßgeblichen Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen. Dies wäre für eine theoretische Bestimmung der Betonfestigkeit bei thermischer Beanspruchung von größter Bedeutung.

Gleichberechtigt neben der theoretischen Zielsetzung dieser Arbeit stehen die baupraktischen Aspekte. Der qualitativen Beschreibung des Materialverhaltens muß eine Konkretisierung hinsichtlich der am Zusammenbruch der Betonstruktur maßgeblich beteiligten Einflußgrößen folgen. Das bedeutet, es soll versucht werden, anhand der auf physiko-chemischem Wege ermittelten Zersetzungsreaktionen quantitative Angaben über den Grad der Betonzerstörung bei hohen Temperaturen zu gewinnen, wobei auf Feinheiten, z.B. Einfluß des Mischungsverhältnisses usw., zunächst verzichtet werden soll. Vielmehr kommt es darauf an, Unterscheidungsmerkmale, beispielsweise zwischen reinen Grenzflächenreaktionen und chemischen Reaktionen, zu finden. Falls diese unterschiedlichen Reaktionstypen überhaupt nachgewiesen werden können, wäre zu klären, welchen Einfluß jeder Reaktionstyp für sich auf die Betonstruktur besitzt.

Ein derartiges Ergebnis wäre ein erster Schritt in Richtung auf die Vorhersagbarkeit des Festigkeits- und Verformungsverhaltens eines auf beliebige Weise thermisch beanspruchten Bauteils aus Konstruktionsbeton auf Portlandzementbasis. Damit wäre außerdem eine Grundlage geschaffen, das im Teilprojekt E des Sonderforschungsbereiches "Brandverhalten von Bauteilen" der DFG angestrebte Festigkeitsmodell für Konstruktionsbetone zu erarbeiten. Im Hinblick darauf bedeutet diese Arbeit eine konsequente Fortsetzung der seit vielen Jahren am Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig vorangetriebenen Betonforschung, die neben einer wissenschaftlichen Analyse der Materialeigenschaften des Betons auch immer auf eine praktische Anwendung der Ergebnisse gerichtet war.

2. Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Normalbeton mit Hilfe der Reaktionskinetik

2.1. Aufstellung der reaktionskinetischen Gleichungen

Während sich die klassische Thermodynamik mit zeitlich unveränderlichen Zuständen von Systemen befaßt und die Gleichgewichtsbedingungen rein energetisch bestimmt, beschäftigt sich die Reaktionskinetik mit zeitlichen Veränderungen von Systemen und untersucht die Geschwindigkeiten, mit denen sich die verschiedenen Systeme dem Gleichgewicht nähern. Die Problemstellung der Reaktionskinetik ist demzufolge wesentlich komplizierter als die der klassischen Thermodynamik, denn die zeitliche Veränderung eines Systems hängt nicht nur vom Anfangs- und vom Endzustand ab, sondern auch vom Reaktionsmechanismus der chemischen Umsetzung (d.h., vom Weg, auf dem der Endzustand erreicht wird).

Um die reaktionskinetischen Gleichungen auf die Festigkeitsänderung von Normalbeton unter einachsiger Druckbelastung und instationärer thermischer Beanspruchung anwenden zu können, müssen im wesentlichen zwei Dinge bekannt sein: zunächst muß ein formaler Zusammenhang zwischen dem Festigkeitsverlust der Betonstruktur und den stattfindenden Zersetzungsreaktionen gefunden werden, und weiterhin muß der Mechanismus dieser Reaktionen bekannt sein, d.h., es muß eine Angabe über die Reaktionsordnung gemacht werden können. Die Betonforschung ist z.Z. noch nicht so weit fortgeschritten, um auf diese Fragen eine vollständige Antwort geben zu können. Die im folgenden entwickelten Ansätze stützen sich deshalb auf einige physikalische Grundgesetze, deren Gültigkeit allgemein unbestritten ist und deren Anwendung im Zusammenhang mit dem hier untersuchten Problem in voller Übereinstimmung mit den aus der Betontechnologie bekannten empirischen Erfahrungen steht.

Der von Waubke [52] nachgewiesene Zusammenhang zwischen dem Festigkeitsverlust der Betonstruktur und physiko-chemischen Zersetzungsreaktionen kann für eine definierte Reaktionsstufe formal durch eine Gleichung der Form

$$d k = \frac{k_o}{m_o} \cdot \alpha \cdot d m \quad \text{+)} \quad (2.1)$$

erfaßt werden. Diese Beziehung stimmt mit der Erfahrung durchaus überein und besagt nichts weiter, als daß der Zerstörungsgrad der Betonstruktur infolge thermischer Beanspruchung sehr eng mit den im Beton stattfindenden Zersetzungsreaktionen verknüpft ist. Dabei wird zwischen dem Festigkeitsverlust und der umgesetzten Menge des Zersetzungsproduktes Proportionalität vorausgesetzt. Diese zunächst etwas willkürlich erscheinende Annahme wurde gewählt, weil einerseits eine exakte Beziehung bisher noch nicht ermittelt werden konnte, aber andererseits die Ergebnisse von Waubke [52] auf einen derart innigen Zusammenhang zwischen Festigkeitsverlust und Betonzersetzung hindeuten, daß der gewählte Ansatz in Form einer Approximation 1. Ordnung für das vorliegende Problem gerechtfertigt erscheint. Die Verwendung einer linearen Näherung hat außerdem den Vorteil, daß die noch zu entwickelnden Gleichungen überschaubar bleiben und die Einflüsse der verschiedenen thermodynamischen Größen klarer in Erscheinung treten. Dieses ist im Hinblick auf eine qualitative Beschreibung des Werkstoffverhaltens völlig ausreichend; sofern sich das Verfahren im Vergleich mit dem Experiment bewährt, kann überdies nachträglich der Beweis für die Richtigkeit der hier entwickelten Theorie erbracht werden.

Der in Gleichung (2.1) eingeführte Strukturfaktor α soll den unterschiedlichen Einfluß der sich zersetzenden Phasenbestandteile auf den Festigkeitsverlust charakterisieren. Für den Fall, daß nur eine wesentliche Phase vorliegt, bei deren vollständiger Umsetzung die Festigkeit vernachlässigbar klein wird, ist $\alpha = 1.0$. Liegen mehrere Phasen vor, die in Stufen abgebaut werden, so ist $\alpha < 1.0$ und stellt in gewisser Hinsicht ein Maß für die Restfestigkeit nach jeder Stufe dar. Laufen mehrere Zersetzungsreaktionen parallel zueinander ab bzw. überdecken sich verschiedene Reaktionsstufen, so wird die Bestimmung von α äußerst schwierig, und man wird in derartigen Fällen oftmals davon ausgehen müssen, daß der Gesamtumsatz quasi einstufig erfolgt. Es liegt nahe, α thermogravimetrisch zu bestimmen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß bei

+) Alle Formelzeichen und Symbole sind am Anfang dieser Arbeit erklärt.

Temperaturerhöhungen im Beton auch Phasenänderungen auftreten können, ohne daß eine merkliche Gewichtsänderung eintritt. Als Beispiel sei der Übergang von Tiefquarz in den Hochquarz bei 573°C genannt.

Es stellt sich nun die Frage, welche Reaktionsordnungen bei der hier behandelten Betonzersetzung zu erwarten sind. In der vorliegenden Literatur konnten darüber keine Angaben gefunden werden. Im folgenden soll daher nachgewiesen werden, daß aufgrund unserer Kenntnisse über Zersetzungsgleichgewichte von Hydraten und über bestimmte Reaktionen an Grenzflächen zwischen festen und gasförmigen Phasen ein Ansatz entsprechend Reaktionen erster Ordnung für das hier behandelte Problem durchaus berechtigt ist, obwohl in der Natur derartige Reaktionen relativ selten sind.

Nach Brdička (vergl. [57], S. 508) ist für ein System, das aus Wasserdampf, einem kristallinen Hydrat und einem wasserärmeren Hydrat besteht, durch die Wahl der Temperatur der Dampfdruck des Hydrats eindeutig bestimmt. ⁺⁾ Bei Änderung der Temperatur strebt ein derartiges System daher einem neuen Gleichgewichtszustand zu, wobei die auftretende Druckdifferenz als "treibendes" Potential (Entropiedifferenz!) angesehen werden kann. Unter Berücksichtigung des Henryschen Gesetzes ergibt sich für die Zersetzung eines Hydrats demnach eindeutig eine Beziehung der Form

$$d m = -\kappa \cdot m \cdot dt \quad , \quad (2.2)$$

d.h., die Zersetzung eines kristallinen Hydrats läuft nach der ersten Ordnung ab. Im Hinblick auf den Beton ist diese Erkenntnis deshalb wichtig, weil nach neueren Forschungsergebnissen [58] davon ausgegangen werden kann, daß der Zementstein, wenn auch in äußerst schwacher Form, wenigstens teilweise aus kristallinen Phasenbestandteilen besteht, eine Anwendung der Gleichung (2.2) in diesem Zusammenhang daher als durchaus vertretbar erscheint.

Hierzu sei noch ergänzend bemerkt, daß beispielsweise neuere thermogra-

+) Das ist natürlich nicht von B. entdeckt, sondern wegen $K^+ = 2$ und $P^+ = 3 \rightarrow F^+ = 1$ Anwendung der Gibbs'schen Phasenregel!

vimetrische [59] und differentialthermoanalytische [60] Untersuchungen an Gips die Gleichung (2.2) wenigstens näherungsweise bestätigt haben. Von verschiedenen Forschern wurden - je nach Versuchsanordnung und Ausgangsmaterial - Reaktionsordnungen zwischen 0.5 und 1.0 ermittelt, so daß auch aus diesem Grunde ernsthafte Bedenken gegen einen Ansatz für Reaktionen erster Ordnung als unbegründet erscheinen.

Aufgrund der großen Porosität des Betons spielen Grenzflächenreaktionen bei seiner Zersetzung sicherlich eine maßgebende Rolle. Es läßt sich zeigen, daß auch diese Reaktionen näherungsweise durch Gleichung (2.2) beschrieben werden können: Betrachtet sei beispielsweise die Zerfallsreaktion einer adsorbierten Schicht in einem porösen Körper. Die Oberflächenbelegung eines solchen Körpers ist durch den Verlauf der Adsorptionsisothermen bestimmt. Bei monomolekularer und vornehmlich chemischer Adsorption kann dafür die Adsorptionsisotherme nach Langmuir zugrunde gelegt werden:

$$a = \frac{c_1 \cdot p}{1 + c_2 \cdot p} \quad (2.3)$$

Für mikroporöse Adsorbentien (z.B. Silicagel sowie natürliche und künstliche Zeolithe) haben Dubinin und Raduschkewitsch eine Beziehung der Form

$$a = c_1 \cdot e^{-c_2 \cdot \left(\ln \frac{p}{p_0}\right)^2} \quad (2.4)$$

experimentell nachgewiesen.

Stellt sich bei einer derartigen Zerfallsreaktion das Adsorptionsgleichgewicht momentan ein, so ist die Zerfallsgeschwindigkeit der Oberflächenkonzentration proportional, d.h., sie ist vom jeweiligen Gasdruck abhängig, z.B. nach Langmuir

$$\frac{da}{dt} = -c \cdot \frac{c_1 \cdot p}{1 + c_2 \cdot p} \quad (2.5)$$

Bei kleinen Drücken ist in Gleichung (2.3) $c_2 \cdot p \ll 1$, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit nach (2.5) dem Druck bzw. analog dem Henryschen

Gesetz der Konzentration proportional wäre, d.h., es fände eine Reaktion erster Ordnung statt. Für den Fall $c_2 p \gg 1$, also nahezu vollständige Belegung der Oberfläche, ist die Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck unabhängig und bleibt konstant. Man spricht dann von einer Reaktion nullter Ordnung. Eine Umformung von Gleichung (2.4) ergibt für Druckverhältnisse nahe 1.0 eine quadratische Beziehung zwischen der Oberflächenkonzentration und dem Druck. Die entsprechende Reaktion nach (2.5) läuft in so einem Fall nach der zweiten Ordnung ab.

Insgesamt ist demnach festzustellen, daß Oberflächenreaktionen adsorbierender Körper mit einem chemisch einheitlichen Gas sowohl Reaktionen nullter Ordnung als auch Reaktionen erster Ordnung bzw. zweiter Ordnung sein können, wobei selbstverständlich alle Zwischenzustände auch möglich sind. Es ist somit völlig offen, welcher Reaktionsordnung der Vorzug gegeben werden sollte. Zweckmäßig und gangbar erscheint jedoch eine Annahme, die zahlenmäßig zwischen den beiden Extremwerten liegt. Im Hinblick auf die nachgewiesenen Gesetzmäßigkeiten der Entwässerung kristalliner Hydrate ist es zunächst also angemessen, im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Gleichung (2.2) als maßgebend für alle Reaktionen anzusehen. Sofern es bei zukünftigen Untersuchungen erforderlich wird, lassen sich Änderungen in der Reaktionsordnung ohne Schwierigkeiten nachträglich in die hier vorgestellte Theorie einarbeiten.

Für alle Zersetzungsreaktionen im Beton wird daher die Gleichung für Reaktionen erster Ordnung

$$m = m_0 \cdot e^{-kt} \quad (2.6)$$

angesetzt. Da es sich bei den betrachteten Reaktionen ausschließlich um thermisch aktivierte Prozesse handelt, muß der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt werden. Die nach Arrhenius benannte Gleichung hierfür lautet in differentieller Schreibweise

$$d \ln \kappa = \frac{Q}{RT^2} \cdot dT \quad (2.7)$$

und in integrierter Form

$$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}} \quad (2.8)$$

Zur vollständigen Beschreibung des Problems fehlt noch eine Nebenbedingung. Die instationäre thermische Beanspruchung des Betons soll nach einem bekannten Erwärmungsprogramm erfolgen. Der Erwärmungsvorgang in Betonbauteilen verläuft in der Praxis - z.B. im Brandfall - jedoch unter den verschiedensten thermischen Randbedingungen, so daß für die mathematische Behandlung des Problems prinzipiell eine ganze Schar von Erwärmungsprogrammen vorgegeben werden könnte. Mit Rücksicht auf die durchzuführenden experimentellen Untersuchungen sollen hier zunächst nur Programme der Form

$$dT = w \cdot dt \quad (2.9)$$

betrachtet werden; lineare Programme sind im allgemeinen sehr gut reproduzierbar und daher für Versuchszwecke zu bevorzugen. Im Abschnitt 2.5. werden auch andere Temperaturprogramme behandelt, die sich ergebenden Änderungen sind jedoch nur formaler Natur. +)

2.2. Lösung der reaktionskinetischen Gleichungen

Mit Hilfe der soeben entwickelten Gleichungen läßt sich der Festigkeitsverlust von Beton unter instationärer thermischer Beanspruchung formelmäßig erfassen. Durch Elimination von m und κ aus den allgemeinen Gleichungen (2.1), (2.2) und (2.7) ergibt sich der differentielle Festigkeitsverlust zu

$$dk = -\kappa_0 \cdot \alpha \cdot \kappa_0 \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}} \cdot e^{-\kappa_0 \cdot t} \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}} \cdot dt \quad (2.10)$$

Damit ist eine Gleichung gefunden, die das mechanische Verhalten von Normalbeton unter zunächst noch frei wählbarer Temperaturbeanspruchung (Gleichung (2.9) wurde noch nicht verwendet) beschreibt. Darin treten,

+) Außerdem ist jedes beliebige Programm aus einer dichten Folge linearer Kurzprogramme zusammensetzen!

gleichberechtigt neben den strukturspezifischen Parametern k_0 und α , die kinetischen bzw. thermodynamischen Größen κ_0 , Q/R und T sowie als prozeßabhängige Größe die Zeit t auf. Damit ist grundsätzlich gezeigt, daß nicht, wie bisher vielfach angenommen, die Hochtemperatur- bzw. Restfestigkeit des Betons lediglich eine Funktion des erreichten Temperaturniveaus ist, sondern daß daran mechanische, thermodynamische und prozeßabhängige Größen gleichermaßen beteiligt sind. Vergleichbare Beziehungen sind bisher nicht bekannt geworden. Man erkennt sofort, daß die Reaktionsgeschwindigkeit einen maßgeblichen Einfluß auf den relativen Festigkeitsverlust besitzt. Von entscheidender Bedeutung ist in diesem Zusammenhang jedoch die Aktivierungsenergie. Mit steigendem Q wird der relative Festigkeitsverlust geringer, während im umgekehrten Fall eine Zunahme zu erwarten ist. Dies steht in voller Übereinstimmung mit der Erfahrung. Es ist klar, daß bei entsprechend großer Aktivierungsenergie die betreffende Zersetzungsreaktion nur langsam ablaufen wird und der Festigkeitsverlust deshalb auch nur allmählich in Erscheinung tritt.

Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß bei einer Vorzeichenänderung in Gleichung (2.1) die Möglichkeit besteht, die möglicherweise mit einer chemischen Umsetzung verknüpften Festigkeitsgewinne ebenfalls zu erfassen, weil der Differentialquotient dk/dm eine richtungsbehaftete Größe ist. Bei der vorliegenden Untersuchung an Normalbeton auf Portlandzementbasis kann dieser Fall jedoch außer acht gelassen werden.

Der durch Gleichung (2.10) definierte Zusammenhang zwischen Festigkeitsverlust und physiko-chemischen Zersetzungsreaktionen gilt zunächst nur für eine bestimmte Reaktionsstufe. Von Waubke [52] wurde nachgewiesen, daß bei der thermischen Beanspruchung von Normalbetonen der Festigkeitsabbau in mehreren diskreten Reaktionsstufen erfolgt. Um in so einem Fall alle Reaktionsstufen zu erfassen, müßte (2.10) unter Beachtung der jeweiligen Anfangsbedingungen ebenfalls stufenweise angesetzt werden. Im allgemeinen Fall können auch Parallelreaktionen auftreten, oder einzelne Reaktionsstufen könnten sich überlappen, wodurch die Anwendung der Theorie erheblich erschwert wird, weil dann der Festigkeitsverlust nur noch in Form einer Summe bzw. einer Integralgleichung geschrieben werden kann. Der Übergang von diskreten Reaktionsstufen zu kontinuierlich

verteilten Reaktionsstufen ist ebenfalls möglich, jedoch müßten dann in Gleichung (2.10) sowohl α als auch Q und k_0 als Funktion der Temperatur bekannt sein.

Eine Lösung der Gleichung (2.10) in geschlossener Form wird im allgemeinen nicht möglich sein, weil unsere Kenntnisse über Zersetzungsreaktionen in der Betonstruktur bei hohen Temperaturen relativ gering sind. Insbesondere sind Angaben über die auftretenden Umsetzungsgeschwindigkeiten und über die aufzuwendenden Aktivierungsenergien bislang noch nicht bekannt geworden. Es soll daher versucht werden, anhand einer experimentellen Untersuchung eines Normalbetons auf Portlandzementbasis unter Verwendung von Gleichung (2.10) derartige Angaben zu gewinnen. Dazu werden zunächst einige Umformungen vorgenommen. Eine direkte Integration von Gleichung (2.10) ist beispielsweise möglich, wenn vorausgesetzt wird, daß Q und T in dem betrachteten Intervall konstant bleiben. Da zunächst nur eine Reaktion betrachtet wird, ist $\alpha = 1.0$, und mit den Anfangsbedingungen $t = 0 \rightarrow k = k_0$ erhält man

$$\frac{k}{k_0} = e^{-k_0 \cdot t \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}}}, \quad (2.11)$$

mit $k = k^*$ nach Bild 5 folgt daraus sofort

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = -\frac{Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (2.12)$$

Diese Gleichung ist zur Bestimmung der für den Festigkeitsverlust maßgeblichen Aktivierungsenergie geeignet, sofern ein ausreichender Datensatz von Meßergebnissen zur Verfügung steht.

Unter gewissen vereinfachenden Annahmen läßt sich Gleichung (2.10) auch für den Fall linearer Erwärmungsprogramme integrieren, wobei ähnliche Voraussetzungen wie oben getroffen werden müssen ($\alpha = 1.0$). Durch Elimination von t mittels Gleichung (2.9) ergibt sich aus (2.10)

$$\frac{dk}{k_0} = -\frac{k_0}{w} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot e^{-\frac{k_0}{w} \cdot (T - T_0)} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot dT. \quad (2.13)$$

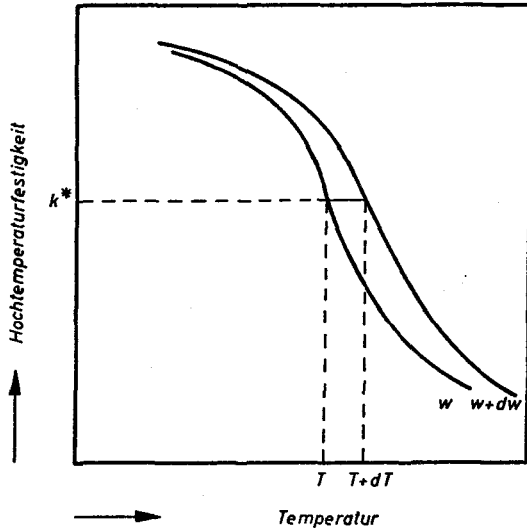


Bild 5: Hochtemperaturfestigkeit von Normalbeton für eine Reaktionsstufe

Mit dem Ansatz

$$\xi = \frac{k_0}{w} \cdot (T - T_0) \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.14)$$

versucht man eine Substitution und erhält

$$\frac{dk}{k_0} = - \frac{1}{1 + \frac{Q}{RT} \cdot \frac{T - T_0}{T}} \cdot e^{-\xi} \cdot d\xi \quad (2.15)$$

Eine geschlossene Integration dieser Gleichung ist zunächst nicht möglich. Es sind jedoch folgende Fälle denkbar:

1. Für Temperaturen $T \rightarrow T_0$ geht $\frac{Q}{RT} \cdot \frac{T - T_0}{T} \rightarrow 0$, und man erhält aus Gleichung (2.15)

$$\frac{dk}{k_0} = - e^{-\xi} \cdot d\xi \quad (2.16)$$

Diese Gleichung ist sofort integrierbar.

2. Bei hohen Temperaturen und kleinem Q ist $\frac{Q}{RT} \cdot \frac{T - T_0}{T} \ll 1$, und man erhält ebenfalls eine integrierbare Form der Gleichung (2.15), die mit Gleichung (2.16) identisch ist.

Nach Ausführung der Integration von (2.16) und Einsetzung von (2.14) erhält man

$$\frac{k}{k_0} = e^{-\frac{\kappa_0}{w} \cdot (T - T_0)} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (2.17)$$

und mit $k = k^*$ ergibt sich daraus für zwei verschiedene lineare Erwärmungsprogramme

$$\frac{\frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}}{\frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}} = \frac{w_1}{w_2} \cdot e^{-\frac{Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}, \quad (2.18)$$

eine formal mit Gleichung (2.12) übereinstimmende Beziehung. Es muß allerdings nochmals daran erinnert werden, daß die aufgezeigten Lösungen von Gleichung (2.10) nur unter Berücksichtigung der genannten Einschränkungen richtig sind und somit nur Sonderfälle wiedergeben. Im allgemeinen Fall müßten insbesondere die Temperaturabhängigkeiten der Aktivierungsenergie Q und der Geschwindigkeitskonstanten κ_0 in Betracht gezogen werden.

2.3. Qualitative Auswertung der reaktionskinetischen Gleichungen

Im vorhergehenden Abschnitt wurde erwähnt, daß eine Integration der Gleichung (2.10) nicht möglich ist, weil Angaben über die Umsetzungsgeschwindigkeiten und aufzuwendenden Aktivierungsenergien z.Z. nicht vorliegen. Um dennoch eine theoretische Vorhersage über das mechanische Verhalten von Normalbeton unter definierter thermischer Beanspruchung machen zu können, soll hierüber zunächst eine vorsichtige Annahme getroffen werden, so daß eine Anwendung der Näherungsbeziehung (2.17) möglich wird. Aufgrund der Vereinfachungen, die in (2.17) enthalten sind, kann diese Auswertung jedoch nicht mehr als ein Tastversuch sein, das mechanische Verhalten von Beton bei hohen Temperaturen rechnerisch vorherzusagen.

Aufgrund der Untersuchungen von Powers [61] hat Bažant [62] die für den Feuchtigkeitstransport in Normalbeton maßgebliche Aktivierungsenergie abgeschätzt. Für Portlandzementstein betrug die Größe Q/R bei Raumtemperatur 3600 K, Polivka und Best [63] haben für hydratisiertes C_3S je nach Bindungszustand Werte von 3650 K und 9720 K gefunden. Powers [64] selbst gibt für Zementstein mit einer Porosität von 28 Volumenprozent, im gesättigten Zustand und bei $23,5^\circ C$ einen Wert von 5700 K an. Der Autor selbst hat anhand einer Auswertung von Zeitstandsversuchen [54] mit Normalbetonkörpern bei Temperaturen bis zu $600^\circ C$ die Größe Q/R nach einem von Dorn [65] entwickelten Verfahren bestimmt. Es ergaben sich für Q/R Werte, die um 5800 K lagen.

Geht man davon aus, daß die Zerstörung der Betonstruktur bei hohen Temperaturen im wesentlichen von der Dehydratation der Zementsteinphase und dem damit verbundenen Stofftransport abhängt, so dürften die obigen Werte für eine qualitative Berechnung genügen. Der folgenden Auswertung der Gleichung (2.17) wird für Q/R ein Wert von 5000 K zugrunde gelegt. Ein Temperatureinfluß wird nicht berücksichtigt, obwohl Untersuchungen von Hanson [66] und Abrams [67] ergeben haben, daß mit zunehmender Temperatur ein Ansteigen der Aktivierungsenergie zu erwarten ist. Auf der Abbildung 6 sind die berechneten Werte dargestellt. Da über die Umsetzungsgeschwindigkeit in der Literatur bisher keine Werte bekannt geworden sind, ist die Größe κ_0/w als Parameter eingeführt worden.

Aus Bild 6 geht deutlich die erwartete Aufspaltung der Festigkeitskurven infolge unterschiedlicher Aufheizgeschwindigkeiten hervor (vergl. Abbildung 4 und 6). Weiterhin ist zu erkennen, daß der Festigkeitsverlust zunächst nur wenig, daran anschließend aber sehr schnell und dann wieder etwas langsamer eintritt. Dieses Verhalten steht in voller Übereinstimmung mit experimentellen Hochtemperaturuntersuchungen, worauf im Abschnitt 1.1. besonders hingewiesen wurde (vergl. S. 8). Der durch Gleichung (2.17) definierte Funktionstyp gibt demnach qualitativ, teilweise sogar quantitativ (was gar nicht beabsichtigt war) die in der Praxis infolge thermischer Beanspruchung auftretenden Veränderungen der mechanischen Eigenschaften von Normalbeton wieder. Dies zeigt auch ein Vergleich von Bild 6 mit Bild 3, wobei man sicherlich davon ausgehen

karin, daß den auf der Abbildung 3 eingezeichneten Versuchsergebnissen relativ niedrige Aufheizgeschwindigkeiten von rd. 2 K/min zugrunde gelegen haben. Eine vorsichtige Abschätzung ergibt, daß die maximale Umsetzungsgeschwindigkeit im mittleren Bereich ungefähr bei 2.0 min^{-1} gelegen haben könnte.

Größere Abweichungen zwischen den aufgrund der vereinfachten Berechnung

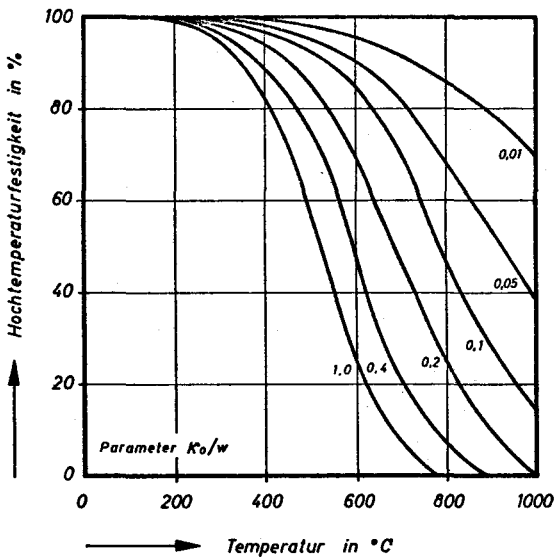


Bild 6: Berechnete Hochtemperaturfestigkeit von Normalbeton

ermittelten Werten und den gemessenen Werten treten in den Temperaturbereichen von 20 bis 200 °C und 600 bis 1000 °C auf. Dieses läßt sich theoretisch jedoch weitgehend erklären: Bei der Zersetzung der Betonstruktur werden sicherlich zunächst diejenigen Phasenbestandteile umgesetzt, die nur geringe Bindungsenergien besitzen. Es werden daher mit Sicherheit zuerst Bindungen des van der Waals'schen Typs aufgelöst, deren Bindungsenergien erfahrungsgemäß [68, 69] nur wenige Kilokalorien

je Mol betragen. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß im unteren Temperaturbereich der bei der Auswertung von (2.17) für Q/R eingesetzte Wert von 5000 K zu hoch ist, so daß entsprechend der vorgegebenen Gleichung der Festigkeitsverlust zu klein ausfällt. Im oberen Temperaturbereich liegen dagegen umgekehrte Verhältnisse vor. Zu erwarten sind sehr starke Bindungen mit entsprechend hohen Bindungsenergien, die möglicherweise in der Größenordnung chemischer Bindungen (100 kcal/mol) liegen. Der theoretische Festigkeitsverlust muß daher größer sein, als dies in der Praxis der Fall ist. Die Abbildungen 3 und 6 geben diese Zusammenhänge dementsprechend richtig wieder.

2.4. Diskussion des Reaktionsablaufes

Für den Reaktionsablauf ist insbesondere der Bereich extrem schnellen Festigkeitsabfalls dk/dt von Interesse. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit κ_{extr} , die hierfür maßgebend ist, läßt sich z.B. aus Gleichung (2.10) ermitteln:

$$\frac{\partial}{\partial \kappa} \left(\frac{d\kappa}{\kappa_0 \cdot dt} \right) \equiv 0 \quad (2.19)$$

führt für eine Reaktionsstufe ($\alpha = 1.0$), nach Ausführung der Differentiation von (2.10), auf die Bestimmungsgleichung

$$e^{-\kappa \cdot t} \cdot (\kappa \cdot t - 1) = 0, \quad (\kappa = \kappa_{\text{extr}}), \quad (2.20)$$

also auf

$$\kappa_{\text{extr}} = \frac{1}{t}. \quad (2.21)$$

κ_{extr} besitzt demnach für alle $t \neq 0$ und $t \neq \infty$ definierte Werte, wie dies aus physikalischen Gründen zu fordern war. Es läßt sich somit eine Zuordnung κ/κ_0 ermitteln, die für den gesamten Festigkeitsbereich die maximalen Gefälle dk/dt beschreibt. ^{*)} Nach Einsetzung von (2.21) in

*) Ein Diagramm, in dem $\kappa(T, w)$ geometrischer Ort der Maxima von dk/dt ist.

(2.10) erhält man

$$\left(\frac{1}{k_0} \cdot \frac{dk}{dt} \right)_{\text{extr}} = - \frac{1}{e} \cdot \frac{1}{t} \quad . \quad (2.22)$$

Eine Integration dieser Gleichung in den Grenzen \bar{k} bis k^* [†]) ergibt für $\bar{k}/k_0 \approx 1.0$ die Näherungsbeziehung

$$\left(\frac{k}{k_0} \right)_{\text{extr}}^* \approx 1 - \frac{1}{e} \cdot \ln \frac{t}{\bar{t}} \quad . \quad (2.23)$$

Besonders einfach werden die Verhältnisse, wenn anstelle der exakten Differentialgleichung (2.10) die partikuläre Lösung (2.11) verwendet wird. Nach Einsetzung von (2.21) in (2.11) erhält man

$$\left(\frac{k}{k_0} \right)_{\text{extr}}^* = \frac{1}{e} \quad , \quad (2.24)$$

d.h., die betrachtete Zersetzungsreaktion führt genau dann zu einem Extremum im Festigkeitsgefälle, wenn die Ausgangsfestigkeit bereits auf das e^{-1} -fache abgesunken ist.

Im Fall linearer Aufheizprogramme tritt die Aufheizgeschwindigkeit w als Parameter auf. Die Bestimmung der maximalen Gefälle dk/dT führt auf

$$\frac{\partial}{\partial w} \left(\frac{dk}{k_0 \cdot dT} \right) \equiv 0 \quad , \quad (2.25)$$

was für alle Werte $T \neq T_0$ unter Verwendung von Gleichung (2.13) die Bestimmungsgleichung

†) k_0 kann nicht als untere Grenze eingeführt werden, weil für $k = k_0$ und $t = 0$ nach (2.21) k unbeschränkt ist. Den Ergebnissen des vorhergehenden Abschnittes zufolge setzt der Festigkeitsabfall zu Beginn der Beheizung nur relativ langsam ein; es mag daher angemessen sein, in diesem Fall einen Wert k als untere Grenze einzusetzen, der nahe bei k_0 liegt.

$$\left(1 - \frac{\kappa_0}{w} \cdot (T - T_0)\right) \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot \frac{\kappa_0}{w} \cdot (T - T_0) \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} = 0 \quad (2.26)$$

ergibt. Für endliche Aufheizgeschwindigkeiten $0 < w < \infty$ ^{†)} erhält man

$$w_{\text{extr}} = \kappa_0 \cdot (T - T_0) \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (2.27)$$

bzw.

$$\left(\frac{1}{k_0} \cdot \frac{dk}{dT}\right)_{\text{extr}} = -\frac{1}{e} \cdot \frac{1}{T - T_0}. \quad (2.28)$$

Die Integration dieser Gleichung in den gleichen Grenzen wie zuvor führt auf

$$\left(\frac{k^*}{k_0}\right)_{\text{extr}} \approx 1 - \frac{1}{e} \cdot \ln \frac{T^* - T_0}{T - T_0}, \quad (2.29)$$

d.h., man erhält eine mit Gleichung (2.23) verknüpfte Beziehung, die die Maximalwerte der Gefälle dk/dT für alle denkbaren Werte von w zusammenfaßt. ^{††)}

Die Bedeutung der vorstehenden Ergebnisse ist darin zu sehen, daß auch ohne Kenntnis einer analytischen Lösung für die Ausgangsdifferentialgleichung einige - unter Umständen bereits ausreichende - Aussagen über den Reaktionsablauf gemacht werden können.

†) Die Beziehung ist auch für $w \rightarrow \infty$ identisch erfüllt und führt - wie nicht anders zu erwarten (s. Abb. 4) - auf $\frac{1}{k_0} \cdot \frac{dk}{dT} \rightarrow 0$!

††) Für die Näherungslösung nach (2.11) ergibt sich - in Übereinstimmung mit Gleichung (2.24) - nach Einsetzung von (2.27) wiederum $\left(\frac{k^*}{k_0}\right)_{\text{extr}} = \frac{1}{e}$!

2.5. Festigkeitsänderungen bei Aufheiz- und Abkühlvorgängen

In den vorhergehenden Abschnitten sind nur lineare Temperaturprogramme behandelt worden, weil dadurch hinsichtlich des gesamten Verfahrens eine größere Transparenz erreicht werden konnte, ohne daß Einschränkungen bezüglich der Allgemeinheit der Theorie in Kauf genommen werden mußten. Für den Brandfall sind allerdings andere Temperaturprogramme, insbesondere solche der Form

$$T = T_A + T_B \cdot e^{\omega \cdot t} \quad (2.30)$$

von Bedeutung, weil Exponentialfunktionen für den Ablauf natürlicher Vorgänge charakteristisch sind. Gleichung (2.30) kann beispielsweise bereits zur Beschreibung von Aufheizvorgängen ($\omega > 0$) und Abkühlvorgängen ($\omega < 0$) herangezogen werden. Aus diesem Grunde sei derartigen Funktionen ein über die allgemeine theoretische Lösung hinaus ins Detail gehendes Augenmerk geschenkt:

Mit dem Ansatz

$$\eta = \frac{\kappa_0}{\omega} \cdot \left(\ln \frac{T - T_A}{T_B} \right) \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.31)$$

erhält man ($\alpha = 1.0$) aus Gleichung (2.10)

$$\frac{dk}{k_0} = - \frac{1}{1 + \frac{Q}{RT} \cdot \frac{T - T_A}{T} \cdot \ln \frac{T - T_A}{T_B}} \cdot e^{-\eta} \cdot d\eta \quad , \quad (2.32)$$

was für $\frac{Q}{RT} \cdot \frac{T - T_A}{T} \cdot \ln \frac{T - T_A}{T_B} \rightarrow 0$ auf das Integral

$$\frac{dk}{k_0} = - e^{-\eta} \cdot d\eta \quad (2.33)$$

führt, woraus sofort

$$\frac{k}{k_0} = e^{-\frac{\kappa_0}{\omega} \cdot \left(\ln \frac{T - T_A}{T_B} \right) \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}} \quad (2.34)$$

folgt. Anhand eines Beispiels läßt sich nun zeigen, welche Konsequenzen sich aus einer solchen Gleichung für die Festigkeitsänderungen des Betons bei schneller Erwärmung mit daran anschließendem Abkühlvorgang ergeben. Die in den zugehörigen Temperaturprogrammen (vergl. Gl.(2.30)) auftretenden Parameter wurden für diesen simulierten "Versuch" wie folgt gewählt:

T a f e l 1

Parameter der vorgegebenen Temperaturprogramme

Prozeß	T_A in K	T_B in K	ω in min^{-1}	t_{max} in min
Aufheizung	288	5	0.03810	120
Abkühlung	290	483	-0.00849	600

Es ergibt sich für den gesamten Vorgang eine Maximaltemperatur von 500°C , die nach 120 Minuten erreicht wird. Nach insgesamt 720 Minuten hat sich die Ausgangstemperatur von 20°C wieder eingestellt.

In der Berechnung wurde der Frequenzfaktor aufgrund der Ergebnisse in Abschnitt 2.3. einheitlich mit 2.0 min^{-1} angesetzt, was hinsichtlich des Abkühlungsvorganges naturgemäß etwas willkürlich erscheint; die darin evtl. steckende Fehlerquelle wurde jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit der Darstellung in Kauf genommen. Um die mit der Festlegung der Aktivierungsenergie verbundenen Schwierigkeiten zu umgehen, wurde Q/R als Parameter betrachtet.

Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tafel 2 zusammengestellt. Diese Auswertung gibt die vielfach nachgewiesene und allgemein akzeptierte Tendenz, daß die Restfestigkeit (k_3) des Betons nach der Abkühlung im allgemeinen unterhalb seiner Hochtemperaturfestigkeit (k_2) liegt, deutlich wieder (vergl. auch Abb. 2 und 3). Die Ergebnisse zeigen weiterhin, daß für Q/R je nach Prozeßrichtung (Aufheizung oder Abkühlung)

unterschiedliche Werte anzusetzen sind. Daraus ist zu schließen, daß während der Abkühlung für die Festigkeitsminderung andere Zersetzungsvorgänge maßgebend sind als während der Aufheizung, eine Erkenntnis, die auch mit den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen übereinstimmt.

T a f e l 2

Festigkeitsänderungen bei Normalbeton nach schneller Aufheizung auf 500°C und sofortiger Abkühlung

Q/R in K	Aufheizung k_2/k_0	Abkühlung k_3/k_2
2000	$< 1.0 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$
3000	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-1}$
4000	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$9.9 \cdot 10^{-1}$
5000	$6.8 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^0$

2.6. Folgerungen

Diese in den vorhergehenden Abschnitten aufgrund von einfachen theoretischen Ansätzen erzielten Ergebnisse geben zu der Hoffnung Anlaß, daß eine Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Normalbetonen unter thermischer Beanspruchung durch Erfassung der kinetischen Vorgänge gelingt. Notwendig ist hierzu die Kenntnis der für die Festigkeit der Betonstruktur maßgebenden Bindungsenergien, so daß unterschiedliche Bindungstypen identifiziert werden können. Weiterhin müssen die Reaktionsbereiche der verschiedenen Phasenbestandteile und die Reaktionsmengen ermittelt werden, damit die reaktionskinetischen Parameter berechnet werden können. Die experimentelle Ermittlung dieser Größen für schnelle und langsame Aufheizvorgänge ist Gegenstand der folgenden Abschnitte. Dabei sollen zwei grundsätzlich verschiedene Untersuchungsmethoden angewendet werden: Neben den erforderlichen mechanischen Untersuchungen werden eine Reihe von physiko-chemischen Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund der mechanischen Untersuchungen soll der auf Bild 4 zunächst

hypothetisch dargestellte Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Hochtemperaturfestigkeit experimentell nachgewiesen werden. Daran anschließend wird versucht, anhand der gewonnenen Daten die reaktionskinetischen Parameter Q und K_0 durch Anwendung der Gleichungen (2.11) und (2.12) zu bestimmen. Die physiko-chemischen Untersuchungen sollen dazu führen, daß die gemessenen kinetischen Größen bestimmten physikalischen bzw. chemischen Reaktionen zugeordnet werden können, so daß eine Aussage über die Kinetik der im Beton ablaufenden Reaktionen bei hohen Temperaturen möglich wird.

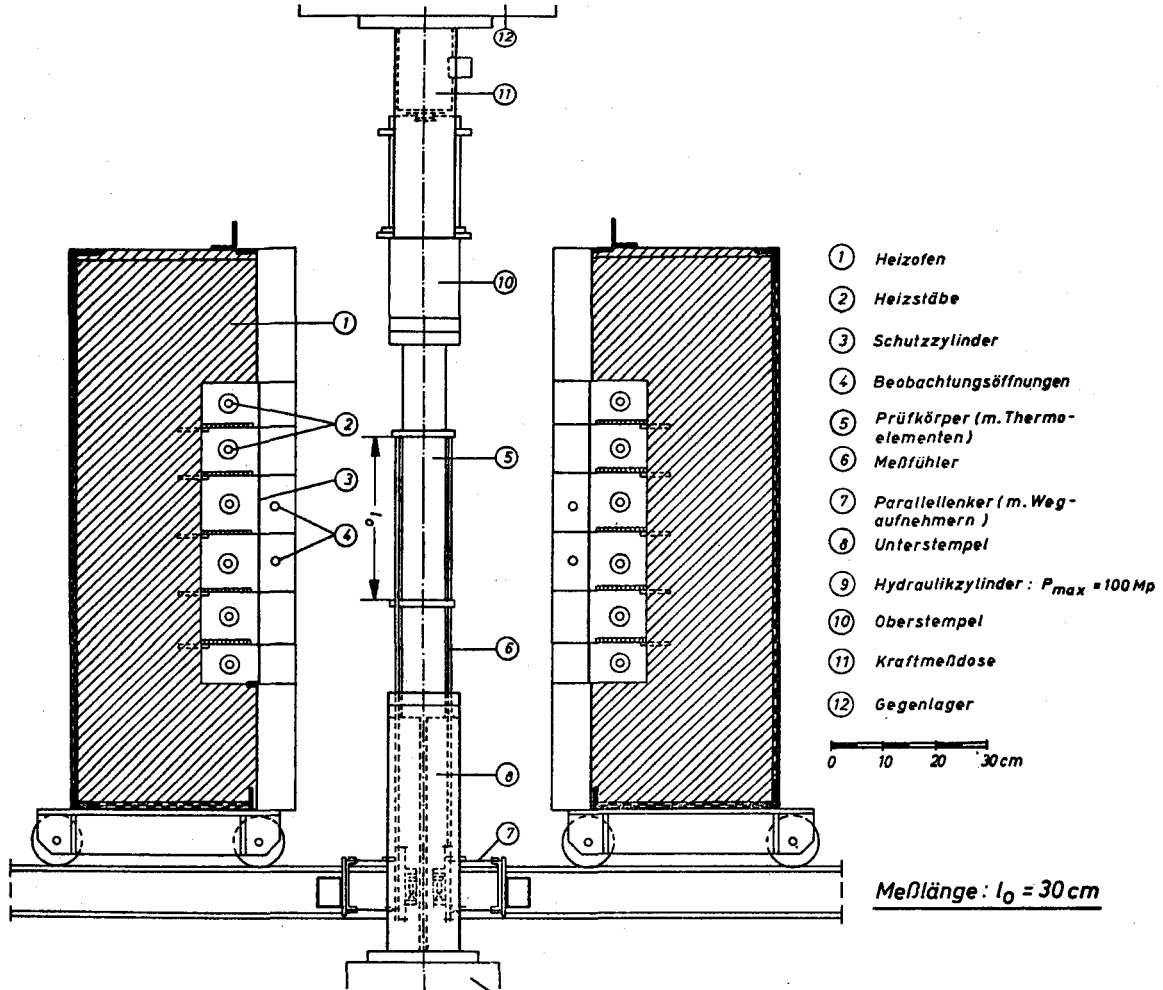
3. Mechanische Untersuchungen

3.1. Beschreibung des Versuchsaufbaues

Die mechanischen Untersuchungen wurden an der in den vergangenen Jahren am Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig entwickelten Hochtemperaturprüfanlage [70] durchgeführt. Auf der Abbildung 7 ist der neu konzipierte Prüfstand dargestellt. Die Anlage besteht aus einem zweigeteilten, elektrisch beheizten Kammerofen, in dem die Betonprobekörper entsprechend einem vorgegebenen Temperaturprogramm erwärmt werden können. Im Kurzzeitversuch (Dauer einige Stunden) beträgt die erreichbare Temperaturhöhe 1000°C , während bei Langzeitversuchen (Dauer mehrere Tage) aus technischen Gründen nicht mehr als 600°C zugelassen werden können. Die maximale Heizleistung des Ofens beträgt 38 kW.

Eine Untersuchung der Temperaturverteilung hat ergeben, daß über eine Meßlänge von 300 mm im mittleren Bereich des Ofens bei 1000°C in axialer Richtung maximale Temperaturdifferenzen von ± 20 K zu erwarten sind, die bei 600°C Maximaltemperatur jedoch nur ± 10 K betragen. Die Temperaturverteilung im Ofen ist demnach relativ homogen, so daß alle Anforderungen, die hinsichtlich einer Isothermie der Probekörper während der Versuche gestellt werden müssen, als erfüllt angesehen werden können. Die Temperaturregelung bei Erwärmung der Betonproben erfolgt durch einen Zweipunktregler, wobei als Regelsignal im allgemeinen und

**Bild 7: Hochtemperaturprüfstand für
Betonuntersuchungen**



bei den hier berichteten Versuchen stets die Oberflächentemperatur der Probekörper verwendet wird.

Die Belastungseinrichtung der Hochtemperaturanlage besteht aus einer hydraulischen 100 Mp-Pressen mit eingebauter Lastkonstanthaltung, so daß Zeitstandsversuche möglich sind. Zur genauen Einstellung der Belastung wurde das zur Presseneinrichtung gehörende Pendelmanometer (Grobeinstellung) durch eine elektrische Kraftmeßdose (Feineinstellung) ergänzt. Die Kraftmeßdose ist außerhalb des Kammerofens direkt über dem Probekörper eingebaut, so daß ein direkter Kraftfluß gewährleistet ist. Die verwendeten Druckstempel sind mit einer kleinen konzentrischen Bohrung versehen, so daß die zur Temperaturmessung notwendigen Thermoelemente der Probekörper unmittelbar aus dem Ofen herausgeführt werden können. Bild 8 zeigt den Kammerofen und die Belastungseinrichtung der Versuchsanlage nach Einbau eines Betonprobekörpers.

Zu erwähnen ist noch das zur Anlage gehörende Dilatometersystem. Als wesentliche Bauelemente sind zu nennen: der Wegabnehmer, die Meßfühler aus Kieselglas, die Parallellenkler und die induktiven Wegaufnehmer. Im Zusammenhang mit den hier durchgeführten Versuchen kommt diesem System jedoch nur sekundäre Bedeutung zu, da Verformungen zunächst nicht studiert werden sollten.

3.2. Beschreibung der Probekörper und des Mischungsaufbaues

Im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der durchzuführenden Messungen wurde der Herstellung der zylindrischen Probekörper und dem Mischungsaufbau besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Bei Festigkeitsuntersuchungen an Betonen spielt die Probekörperform und -größe eine erhebliche Rolle. Von Bedeutung sind insbesondere der Schlankheitsgrad ($\lambda = \text{Probenlänge} / \text{Probendurchmesser}$) und die Querschnittsform der Probekörper. Es hat sich gezeigt, daß das Bruchverhalten von Probekörpern geringer Höhe ganz wesentlich durch die Reibungsverhältnisse zwischen der Probenstirnfläche und dem Druckstempel bestimmt wird. Nach [71] sind für Betonuntersuchungen Schlankheitsgrade

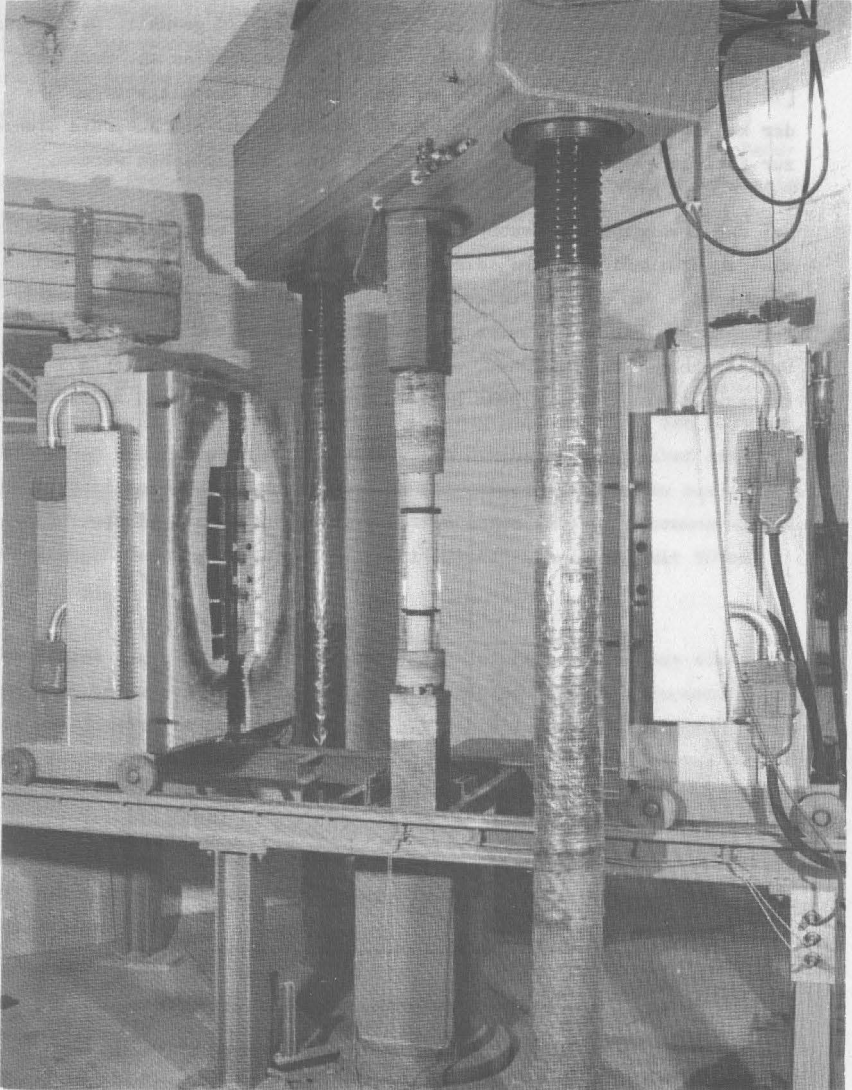


Bild 8 *Belastungseinrichtung und Kammerofen
des Hochtemperaturprüfstandes*

zwischen $\lambda = 3$ und $\lambda = 5$ am besten geeignet. In der vorliegenden Untersuchung wurde daher ein mittlerer Wert von $\lambda = 3,75$ gewählt. Die kleinste Probenabmessung hängt vom Größtkorn des Zuschlagstoffes ab. Nach Walz [72] sollte die Ausdehnung des größten Kornes des Zuschlagstoffes $1/5$ der kleinsten Bauteilabmessung nicht überschreiten. Als äußerste Grenze zur Erzielung aussagefähiger Ergebnisse kann $1/3$ angesehen werden.

Bei der Erwärmung von Betonprobekörpern entstehen unvermeidliche, radiale Temperaturdifferenzen, die - abgesehen von den thermischen Randbedingungen - von den Stoffeigenschaften und der Geometrie der Probekörper abhängen. In [56] wurden darüber theoretische und experimentelle Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse auf der Abbildung 9 wiedergegeben sind. Daraus geht hervor, daß bei 80 mm dicken, zylindrischen

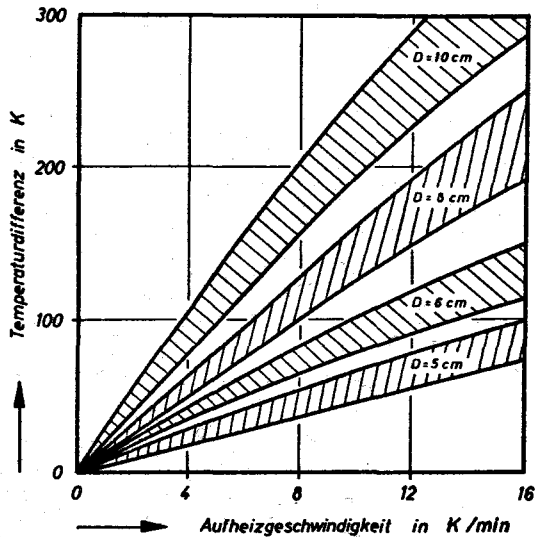


Bild 9: Unvermeidliche radiale Temperaturdifferenzen bei linearer Aufheizung zylindrischer Betonprobekörper

Probekörpern und 2 K/min Aufheizgeschwindigkeit radiale Temperaturdifferenzen von maximal 50 K zu erwarten sind. Für physiko-chemische Untersuchungen erscheint dieser Wert untragbar hoch, jedoch muß dabei berücksichtigt werden, daß zur Einhaltung kleinerer Temperaturdifferenzen neben einer Verringerung der Aufheizgeschwindigkeit nur noch eine Reduzierung der Probekörperdurchmesser in Frage kommt. Vor dieser Schwierigkeit standen viele andere Forscher und entschieden sich für zu kleine Probekörper, die nicht mehr aus Beton, sondern aus Mörtel hergestellt werden mußten, was den praktischen Verhältnissen nicht entspricht. Aus betontechnologischen Gründen sollte das Größtkorn der Mischung nicht unter 15 mm liegen, so daß aufgrund der obigen Überlegungen ein Durchmesser von 80 mm wünschenswert ist. Hinsichtlich der Probekörperabmessungen mußte in den Versuchen daher ein Kompromiß zwischen den physiko-chemischen und den dazu entgegengesetzten betontechnologischen Anforderungen eingegangen werden, wobei bewußt gewisse Unschärfen bezüglich der auftretenden radialen Temperaturdifferenzen in Kauf genommen wurden. Die Probekörperdurchmesser wurden schließlich einheitlich mit 80 mm festgelegt.

Da es sich als unmöglich erwies, die gesamten Probekörper aus einer Mischung herzustellen, mußte in mehreren Serien betoniert werden. Es war also darauf zu achten, daß hinsichtlich des verwendeten Zuschlagmaterials und des Zementes während des gesamten Betonierzeitraumes von rund 3 Monaten keine Änderungen eintraten. Der Mischungsaufbau ist in Tafel 3 angegeben. ^{†)} Er kann als repräsentativ für alle verwendeten Betonmischungen angesehen werden. Insbesondere wurde darauf geachtet, daß das Ausbreitmaß von 35,5 cm bei allen Mischungen möglichst genau eingehalten wurde.

†) Das gesamte Datenmaterial der einzelnen betontechnologischen Parameter wird in einem gesonderten Versuchsbericht zusammengefaßt.

T a f e l 3

Mischungsaufbau der verwendeten Betonprobekörper

Portlandzement 350 F Teutonia	340 kg/m ³
Kieszuschlag 0 - 3 mm	625 kg/m ³
" 3 - 7 mm	480 kg/m ³
" 7 - 15 mm	735 kg/m ³
Wassorzementfaktor	~ 0,54
Ausbreitmaß	35,5 ± 1 cm

Als Zuschlagmaterial fand Kies der im Raume Braunschweig gelegenen Gruben Wedtlenstedt und Sonnenberg mit einem SiO₂-Anteil von über 85 % Verwendung. Eine Grobanalyse nach Gesteinsanteilen ergab für die Kiesfraktion von 7 bis 15 mm Korndurchmesser etwa folgende Zusammensetzung:

1. Quarzit	50 Gew.-%
2. Feuerstein	25 Gew.-%
3. Granit und granitähnliche Gesteine	15 Gew.-%
4. Sandsteine, Grauwacken, Kieseliefer, Limonit, Kalkstein und ein unbestimmter Rest	10 Gew.-%

Für die Korngruppen 3 - 7 mm und 0 - 3 mm schienen grob ähnliche Zusammensetzungen vorzuliegen, wobei der Anteil von Quarzit mit geringer werdendem Korndurchmesser ansteigt, so daß bei 0 - 3 mm ungefähr

1. Quarzit	75 - 85 Gew.-%
2. Feuerstein, Granit, usw.	15 - 25 Gew.-%

vorhanden waren. Eine genauere Analyse wurde bei dieser Korngruppe nicht vorgenommen, weil das Auszählen von Gesteinsanteilen ohnehin nur ein relativ grobes Verfahren ist.

Die Probekörper wurden stehend in einer eigens zu diesem Zweck herge-

stellten Stahlschalung betoniert. Bohrkerns konnten nicht verwendet werden, weil in jedem Probekörper 5 Thermoelemente einbetoniert waren, deren Lage genau definiert sein mußte. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß der herstellungsbedingte Schlempebereich - der in der Größenordnung von 1 bis 2 % der Querschnittsfläche liegt - die Messungen nicht merklich beeinflußt hat.

Der Beton wurde durch Rütteln auf dem Hochfrequenztafel verdichtet. Die Rüttelzeit betrug 25 s. Nach dem Ausschalen wurden die Proben 7 Tage lang unter Wasser gehalten und danach in einem Klimaraum bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die 28-Tage-Festigkeit der für Vergleichszwecke hergestellten Würfel mit 20 cm Kantenlänge lag bei 530 kp/cm². Eine Auswertung der Streuungen aller Betonmischungen ergab, daß - bezogen auf das Mittel aller Werte - die Festigkeitsschwankungen unter ± 5 % lagen - ein für die vorliegende Untersuchung ausreichender Wert.

Geprüft wurde im Betonalter zwischen 160 und 240 Tagen. Die Prüfung umfaßte jeweils eine Betonserie, bestehend aus 10 Probekörpern und einem Satz aus drei Würfeln, die zusammen mit drei Probezylindern für Vergleichszwecke im Prüffalter abgedrückt wurden. Zur Prüfung einer Serie waren mindestens zwei Wochen erforderlich. Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß eine mögliche Nacherhärtung der Probekörper in diesem kurzen Zeitraum aufgrund des hohen Betonalters und des verwendeten Zementes PZ 350 F unberücksichtigt bleiben kann. Die Vergleichsfestigkeit der Würfel lag im Prüfungszeitraum bei rund 560 kp/cm². Eine Trocknung von Probestücken bei 105°C ergab, daß die Gleichgewichtsfeuchte im Prüffalter für alle Betonserien ziemlich genau 2,3 % betrug. Aufgrund der sorgfältigen Herstellung und Kontrolle der Mischungen kann davon ausgegangen werden, daß eventuell vorhandene Unterschiede zwischen den einzelnen Betonserien so gering waren, daß merkliche Auswirkungen auf die Versuchsergebnisse auszuschließen sind.

3.3. Versuchsergebnisse

Die Tatsache, daß alle bisher an Normalbetonen durchgeführten Hochtempe-

raturuntersuchungen nicht ausgereicht haben, um die in Abschnitt 2. theoretisch begründeten Abhängigkeiten aufzuzeigen, kann zum Teil durch Unterschiede in der Versuchsführung der einzelnen Forscher erklärt werden. Neben den Probekörperformen und -größen wurde insbesondere den mechanischen Randbedingungen in diesem Zusammenhang viel zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Aus Versuchen bei Raumtemperatur ist bekannt, daß die Belastungsgeschwindigkeit bei der Bestimmung von Festigkeitskennwerten eine maßgebliche Rolle spielt. Bei hohen Temperaturen dürfte dies nicht anders sein; im Gegenteil, es ist aufgrund der zunehmenden Plastifizierbarkeit des Betons möglicherweise mit einem noch stärkeren Einfluß zu rechnen.

Bei Hochtemperaturuntersuchungen in Verbindung mit instationären Temperaturbeanspruchungen läßt sich der Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit sehr leicht eliminieren. Die "dynamische" Prüfmethode muß lediglich durch eine "statische" Prüfmethode ersetzt werden; d.h., zu Beginn der thermischen Behandlung muß der zu untersuchende Probekörper einer definierten, konstanten, einachsigen Druckbelastung, die in einem bestimmten Verhältnis zu seiner Normaldruckfestigkeit bei 20 °C steht, unterworfen werden. Die aufgebrachte Last wird während des gesamten Versuchs konstant gehalten, bis - entsprechend dem gefahrenen Temperaturprogramm - ein Versagen des Probekörpers eintritt. Diese bei Warmkriechversuchen angewandte Versuchstechnik liefert im allgemeinen höhere Festigkeitswerte als die bei üblichen Hochtemperaturversuchen geübte Technik, den Probekörper unbelastet aufzuheizen und nach Erreichen einer bestimmten Temperatur abzudrücken. Zwischen diesen beiden Verfahren liegt beispielsweise die von Fischer [25] und Abrams [16] geübte Versuchstechnik, bei der die Probekörper teilweise unter einer bestimmten Vorlast erwärmt, dann jedoch vor Erreichung der kritischen Betontemperatur, d.h., der Temperatur, bei der eine spontane Deformation eintritt, abgedrückt wurden.

Festigkeitskennwerte, die nach der hier vorgeschlagenen "statischen" Prüfmethode ermittelt wurden, sind bisher noch nicht bekannt geworden, obwohl im Hinblick auf die Beurteilung der Tragfähigkeit mancher tragender Betonbauteile im Feuer - diese Bauteile werden unter Last erwärmt -

eine Kenntnis derartiger Kennwerte sehr wertvoll wäre. In der vorliegenden Arbeit wurde aus diesem Grunde diese im Hinblick auf den Brandfall praxisingerechte "statische" Prüfmethode gewählt ⁺⁾ , womit gleichzeitig der unerwünschte Parameter Belastungsgeschwindigkeit eliminiert werden konnte.

In Tafel 4 sind die Versuchsergebnisse von insgesamt 5 geprüften Betonserien wiedergegeben. Jeder angegebene Versuchswert ist ein Mittelwert aus mindestens zwei, teilweise sogar drei oder mehr Versuchen. Die in

T a f e l 4

Kritische Betontemperatur in Abhängigkeit von der statischen Belastung und der Aufheizgeschwindigkeit

relative Festigkeit (bezogen auf β_{Do}) in %	Aufheizgeschwindigkeit in K/min		
	0.5 - 2	2 - 4	4 - 6
100	20 °C	20 °C	20 °C
95,2	65 °C	177 °C	289 °C
83,3	431 °C	481 °C	530 °C
71,4	521 °C	533 °C	546 °C
59,5	556 °C	581 °C	605 °C
47,6	620 °C	639 °C	659 °C
35,7	723 °C	746 °C	768 °C
23,8	820 °C	837 °C	854 °C
11,9	-	-	-

Tafel 4 angegebenen kritischen Betontemperaturen sind diejenigen Temperaturen, bei denen die unter konstanter Last stehenden Probekörper während der Aufheizung versagten.

In die Probekörper waren - wie schon erwähnt - jeweils 5 Thermoelemente mit einbetoniert, von denen zwei direkt unter der Oberfläche lagen, so

⁺⁾ Es sollte dabei nicht übersehen werden, daß für viele Betonbauteile bei wirklichen Bränden eine Veränderung der äußeren Belastung charakteristisch ist.

daß die kritische Betontemperatur - durch Mittelung mehrerer Meßstellen - mit großer Genauigkeit bestimmt werden konnte. Bei allen Versuchen ging der Bruchquerschnitt durch die Mitte der Probe, wobei durchweg eine symmetrische kegelförmige Bruchausbildung zu beobachten war. Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß bei den Versuchen mit 6 K/min Aufheizgeschwindigkeit die auf Bild 9 dargestellten radialen Temperaturdifferenzen von ungefähr 100 K tatsächlich erreicht wurden, so daß vom physiko-chemischen Standpunkt gesehen wesentlich höhere Aufheizgeschwindigkeiten nicht mehr zugelassen werden können, obwohl dieses aus theoretischen Gründen natürlich besonders wünschenswert erscheint.

Ein Einfluß von evtl. vorhandenen Temperaturspannungen auf die Versuchsergebnisse kann weitgehend ausgeschlossen werden. Abgesehen von den nachgewiesenen Warmkriecheigenschaften [70] von Normalbetonen muß insbesondere bei dem hier angewandten statischen Prüfverfahren davon ausgegangen werden, daß durch die aufgebrachte statische Belastung thermisch bedingte Spannungen (Zwängungen) - falls überhaupt vorhanden - vollständig überdrückt werden. Aufgrund der Überlegungen von Waubke (vergl. [52], insbesondere S. 93) kann in diesem Fall jedoch davon ausgegangen werden, daß derartige Spannungen nicht merklich in Erscheinung getreten sind.

Aus den Werten in Tafel 4 geht eindeutig die theoretisch begründete Abhängigkeit zwischen Aufheizgeschwindigkeit und kritischer Betontemperatur hervor. Es soll hier jedoch darauf hingewiesen werden, daß es zwischen den gewählten Geschwindigkeitsklassen, bezogen auf die Einzelwerte, durchaus Überschneidungen gab. Für statistische Betrachtungen ist das jedoch ohne Bedeutung, weil für die Bestimmung signifikanter Einflußgrößen nur das Wertekollektiv von Bedeutung ist. Eine Begründung für die in Einzelfällen festgestellten Überschneidungen läßt sich leicht angeben: Es ist bekannt, daß selbst bei sorgfältigster Herstellung einer Betonmischung die Festigkeitswerte der einzelnen Probekörper um $\pm 10\%$ schwanken können, so daß allein schon bei der Festlegung der Bezugsfestigkeiten gewisse Fehler in Kauf genommen werden müssen.

In Tafel 4 wurde die relative Betonfestigkeit unter statischer Last bei 20°C zu 100 % angenommen. Das bedeutet, daß als Bezugsfestigkeit in diesem Fall nicht auf die üblicherweise gewählte Kurzzeitfestigkeit zurückgegriffen werden konnte, sondern als Bezugsgröße die Dauerstandfestigkeit des Betons herangezogen werden mußte. Über die Dauer- und Zeitstandfestigkeit von Betonen liegt eine verhältnismäßig umfangreiche Literatur vor [73]. Eine gute Übersicht der bis 1959 durchgeführten Untersuchungen wird von Nordby [74] gegeben. Trotz intensiver Untersuchungen in der folgenden Zeit [75 bis 77] sind bis heute noch nicht alle Fragen auf diesem Gebiet geklärt. Sicherlich liegt das auch daran, daß Zeitstanduntersuchungen im allgemeinen relativ aufwendig und damit auch teuer sind.

Nach Rüschi [78, 79] liegt die Dauerstandfestigkeit eines unter einachsiger Belastung stehenden Betonprobekörpers bei 77 % seiner Kurzzeitfestigkeit. Wittmann [80, 81] kommt aufgrund theoretischer Überlegungen zu Werten, die zwischen 78 % und 86 % liegen. Beres [82] dagegen gibt einen Wert von 89 % an. Die hier angegebenen Zahlenwerte zeigen, daß die Größenordnung der Dauerstandfestigkeit zwar relativ gut bekannt ist, hinsichtlich ihrer genauen Festlegung im Einzelfall aber doch noch große Unsicherheiten bestehen. Von Glücklicher [83 bis 85] durchgeführte theoretische und experimentelle Untersuchungen haben ergeben, daß das zeitabhängige Versagen eines statisch belasteten Betonkörpers im wesentlichen durch zwei Mechanismen bestimmt wird:

- 1.) verzögerte Elastizität und
- 2.) zeitabhängige Mikrorißbildung.

Aufgrund einer rheologischen Auswertung der experimentellen Ergebnisse von Rüschi definiert Glücklicher den Begriff der "wahren Festigkeit" des Betons. Die "wahre Festigkeit" ist dann erreicht, wenn eine schnelle Rißfortpflanzung (spontane Deformation) eintritt. Aus seinen theoretischen und praktischen Untersuchungen leitet Glücklicher für die Dauerstandfestigkeit von Beton einen Wert von 84 % der Kurzzeitfestigkeit her, der

nach allem, was bisher bekannt geworden ist, als sehr zuverlässig angesehen werden muß. In dieser Arbeit wurde deshalb die Bezugsfestigkeit, d.h., die Dauerstandfestigkeit des Betons bei Raumtemperatur, mit diesem Wert identifiziert.

Über die Zeitstandfestigkeit des Betons bei hohen Temperaturen ist bisher noch nichts bekannt geworden. Es wurden deshalb vom Autor selbst

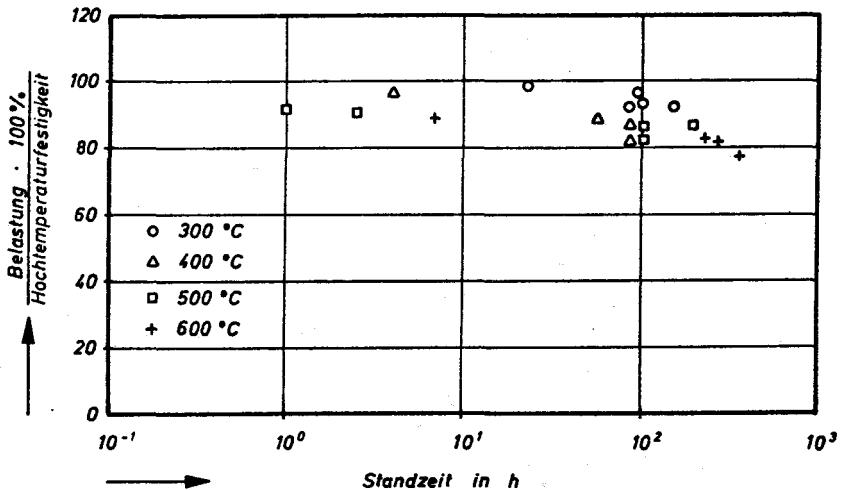


Bild 10: Zeitstandfestigkeit von Beton bei hohen Temperaturen

einige Tastversuche durchgeführt, um hierüber etwas Aufschluß zu gewinnen. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß nach Ermittlung der Hochtemperaturfestigkeit (Kurzzeitfestigkeit) von Betonprobekörpern, gleichartige Probekörper (nach ihrer Erwärmung) einer nahe dieser Festigkeit liegenden konstanten Belastung ausgesetzt wurden. Bei konstant gehaltener Temperatur wurde der Zeitpunkt bis zum Versagen (Zeitstandfestigkeit) gemessen. Die vorläufigen Untersuchungsergebnisse sind auf der Abbildung 10 wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß die Zeitstand-

festigkeit von Beton auch bei hohen Temperaturen sehr gut ist und wesentliche Abweichungen von den oben genannten Werten in dem Untersuchungszeitraum von maximal 10^3 Stunden nicht zu erwarten sind.

Es wurde bereits erwähnt, daß die Streuung bei der Festlegung der Bezugsfestigkeit ungefähr $\pm 5\%$ betrug. Daraus ergibt sich für die in Tafel 4 bei rund 95 % bezogener Festigkeit liegenden Werte eine gewisse Unsicherheit, die sich tatsächlich auch in einer größeren Streuung der Einzelwerte in den Versuchen mit hoher Ausnutzung bemerkbar machte. Bei geringerer Ausnutzung der Probekörper wurde diese Streuung nicht beobachtet - im Gegenteil: die Einzelwerte waren durchweg gut reproduzierbar.

3.4. Bedeutung der Versuchsergebnisse

Die in Tafel 4 angegebenen Ergebnisse lassen einige wichtige Schlüsse zu, die von grundsätzlichem Interesse für das Verhalten hydraulischer Baustoffe bei hohen Temperaturen sind, darüberhinaus jedoch auch speziell für das Verhalten von Konstruktionsbetonen im Brandfall von Bedeutung sein dürften.

Die experimentell nachgewiesene Aufspaltung der Festigkeitskurven beweist, daß überhaupt zeitabhängige Zersetzungsreaktionen im Beton stattgefunden haben. Das bedeutet weiterhin, daß die Beschreibung des Materialverhaltens eines thermisch beanspruchten Bauteils nur dann Aussicht auf Erfolg hat, wenn es gelingt, die kinetischen Vorgänge im Beton auf der Grundlage der aus der physikalischen Chemie bekannten Beziehungen zu erfassen. Im Abschnitt 2. ist eine zu diesem Zweck entwickelte Theorie vorgeschlagen, mit deren Hilfe die für eine thermisch bedingte Zerstörung von Normalbeton maßgebenden kinetischen Parameter bestimmt werden können.

Für den Brandfall mögen die Ergebnisse in Tafel 4 von besonderer Bedeu-

tung sein, weil damit eindeutig nachgewiesen wird, daß es für das Versagen eines Betonbauteils nicht gleichgültig ist, ob es langsam oder schnell aufgeheizt wird. Dies gilt natürlich auch für die Abschätzung der verbliebenen Tragfähigkeit eines brandbeanspruchten Bauteils, das nicht versagte! Bei gleichbleibender Ausnutzung der Proben wurden nach Tafel 4 Temperaturdifferenzen von über 50 K nachgewiesen. Bei 5 K/min Aufheizgeschwindigkeit bedeutet das immerhin Zeitunterschiede von über 10 min. Das bestätigt im übrigen voll und ganz die in [86] durchgeführten Untersuchungen, die im Hinblick auf die Umrechnung von natürlichen Bränden auf die Brandbeanspruchung nach DIN 4102 durchgeführt wurden. Es hat sich auch dort gezeigt, daß bei Betonbauteilen, je nach Aufheizgeschwindigkeit, größere Abweichungen bei der Bestimmung der äquivalenten Branddauer auftreten - eine unmittelbare Folge der beschriebenen zeitabhängigen Vorgänge.

Es ist natürlich möglich, daß die hier nachgewiesenen Einflußgrößen für das Brandschutzwesen nur als unwesentlich erachtet werden, weil in anderen Parametern wesentlich größere Ungenauigkeiten enthalten sind. Bei theoretischen Berechnungen, beispielsweise des Brandverhaltens von Betonbauteilen im Feuer, können derartige Vereinfachungen jedoch kaum zugelassen werden, so daß aufgrund der neuen Ergebnisse gewisse Änderungen in den z.Z. angewandten Berechnungsmethoden nahegelegt werden, z.B. durch Einführung der kritischen Betontemperatur bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Aufheizgeschwindigkeit.

Darüberhinaus liefern die Versuchsergebnisse eine zusätzliche Erklärungsmöglichkeit für die großen Unterschiede zwischen den von verschiedenen Forschern auf dem Gebiet der Hochtemperaturforschung vorgelegten Daten. Dieses gilt gleichermaßen für Kriechwerte, Festigkeitswerte und Elastizitätsmoduln. Insofern ist es auch nicht weiter erstaunlich, daß die theoretische Erfassung des Verhaltens von Betonbauteilen im Feuer immer noch große Schwierigkeiten bereitet. Es ist sogar wahrscheinlich, daß ein Großteil des vorliegenden Datenmaterials über das Hochtemperaturverhalten von Normalbetonen unter Randbedingungen ermittelt wurde, die es für theoretische Bauteiluntersuchungen nur bedingt verwertbar machen.

4. Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter

4.1. Bedeutung der Aktivierungsenergie

Von alters her gilt als Grundaufgabe der Naturwissenschaft, die Kräfte zu verstehen, die die Materie zusammenhalten. Indes, zwischen den Stoffumwandlungen, die der Chemiker studiert, und den mechanischen Eigenschaften fester Körper liegt eine weite Kluft, die bis heute noch nicht vollständig überbrückt werden konnte [87]. Die Fortschritte der letzten Jahrzehnte sind jedoch unbestritten. Immerhin können die zwischen einfachen Verbindungen herrschenden Bindungsenergien mittlerweile berechnet werden, so daß über den grundsätzlichen Aufbau chemisch einheitlicher Stoffe ziemlich genaue Aussagen gemacht werden können [88].

Die Reaktionskinetik lehrt jedoch, daß der Ablauf chemischer Reaktionen nicht nur von den Bindungsenergien der einzelnen Moleküle oder Atome bestimmt wird, sondern daß diese erst durch innere Umgestaltungen oder äußere Einflüsse in einen reaktionsfähigen Zustand versetzt werden müssen [89 bis 91]. Betrachtet sei beispielsweise die Gasreaktion des HJ-Zerfalls:



Obwohl die Bindungsenergie der HJ-Bindung ungefähr 71 kcal/mol beträgt, wurde die Aktivierungsenergie dieser Reaktion [89] nur zu etwa 44 kcal/mol bestimmt. Man sieht daran, daß in diesem Fall die Reaktion schon durch eine Lockerung der Bindung erfolgen kann, eine vollständige Sprengung ist nicht nötig. Es liegt daher nahe, die Reaktionsbereitschaft der Moleküle durch ihren Energieinhalt zu kennzeichnen und alle die Moleküle als reaktionsfähig oder aktiv anzusehen, deren augenblicklicher Energieinhalt einen gewissen Betrag, die Aktivierungsenergie, überschreitet. Beim Zusammenstoß zweier derart aktivierter Moleküle ist nach Arrhenius eine Reaktion möglich. Die moderne Theorie der Kinetik hat diese Ansicht im wesentlichen beibehalten.

Eine anschauliche Deutung der Aktivierungsenergie ist für einfache Homogenreaktionen möglich. Für Reaktionen, beispielsweise entsprechend

Gleichung (4.1), gilt im Gleichgewichtszustand

$$K_c = \frac{\overset{\leftarrow}{K}}{\vec{K}} \quad (4.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion kann darin durch das Arrheniussche Gesetz angegeben werden. Logarithmiert man Gleichung (4.2) und differenziert die gefundene Beziehung nach der Temperatur, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Arrheniusgleichung

$$RT^2 \cdot \frac{d \ln K_c}{dT} = Q^{\leftarrow} - Q^{\rightarrow} \quad (4.3)$$

und unter Verwendung der van't Hoff'schen Gleichung

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{reakt}}}{R \cdot T^2} \quad (4.4)$$

erhält man schließlich

$$\Delta H_{\text{reakt}} = Q^{\leftarrow} - Q^{\rightarrow} \quad (4.5)$$

Die Differenz der Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion entspricht in so einem Fall zahlenmäßig der Reaktionsenthalpie. Die Gleichung gilt (näherungsweise) bei einfachen Reaktionsschritten, bei zusammengesetzten Reaktionen kann sie nicht angewendet werden. Mit diesem Beispiel sollte lediglich der hier noch überschaubare Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Bildungswärme umrissen werden.

Da man es bei der Zersetzung der Betonstruktur auf jeden Fall mit einer Reaktionskette zu tun haben wird, bei der auch Parallelschritte auftreten, kann mit der experimentell gefundenen Aktivierungsenergie kein unmittelbarer Bezug auf eine atomare Einzelreaktion ausgedrückt werden. Die Größenordnung der ermittelten Aktivierungsenergien kann im vorliegenden Fall daher nur Hinweise auf die Reaktionsgrundschritte vermitteln. Für eine einstweilige, vorsichtige Abschätzung sind auf der Abbildung 11 die bei der Zersetzung eines Hydrats vorliegenden Energieverhältnisse schematisch dargestellt. Daraus geht hervor, daß bei der

Entwässerung Aktivierungsenergien zu erwarten sind, die in der Größenordnung der Energieanteile liegen, die z.B. bei der Anlagerung von Kristallwasser an Hydrosilikate festgestellt wurden. Von Mčedlov-Petrosjan ([92], S. 203) werden dafür Werte angegeben, die bei 72 kcal/mol liegen.

Liegen in einem System verschiedene Phasen nebeneinander vor - und dieses ist im Beton sicherlich der Fall -, so hängt die Reaktionsgeschwindigkeit oftmals nicht nur von der eigentlichen Umsetzung ab, sondern

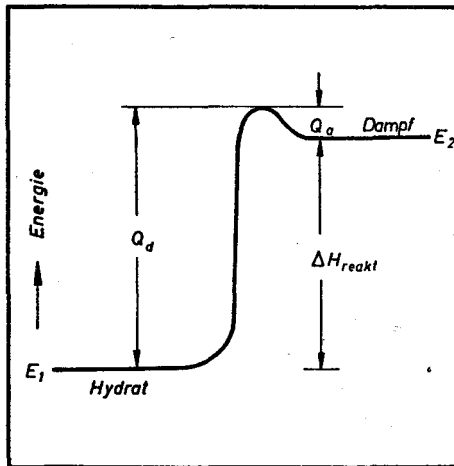


Bild 11: Bedeutung der Aktivierungsenergie bei der Zersetzung von Hydraten

das Abführen der Reaktionsprodukte aus der Reaktionszone spielt eine viel größere Rolle. Im folgenden soll deshalb auch die Größenordnung der im Beton bei Grenzflächenreaktionen zu erwartenden Aktivierungsenergien abgeschätzt werden:

Das Sorptionsgleichgewicht eines porösen Körpers kann allgemein durch eine Funktion

$$f(a, p, T) = 0 \quad (4.6)$$

beschrieben werden, worin a die Molalität des adsorbierten Stoffes ist. Bei konstanter Molalität erhält man aus (4.6) die Adsorptionsisostere, d.h., jedem Partialdruck p in der Gasphase entspricht eine bestimmte Temperatur in der Sorptionsphase. Per Definition ergibt sich die isothermische molare Adsorptionsenthalpie aus der Gleichung

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a = \frac{(\Delta H)_a}{RT^2} \quad (4.7)$$

Durch Integration von (4.7) erhält man eine formal mit der Clausius-Clapeyronschen Gleichung übereinstimmende Beziehung:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (4.8)$$

die im allgemeinen zur experimentellen Bestimmung der Sorptionswärme benutzt wird. Weiterhin ist aus der Lehre über das chemische Gleichgewicht der Zusammenhang zwischen freier Reaktionsenthalpie und der Gleichgewichtskonstanten bekannt:

$$\Delta G_{\text{reakt}} = -RT \cdot \ln K_c \quad (4.9)$$

Für Grenzflächenreaktionen kann bei festliegender Molalität und Temperatur die Gleichgewichtskonstante durch den Druck ersetzt werden:

$$\Delta G_{\text{reakt}} = -RT \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad (4.10)$$

Differenziert man (4.10) nach der Temperatur, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial (\Delta G_{\text{reakt}}/RT)}{\partial T}\right)_a = -\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a \quad (4.11)$$

Aufgrund der Überlegungen in Abschnitt 2.1. kann andererseits in gewissen Druckbereichen jedem Druck eine bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit zugeordnet werden (Reaktion 1. Ordnung), deren Temperaturabhängigkeit durch die Arrheniussche Beziehung gegeben ist. Aus (4.11) ergibt sich damit nach Ausführung der Differentiation auf der rechten Seite

$$\left(\frac{\partial (\Delta G_{\text{reakt}}/RT)}{\partial T} \right)_a = - \frac{Q}{RT^2} \quad (4.12)$$

Vergleicht man (4.7), (4.11) und (4.12) untereinander, so ergibt sich, daß die zu erwartenden Aktivierungsenergien der Grenzflächenreaktionen im Beton in der Größenordnung experimentell bestimmter Sorptionswärmen liegen müssen. Aus der Literatur sind einige Werte über die Sorption von H_2O in porösen Materialien bekannt: Von Harmathy [93] werden für bestimmte Ziegel Sorptionswärmen von 10 bis 12,5 kcal/mol angegeben. Umfangreiche Untersuchungen an Zeolithen [94] haben noch größere Werte ergeben. Für Chabasit werden von Tiselius [95] Sorptionswärmen von 15 bis 17 kcal/mol mitgeteilt, während Barrer [96] sogar Werte zwischen 20 und 30 kcal/mol festgestellt hat. Dabei sollen nach Barrer keine spezifisch chemischen Wechselwirkungen zwischen dem Chabasit und den adsorbierten Wassermolekülen bestehen. Von Schmidt [97] werden in diesem Zusammenhang die Porenabmessungen des Chabasit mit $35 \cdot 10^{-8}$ cm angegeben, eine Größenordnung, die etwa den kleinsten gemessenen Porenradien in Normalbetonen (vergl. [43], S. 38) entspricht und die darüberhinaus auch bei der Untersuchung des Gels der Kieselsäure [98] als untere Durchmessergränze der noch als Poren wirkenden Hohlräume erkannt wurde.

Vom theoretischen Standpunkt ist demnach zu erwarten, daß die experimentellen Ergebnisse unterschiedliche Aktivierungsenergien liefern, so daß es möglich wird, Unterscheidungen zwischen Grenzflächenreaktionen (Energien um 10 kcal/mol) und Dehydratationsvorgängen (Energien um 70 kcal/mol) zu treffen. Sofern sich zwischen den verschiedenen Bindungstypen klare Abgrenzungen ergeben, wäre damit ein wesentlicher Schritt zur Erklärung der Hochtemperatureigenschaften von Konstruktionsbetonen getan. Abgesehen vom Brandfall wäre dies auch im Hinblick auf eine Anwendung von Normalbetonen im Reaktordruckbehälterbau bei Temperaturen über $200^\circ C$ von grundsätzlicher Bedeutung.

4.2. Bestimmung der Aktivierungsenergie

Mit den Ergebnissen von Abschnitt 3.3. wurde der experimentelle Beweis

erbracht, daß aufgrund der Kinetik physiko-chemischer Prozesse die Aufheizgeschwindigkeit den Zeitpunkt des Zusammenbruches der Betonstruktur maßgeblich beeinflusst. Die daraus zu ziehenden Schlußfolgerungen sind naturgemäß nicht nur von praktischer Bedeutung, worauf in 3.4. bereits kurz hingewiesen wurde, sondern sie haben weitgehende theoretische Konsequenzen, deren wesentlichste die Möglichkeit zur Bestimmung der bei Zersetzungsreaktionen im Beton auftretenden Aktivierungsenergien und Umsetzungsgeschwindigkeiten ist. Ansätze zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurden im Abschnitt 2.2. entwickelt.

Zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse wurden im wesentlichen die Gleichungen (2.11) und (2.12) benutzt: In einem kleinen Intervall $\Delta k/k_0$ ist die der Gleichung (2.11) zugrundeliegende Bedingung $T = \text{const}$ sicherlich näherungsweise erfüllt; sieht man davon ab, daß in dem betrachteten Intervall auch Parallelreaktionen möglich sind, so kann für verschiedene, nicht zu weit auseinanderliegende Aufheizgeschwindigkeiten mit guter Annäherung die Gleichung (2.12) zur Berechnung der Aktivierungsenergie benutzt werden. Hierzu wurden den in Tafel 4 angegebenen Geschwindigkeitsklassen drei diskrete Geschwindigkeiten (1.25 K/min, 3.0 K/min und 5.0 K/min) zugeordnet. Oberhalb 400 °C wurde $\Delta k/k_0 = 0,05$, bei niedrigeren Temperaturen $\Delta k/k_0 = 0,02$ gewählt. Die Auswertung konnte unterhalb 200 °C nicht fortgeführt werden, weil die in dem betrachteten Intervall vorliegende Temperaturdifferenz nicht klein genug war, so daß die oben erwähnten Voraussetzungen nicht mehr gültig waren. Aus dem gleichen Grunde werden die berechneten Werte mit abnehmender Temperatur auch etwas ungenauer.

Ausgewertet wurde dreimal, d.h., mit den Geschwindigkeitsverhältnissen 1.25:5.0, 1.25:3.0 und 3.0:5.0. Es zeigte sich, daß die damit berechneten Aktivierungsenergien untereinander relativ gut übereinstimmen. Die Abweichungen betragen im allgemeinen weniger als 10 %. Da Zwischenwerte von $\Delta k/k_0$ in Tafel 4 ohnehin interpoliert werden mußten, kann die festgestellte Genauigkeit als ausreichend angesehen werden. In Tafel 5 sind in Abhängigkeit von der Temperatur die berechneten Aktivierungsenergien angegeben. Aufgrund der bereits erwähnten größeren Unsicherheit

ist der Wert bei 200 °C in Klammern gesetzt. +)

T a f e l 5
Experimentell ermittelte Aktivierungsenergien für
Normalbeton bei hohen Temperaturen

Temperatur in °C	Aktivierungsenergie in kcal/mol
224	(3)
298	6
358	10
408	15
449	21
487	34
518	72
531	65
546	37
566	37
589	50
614	56
644	54
683	50
729	64
772	77
811	(91)
850	(99)

Aus Tafel 5 geht eindeutig hervor, welche Bindungstypen an der Zersetzung der Betonstruktur maßgeblich beteiligt sind. Geht man davon aus, daß die in dem Temperaturbereich von 20 °C bis 300 °C ablaufenden Entwässerungsreaktionen einem einzigen Reaktionsbereich zugeordnet werden

+) Ebenfalls ist zu bedenken, daß bei Temperaturen wesentlich über 800 °C Sinterprozesse auftreten können, so daß entsprechend Seite 18 oben eine Änderung im Rechengang erforderlich wäre.

können, so ist die in Tafel 6 angegebene Unterteilung in Bereiche mit unterschiedlichem Reaktionsablauf denkbar. In diesem Zusammenhang muß jedoch erwähnt werden, daß diese Unterteilung zunächst keinen Bezug auf definierte Einzelreaktionen hat. Entscheidend für die Festlegung der thermischen Bereiche war lediglich die Größenordnung der Aktivierungsenergie.

Auf der Abbildung 12 sind die Werte der Tafel 5 graphisch dargestellt. Es wurde absichtlich darauf verzichtet, die Aktivierungsenergien durch eine Kurve wiederzugeben, um anzudeuten, daß es sich hierbei gewissermaßen um ein Spektrum handelt, das lediglich aus versuchstechnischen

T a f e l 6

Thermische Bereiche von Normalbeton mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien

Reaktionsbereich	Temperaturbereich
R I	< 300 °C
R II	300 °C - 490 °C
R III	490 °C - 540 °C
R IV	540 °C - 580 °C
R V	580 °C - 750 °C
R VI	> 750 °C

Gründen "verschmiert" in Erscheinung tritt. Vom theoretischen Standpunkt sind in kleinen Temperaturbereichen Werte von $Q = 0$ denkbar.

Der Bereich R I konnte aus den bereits oben genannten Gründen bei der Auswertung nicht mit erfaßt werden. Dieser Bereich wurde jedoch eingehend von Waubke untersucht. Das von ihm für die Entwässerung der Kapillarporen angegebene Bindungsspektrum (vergl. [52], S. 24 und 25) geht ab 300 °C fast nahtlos in das hier auf völlig anderer Basis ermittelte Spektrum der Aktivierungsenergien über, was als zusätzlicher Beweis für die Anwendbarkeit der in Abschnitt 2.1. gegebenen Ansätze angesehen werden kann.

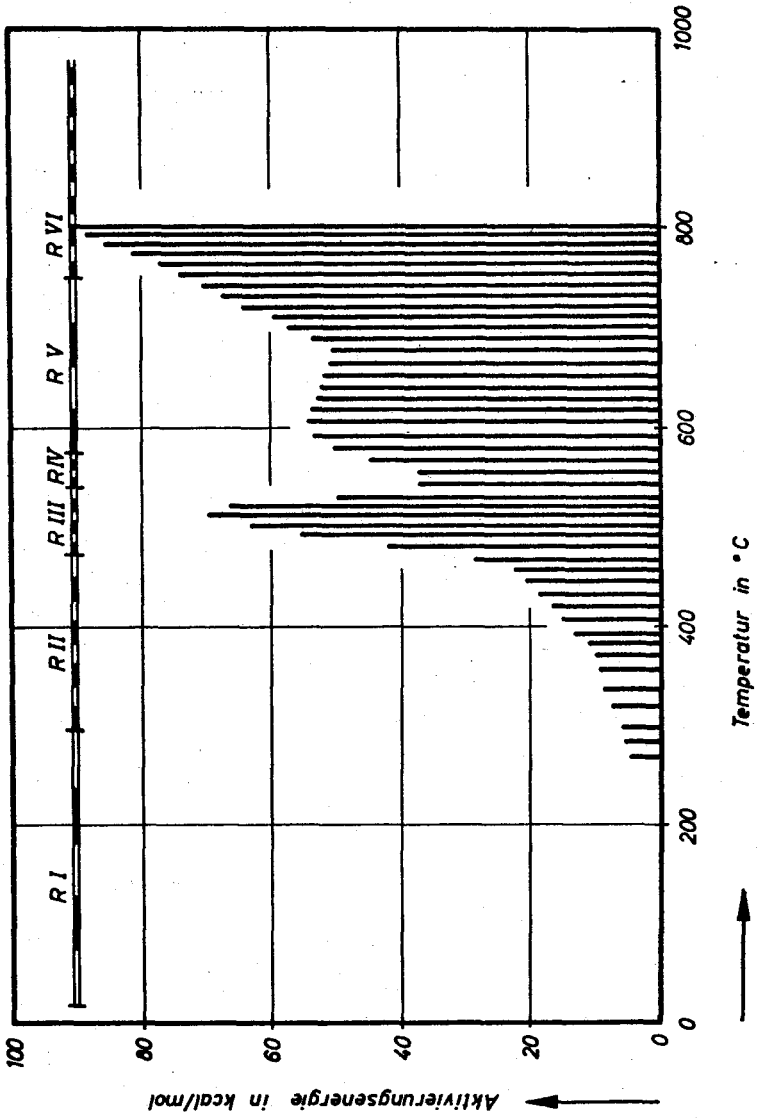


Bild 12: Experimentelle Aktivierungsenergie für Normalbeton

Vergleicht man die gemessenen Aktivierungsenergien mit den im vorhergehenden Abschnitt vorausgesagten Werten, so ergibt sich auch hier eine gute Übereinstimmung. Im Bereich R II wurden beispielsweise Aktivierungsenergien von 6 kcal/mol bis 34 kcal/mol nachgewiesen. Vergleicht man diese Werte mit den in 4.1. für adsorbierte Phasen angegebenen Größen, so stimmen diese praktisch völlig überein. Ohne den noch durchzuführen den mineralogischen Untersuchungen vorzugreifen, kann daraus geschlossen werden, daß zwischen 300 °C und nahezu 500 °C vornehmlich die im Zementstein im adsorbierten Zustand vorliegenden Wassermoleküle die Sorptionsphase verlassen, wobei nach Schmidt [97] Hohlräume mit Durchmessern hinab bis zu 35 Å geleert werden. Nach Barrer werden in derart kleinen Poren die van der Waals'schen Kräfte durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen überlagert (vergl. auch [94], S. 582), woraus sich die für eine physikalische Bindung zweifellos hohen Bindungsenergien zwanglos erklären. Es liegt der Gedanke nahe, diese ursprünglich an Chabasit festgestellten Beziehungen sinngemäß auf den hier betrachteten Zementstein zu übertragen; denn ohne Zweifel sind die in der CSH-Phase [†]) eingebauten Wassermoleküle - wenn überhaupt - nur teilweise chemisch gebunden, während der Großteil im Zustand physikalischer Adsorption vorliegen dürfte.

Nach Bild 12 steigen die Aktivierungsenergien bei Temperaturen oberhalb 450 °C sprunghaft an und erreichen Werte von über 65 kcal/mol. Danach erfolgt ein Steilabfall mit einem Minimum um 570 °C, gefolgt von einem weiteren schnellen Anstieg auf nahezu dem gleichen Wert, der dann relativ lange konstant bleibt, um ab 750 °C erneut anzusteigen. Die theoretischen Überlegungen des Abschnittes 4.1. sind damit vollständig bestätigt. Die unstetige Änderung der ermittelten Aktivierungsenergien weist auf signifikante Änderungen im Reaktionsablauf der Zersetzungsreaktionen hin. Offensichtlich werden bei hohen Temperaturen Energien benötigt, die erheblich über den bei reinen Oberflächenreaktionen feststellbaren Werten liegen. Die Aktivierungsenergien entsprechen in die-

†) Die im Zementstein vorliegenden, zum Teil noch unerforschten Verbindungen werden im folgenden pauschal als CSH-Phase bezeichnet. In der Literatur wird dafür häufig die Bezeichnung "Tobermorit-Gel" verwendet - eine aus mineralogischen Gründen unbefriedigende Definition.

sem Bereich Werten, wie sie aus der Chemie für den Ablauf homogener Reaktionen bekannt sind. Es liegt daher der Schluß nahe, die Zersetzung der Betonstruktur von diesem Bereich ab im wesentlichen auf die Zerstörung chemischer Bindungen zurückzuführen, während unterhalb dieses Bereiches vornehmlich das Versagen physikalischer Bindungen für die Zerstörung verantwortlich ist.

Vergleicht man die Ergebnisse der mechanischen Untersuchung in Tafel 4 mit den ermittelten Aktivierungsenergien, so ergibt sich eine weitgehende Bestätigung der obigen Schlußfolgerungen. Die Desintegration der Struktur tritt dem Charakter nach mit dem Beginn der Auflösung, vornehmlich chemischer Bindungen, offensichtlich in ihre entscheidende Phase. Dieses tritt in Tafel 4 bei Temperaturen um 500 °C ein, d.h., in einem Bereich, der mit den aus kinetischen Berechnungen ermittelten Werten identisch ist: Ein weiterer Beweis dafür, daß der in Abschnitt 2.1. vorgeschlagene Ansatz zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Normalbetonen bei hohen Temperaturen vom Prinzip her richtig ist, wenn- gleich gewisse Modifizierungen denkbar sind.

Die Ermittlung von Aktivierungsenergien ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn Aussagen über die damit zusammenhängenden Reaktionsmechanismen gemacht werden können. Wichtig wären naturgemäß genaue Angaben über den chemischen Ablauf der Reaktionen, d.h., eine Identifizierung der Reaktionspartner und der Reaktionsprodukte sowie Angaben über die Umsetzungsgeschwindigkeiten. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Umsetzungsgeschwindigkeiten ermittelt. Die Identifizierung der verschiedenen Reaktionen wird, soweit überhaupt möglich, in den darauffolgenden Abschnitten über mineralogische Untersuchungen vorgenommen.

4.3. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Die in Gleichung (2.2) eingeführte Reaktionsgeschwindigkeit κ berechnet sich nach Arrhenius aus dem Produkt einer durch Aktivierungsenergie und Temperatur bestimmten Exponentialfunktion mit einem Wert κ_0 , der rein anschaulich als die maximal mögliche Umsetzungsgeschwindigkeit gedeutet werden kann. In der Literatur wird κ_0 vorzugsweise als Frequenzfaktor

bezeichnet. Da es in der vorliegenden Untersuchung lediglich um die Anwendungsmöglichkeiten kinetischer Ansätze geht, d.h., um die experimentelle Bestimmung kinetischer Parameter als Meßgrößen, sei bezüglich der theoretischen Bedeutung des Frequenzfaktors auf die Literatur [57, 89 und 90] verwiesen.

Während die Umsetzungsgeschwindigkeit sicherlich Funktion der Temperatur und der Aufheizgeschwindigkeit ist, wird für den Frequenzfaktor nur eine Temperaturabhängigkeit erwartet. Es reicht daher aus, κ_0 zu bestimmen und - falls erforderlich - κ nach Gleichung (2.8) zu berechnen. Für die Auswertung der Versuchsergebnisse in Tafel 4 wurde zu diesem Zweck auf Gleichung (2.10) bzw. (2.11) zurückgegriffen, wobei für kleine Bereiche $\Delta k/k_0$ wieder die in Abschnitt 4.2. erwähnten Voraussetzungen als richtig angesehen wurden. Zur Kontrolle wurde die Auswertung für zwei Geschwindigkeitsklassen nach Tafel 4 durchgeführt, wobei die mittleren Geschwindigkeiten zu 1.25 K/min und 5.0 K/min festgelegt wurden. Sofern die in Abschnitt 2.1. vorgeschlagenen Beziehungen überhaupt sinnvoll sind, müssen die nach beiden Auswerteverfahren berechneten Frequenzfaktoren gleich groß werden. Es ergibt sich hier zwangsläufig eine gewisse Kontrollmöglichkeit der vorgeschlagenen Theorie.

Die Rechenergebnisse der auf diese Weise durchgeführten Auswertung sind in Tafel 7 dargestellt. Da $\Delta k/k_0 \leq 0,05$ gewählt wurde, mußten Zwischenwerte in Tafel 4 interpoliert werden, wobei auf die in Abschnitt 4.2. benutzten Werte zurückgegriffen werden konnte. Aufgrund der schon erwähnten Unsicherheit bei niedrigen und sehr hohen Temperaturen sind die Anfangs- und Endwerte in Tafel 7 in Klammern gesetzt, obwohl nichts dafür spricht, daß diese Werte falsch sind. Zur Auswertung wurden im übrigen die in Tafel 5 angegebenen Aktivierungsenergien herangezogen, wobei Zwischenwerte interpoliert wurden.

Die Werte in Tafel 7 zeigen eindeutig, daß der Frequenzfaktor, unabhängig von der Aufheizgeschwindigkeit, nur eine Funktion der Temperatur ist. Die mit der hohen Aufheizgeschwindigkeit von 5.0 K/min ermittelten Werte liegen zwar durchweg etwas höher als die bei 1.25 K/min berechneten, was jedoch durch das Meßverfahren begründet werden könnte. Die im Rahmen

T a f e l 7

Frequenzfaktor als Funktion der Temperatur bei verschiedenen
Aufheizgeschwindigkeiten

Aufheizgeschwindigkeit 1.25 K/min		Aufheizgeschwindigkeit 5.0 K/min	
Temperatur in °C	Frequenzfaktor in min ⁻¹	Temperatur in °C	Frequenzfaktor in min ⁻¹
115	$(3.9 \cdot 10^1)$	-	-
190	$(4.3 \cdot 10^{-3})$	-	-
268	$2.0 \cdot 10^{-2}$	-	-
341	$3.5 \cdot 10^{-1}$	333	$6.4 \cdot 10^{-1}$
398	$2.1 \cdot 10^1$	399	$4.6 \cdot 10^1$
448	$2.2 \cdot 10^3$	441	$2.4 \cdot 10^3$
-	-	474	$1.4 \cdot 10^6$
491	$2.8 \cdot 10^7$	501	$1.1 \cdot 10^{12}$
513	$7.3 \cdot 10^{15}$	524	$2.0 \cdot 10^{17}$
528	$3.9 \cdot 10^{15}$	540	$6.1 \cdot 10^{10}$
545	$3.6 \cdot 10^7$	548	$2.1 \cdot 10^8$
557	$2.6 \cdot 10^7$	563	$8.0 \cdot 10^7$
592	$1.8 \cdot 10^{10}$	587	$1.9 \cdot 10^{10}$
622	$8.0 \cdot 10^{10}$	611	$8.2 \cdot 10^{11}$
-	-	633	$2.0 \cdot 10^{11}$
660	$4.3 \cdot 10^9$	663	$1.8 \cdot 10^{11}$
706	$6.9 \cdot 10^9$	705	$2.3 \cdot 10^{10}$
750	$3.8 \cdot 10^{12}$	752	$1.3 \cdot 10^{13}$
751	$1.8 \cdot 10^{14}$	792	$2.1 \cdot 10^{15}$
832	$(1.4 \cdot 10^{16})$	829	$(9.8 \cdot 10^{16})$
-	-	867	$(3.3 \cdot 10^{17})$

dieser Untersuchungen gefundenen Abweichungen sind darüberhinaus durchweg als vernachlässigbar klein anzusehen.

Es ist naturgemäß schwer, eine Aussage darüber zu machen, ob die ermittelten Frequenzfaktoren in etwa den theoretischen Erwartungen entsprechen, da vergleichbare Untersuchungen bisher nicht bekannt geworden sind. Als Anhaltspunkt dafür, in welcher Größenordnung der Frequenzfaktor überhaupt liegen kann, sollen hier einige der bei chemischen Reaktionen festgestellten Werte angegeben werden. Nach Brdička [57] ist beispielsweise beim Zerfall von Jodwasserstoff $k_0 = 2 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$, und für verschiedene Lösungsreaktionen geben Ulich und Jost ([89], S. 237) Werte von ungefähr 10^{12} min^{-1} an. Ein Vergleich mit den in Tafel 7 angegebenen Werten zeigt, daß die bei chemischen Reaktionen gemessenen Frequenzfaktoren mit den hier bei hohen Temperaturen ermittelten Werten größenordnungsmäßig übereinstimmen, was dafür spricht, daß die vorgestellte Theorie, trotz einiger Vernachlässigungen und Vereinfachungen, die kinetischen Vorgänge bei der Zersetzung des Betons sehr gut wiedergibt.

Daß der Frequenzfaktor überhaupt als Funktion der Temperatur auftritt, besagt nichts weiter, als daß die Zersetzung in einer Reaktionskette erfolgt. Ändert sich k_0 , so deutet dies auf eine Änderung im Reaktionsmechanismus hin. Die Schwierigkeit liegt jedoch darin, daß verschiedene Reaktionen möglicherweise parallel zueinander ablaufen bzw. übergangslos ineinander übergehen, so daß der Frequenzfaktor zwar bereichsweise unterschiedlich ist, aber insgesamt kaum sprunghafte Änderungen zeigt. Analysiert man die Werte in Tafel 7, so ergeben sich ungefähr 6 Bereiche, in denen signifikante Änderungen feststellbar sind. Diese Bereiche stimmen praktisch mit den bei der Berechnung der Aktivierungsenergien festgestellten thermischen Bereichen überein (vergl. Tafel 6 und 7). Auf der Abbildung 13 sind die Versuchsergebnisse dargestellt, wobei absichtlich darauf verzichtet wurde, die Meßpunkte zu verbinden.

Die Frage, welche Reaktionen bei der thermischen Beanspruchung von Normalbeton die Zerstörung der Betonstruktur maßgeblich beeinflussen, wurde bisher offengelassen. Sicherlich ließen sich für die ermittelten Reaktionsbereiche aus der Literatur mehr oder weniger konkrete Erklärungs-

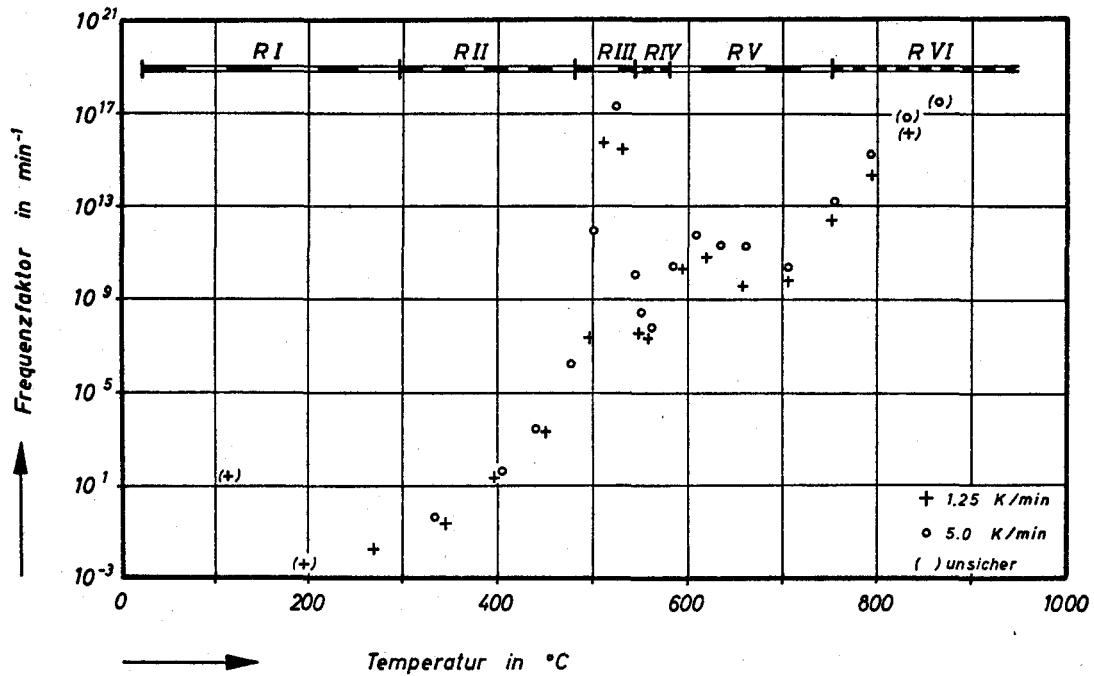


Bild 13: Frequenzfaktor von Normalbeton bei hohen Temperaturen

möglichkeiten finden; aus zwei Gründen mögen jedoch für diese Arbeit gesonderte Untersuchungen zweckmäßig sein:

Zunächst zerstreut der Rückgriff auf eigenes, praxisnahe hergestelltes Probenmaterial Bedenken gegenüber Versuchsergebnisse, die an labormäßig hergestellten Mischungen (Mikrobetonen o.ä.) ermittelt wurden. Diese Bedenken bestehen in vielen Fällen sicherlich zu Recht, so daß bei der Bewertung von Versuchsergebnissen grundsätzlich darauf geachtet werden muß, ob die Betone auch wirklich unter praxisgerechten Bedingungen hergestellt worden sind. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß - wie schon erwähnt - ein Großteil der vorliegenden mineralogischen Untersuchungen sich auf das Studium reiner Bindemittelphasen und Zuschlagbestandteile bezieht. Im folgenden sollen daher vor allen Dingen Untersuchungsmethoden angewendet werden, die, soweit dies überhaupt möglich ist, die besonderen Eigenschaften des fertigen Betons berücksichtigen. Neben röntgenographischen und differentialthermoanalytischen Methoden soll deshalb vor allen Dingen die Thermogravimetrie zur Anwendung kommen. Die dafür zur Verfügung stehende Groß-Thermowaage gestattet Einwaagen, die aufgrund der Probenabmessungen als repräsentativ für die gesamte Betonmischung angesehen werden können. Im Hinblick auf die soeben ermittelten Umsetzungsgeschwindigkeiten erscheint dies besonders interessant, weil sich daraus vielleicht die Möglichkeit ergibt, auf die stöchiometrische Zusammensetzung der im Beton vorliegenden Phasenbestandteile zu schließen.

5. Mineralogische Untersuchungen

5.1. Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse

Unterwirft man Normalbeton einer thermischen Behandlung, so verliert er in bestimmten Temperaturbereichen sein physikalisch und chemisch gebundenes Wasser und geht über einen nahezu wasserfreien Zwischenzustand in ein Gemisch aus alten und sich neu bildenden Phasen über, deren "mineralogische" Zusammensetzung im wesentlichen durch die thermischen Randbedingungen bestimmt wird. Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die

Kenntnis der Entwässerungs- und Dehydratationsbereiche sowie des Charakters der Wasserbindungen, weil davon das mechanische Verhalten des Betons bestimmt wird. Chemische und physikalische Veränderungen bei Erwärmungsvorgängen lassen sich am einfachsten mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) und der Thermogravimetrie (TG) verfolgen. Umwandlungen und Neubildungen kristalliner Phasenbestandteile können jedoch besonders gut durch die Röntgenbeugungsanalyse nachgewiesen werden.

Über Phasenumwandlungen bzw. -neubildungen in Normalbeton im Übergangsbereich von etwa 200 bis 1000 °C ist bis jetzt noch nicht viel bekannt. Zwar liegen umfangreiche Untersuchungen über die einzelnen Calciumsilikathydrate [99 bis 101] vor, nach denen sich z.B. bei der Zersetzung von Hillebrandit β -C₂S, aus Afwillit ein Gemisch von C₂S bzw. CS und SiO₂ und aus Xonotlit β -Wollastonit bilden, aber es ist fraglich, ob diese Phasen auch im voll hydratisierten Portlandzement vorliegen. Untersuchungen von Sämann [102] und Lawrence [103] haben ergeben, daß sich nach längerem Glühen von Portlandzement stets Wollastonit bildet. Dies scheint aber neben freiem CaO die einzige sicher ermittelte Phase zu sein; über weitere Phasenneubildungen weiß man offenbar wenig.

Im folgenden wird über röntgenographisch festgestellte Phasenneubildungen in Normalbeton berichtet. Dabei wurden Betonprobekörper einer Wärmebeanspruchung unterzogen, wie sie z.B. in einem Brandfall auftreten könnte. Die Probekörper wurden mit 0.5 bzw. 6 K/min aufgeheizt und nach Erreichen der Prüftemperatur wieder langsam abgekühlt. Nach dieser thermischen Behandlung wurden aus den Proben Stücke von Zementstein herausgelöst und von Hand mit einem Mörser vorsichtig pulverisiert. Nach Absieben der größeren Fraktionen (Siebweite 0,063 mm) blieb im wesentlichen Zementsteinpulver übrig, allerdings konnte nicht verhindert werden, daß dieses Pulver durch geringe Quarz- und manchmal auch durch Feldspatanteile aus dem Zuschlag verunreinigt war. Für die Analyse war dieses jedoch nicht von Bedeutung, weil die Peaks dieser "Verunreinigungen" leicht zu identifizieren waren und hinsichtlich ihrer Deutung keine Schwierigkeiten bestanden.

Auf den Abbildungen 14 bis 18 sind die Versuchsergebnisse dargestellt.

In der Untersuchung wurde Kupfer-K α -Strahlung benutzt. Aus Übersichtsgründen wurden die durch die Herstellung des Pulvers bedingten Peaks der Zuschlagstoffe auf den Bildern weggelassen. Abbildung 14 zeigt den thermisch unbeanspruchten Zementstein in einem Betonalter von rund 240 Tagen. Im wesentlichen sind drei kristalline Phasen erkennbar: Calciumhydroxid, Calcit und ein Rest nicht hydratisierter Bestandteile des Zementklinkers, wobei nicht eindeutig festzustellen ist, ob dieser Klinkerbestandteil dem Alit oder dem Belit zuzuordnen ist. Möglicherweise liegen beide Bestandteile nebeneinander vor.

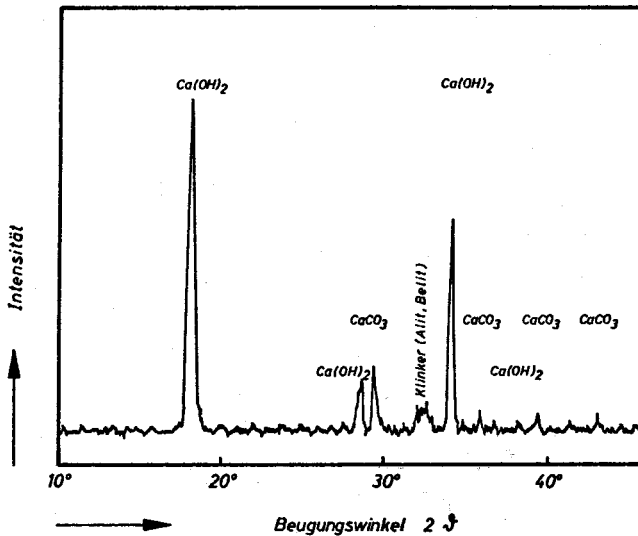


Bild 14: Röntgenbeugungsdiagramm von Zementstein bei 20°C (aus Normalbeton herausgearbeitet)

Nach Taylor (vergl. [104], S. 336 ff) lassen sich in hydratisierter reiner Portlandzementpaste neben Calciumhydroxid auch noch kristallisierte Phasenbestandteile der CSH-Phase sowie das Vorhandensein von Monosulphat und Tetracalciumaluminathydrat nachweisen. Die vorliegende Untersuchung hat nicht zu diesem Ergebnis geführt. Die drei stärksten Linien der CSH-Phase bei 3.05, 2.82 und 1.83 Å konnten in keinem Fall nachgewiesen werden. Dabei sollte jedoch berücksichtigt werden, daß bei

der "natürlichen" Erhärtung einer Portlandzementpaste im Beton völlig andere physikalische Bedingungen hinsichtlich des Phasengemisches bestehen als in der reinen Zementpaste. Insofern sind die festgestellten Unterschiede nicht überraschend. Insgesamt bleibt demnach festzuhalten, daß bei der Hydratisierung des Zementsteins im Beton, neben den auf Bild 14 dargestellten Phasen, weitere kristallisierte Calciumsilikat-hydrate nicht nachgewiesen werden konnten. Das Zement-Gel des hier untersuchten Normalbetons lag - wenn überhaupt - nur in äußerst schwacher Form kristallisiert vor und kann daher allgemein hin als kryptokristallin bezeichnet werden.

Eine röntgenographische Untersuchung der gleichen Betonprobe nach einer Erwärmung auf ungefähr 300 °C brachte keine Aufschlüsse über kristallographische Veränderungen im Zementstein, wobei nochmals darauf hingewiesen werden soll, daß nur Einflüsse einer kurzzeitigen Temperaturbeanspruchung (Brandfall) untersucht worden sind. Schon bei 450 °C zeigt das Röntgendiagramm jedoch deutliche Strukturveränderungen (vergl. Bild 14 und 15). Die Intensitäten der Calciumhydroxid-Peaks gehen merklich zurück, während umgekehrt beim Calcit ein Ansteigen zu verzeichnen ist. Die Dehydratation des Ca(OH)_2 hat also schon begonnen. Ein Teil des freierwerdenden Kalks scheint sich jedoch mit dem in der Luft vorhandenen CO_2 zu CaCO_3 zu verbinden, wobei die Dauer der Nachlagerung hinsichtlich einer ansteigenden Intensität der Calcit-Peaks sicherlich von Einfluß ist.

Bei 560 °C maximaler Betontemperatur hat sich das Bild völlig verändert: nur noch geringe Intensitäten beim Calciumhydroxid, dagegen deutliche Peaks beim Calcit. Daß überhaupt noch Ca(OH)_2 nachgewiesen wurde, erklärt sich sicherlich durch eine erneute Hydratation des CaO im Zementstein während der Nachlagerung (einige Stunden) bei 20 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit. Erstaunlich ist, daß auf den Bildern 15 und 16 kein CaO angezeigt wird. Nach der Zersetzung des Ca(OH)_2 war eigentlich ein starker Calciumoxid-Peak bei 37.4° (auf den Bildern 15 und 16 gestrichelt eingezeichnet) erwartet worden. Das Ausbleiben dieses Peaks kann auf zwei Arten erklärt werden:

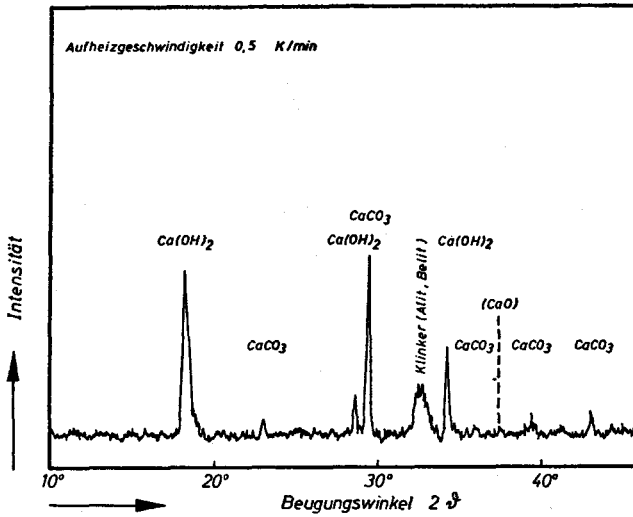


Bild 15: Röntgenbeugungsdiagramm von Zementstein nach kurzzeitiger Erwärmung auf 450°C

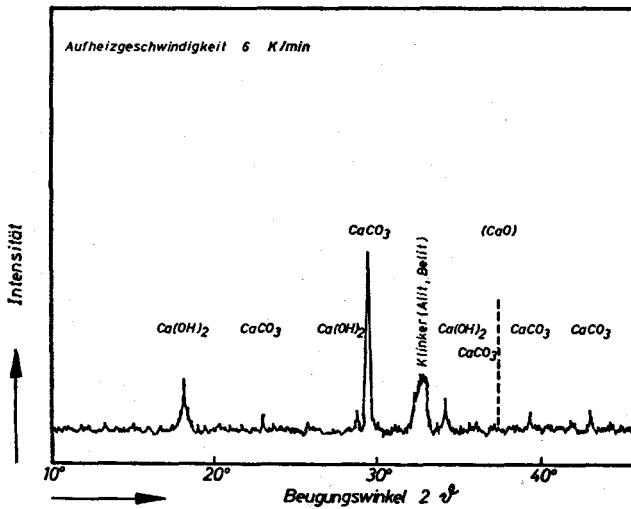


Bild 16: Röntgenbeugungsdiagramm von Zementstein nach kurzzeitiger Erwärmung auf 560°C

- 1.) entweder liegt im Zementstein bei 560 °C kein CaO mehr vor
oder
- 2.) es liegt im Zementstein bei 560 °C CaO nur röntgenamorph vor.

Nach Aufschlämmung von Betonpulver in destilliertem Wasser wurde festgestellt, daß der auf 560 °C erwärmte Beton immerhin noch einen pH-Wert von 12,2 besaß, d.h., der Kalk hatte in amorpher Form vorgelegen. Dieses Erkenntnis (pH-Wert > 12) hat für die Praxis eine gewisse Bedeutung, weil man bei der Beseitigung von Brandschäden an Betonbauwerken davon ausgehen muß, daß der Korrosionsschutz der Bewehrungsstähle [†]) nach einer Reparatur weiterhin voll gewährleistet sein muß. Auch die Möglichkeit der Bestimmung der Brandwirkung an Betonbauteilen aufgrund einer Röntgenbeugungsanalyse sollte mehr genutzt werden. Aus den Abbildungen 14 bis 16 geht hervor, daß bei rd. 500 °C erhebliche charakteristische Veränderungen im Zementstein auftreten, woraus sich für eine Beurteilung von Brandschäden wichtige Entscheidungshilfen ergeben.

Weitgehend ungeklärt ist auch die Frage der Bildung kristalliner Phasen im Temperaturbereich von 600 °C bis 1000 °C. Denkbar wäre eine infolge der fortschreitenden Dehydratation einsetzende teilweise Rückbildung der ursprünglichen Klinkerphasen des Zements, d.h., also im wesentlichen die Entstehung von Tricalciumsilikat (C₃S), Dicalciumsilikat (β-C₂S), Tricalciumaluminat (C₃A) und Tetracalciumaluminatferrit (C₄AF). Andererseits ist die Bildung von Wollastonit (β-CS) nicht ganz auszuschließen, wobei jedoch zu bedenken ist, daß diese Verbindung einen viel größeren SiO₂-Anteil besitzt als der reine Klinker, so daß die Bedingungen für die Bildung dieser Phase aus stöchiometrischen Gründen als nicht besonders günstig anzusehen sind.

Ein Röntgendiagramm von Zementsteinpulver einer bis maximal 710 °C erwärmten Betonprobe ist auf der Abbildung 17 wiedergegeben. Neben dem stärksten Calcit-Peak bei 29,4° tritt jetzt ein starker Peak bei 37,4° auf, d.h., der ursprünglich in röntgenamorpher Form vorliegende Kalk

†) Der Korrosionsschutz ist in der Praxis allerdings nicht nur durch den pH-Wert, sondern vor allem durch die Reserven an löslichem Ca(OH)₂ bestimmt!

ist inzwischen kristallisiert. Abgesehen von diesen beiden leicht zu ermittelnden Phasen sind deutliche Anzeichen einer bzw. mehrerer neu entstandener Phasen erkennbar. Ein Vergleich der vorliegenden Messung mit den bekannten Beugungsanalysen der wichtigsten Calciumsilikate zeigt, daß es sich bei der gefundenen Phase im wesentlichen um β - C_2S handelt. Die Identifikation des β - C_2S ist insofern etwas schwierig, weil dessen Hauptmaxima mit denen des Alits bzw. C_3S nahezu zusammenfallen und daher nur wenige Nebenmaxima für eine Analyse zur Verfügung stehen. Doch insbesondere das deutliche Auftreten von kleineren Peaks bei $31,1^\circ$, $44,5^\circ$ und $44,7^\circ$ deuten, im Zusammenhang mit den anderen Peaks, auf das Vorhandensein von β - C_2S hin. Ein geringer Anteil von Alit als Phasenbestandteil kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Wollasonit dagegen wurde nicht gefunden, das erwartete Maximum bei $30,1^\circ$ blieb aus. Bei kurzzeitiger thermischer Beanspruchung von Normalbeton (z.B. im Brandfall) ist mit einer Wollastonitbildung daher nicht zu rechnen.

Eine gewisse Unschärfe zeigt Abbildung 17 im Bereich der Hauptmaxima des β - C_2S . Neben den bekannten Beugungswinkeln von $32,1^\circ$ und $32,6^\circ$ tritt ein deutlicher Peak bei $33,2^\circ$ auf. Dieser Peak konnte anhand bekannter röntgenographischer Daten nicht erklärt werden, und es wird vermutet, daß eine durch Verunreinigungen entstandene Fehlordnung des β - C_2S hierfür als Ursache anzusehen ist. Diese Annahme wird durch die ungewöhnlich starke Verbreiterung des β - C_2S -Maximums unterstützt, was ebenfalls auf eine gewisse Fehlordnung hindeutet.

Eine Röntgenbeugungsanalyse einer mit nur 0.5 K/min auf $710^\circ C$ erwärmten Betonprobe ergab gegenüber Bild 17 keine wesentlichen Veränderungen. Lediglich eine geringe Zunahme der Intensität des β - C_2S zwischen 31° und 32° wurde festgestellt. Die Streuungen aufgrund der vermuteten kristallinen Fehlordnung blieben dagegen unverändert.

Eine Erwärmung des Normalbetons auf $1000^\circ C$ brachte gegenüber Abbildung 17 ebenfalls nur noch wenig Veränderungen. Aufgrund der zunehmenden Intensitäten ist jedoch festzustellen, daß der Anteil des β - C_2S im Zementsteinpulver noch zugenommen hat. Hinsichtlich des Alits bzw. C_3S gilt

unverändert die weiter oben getroffene Feststellung, daß dieser Phasenbestandteil im Verhältnis zum $\beta\text{-C}_2\text{S}$ nur in unbedeutenden Mengen vorliegen könnte. Der Calcit hat sich inzwischen völlig zu CaO umgewandelt. Dieses entspricht völlig den Erwartungen. Als Zerfallstemperaturen für Calcit wird in Abhängigkeit von der Probenmenge von Smykatz-Kloss [105] ein Bereich von 700 bis fast 1000 °C genannt. Neben den genannten Phasen $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und CaO wurde noch eine geringe Menge von C_4AF nachgewiesen (Abbildung 18). Die erwartete teilweise Rückbildung der ursprünglichen Klinkerphasen des Portlandzementes bei hohen Temperaturen findet damit wenigstens teilweise eine Bestätigung.

Um in der Frage einer möglichen Wollastonitbildung weitere Aufschlüsse zu gewinnen, wurde ein repräsentatives Betonstück in einer Schwingmühle zermahlen und das Pulver auf nahezu 1000 °C erwärmt. Die anschließend durchgeführte Beugungsanalyse zeigte gegenüber den vorhergehenden Untersuchungen erhebliche Abweichungen. Es wurden beispielsweise nur geringe Mengen von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und CaO gefunden, jedoch traten neben den erwarteten Quarz-Peaks einige neue Peaks bei 30,1°, 21,9° und 27,6° auf. Die ersten beiden könnten einer Verbindung der Wollastonitgruppe zugeordnet werden, während für den 27,6°-Peak eine Zuordnung nicht gefunden wurde. Bemerkenswert niedrig (bei 10,5) lag der pH-Wert dieses Pulvers, so daß auch schon deswegen davon ausgegangen werden muß, daß sich ein Teil des aus dem Zementstein stammenden CaO mit dem SiO_2 aus dem (pulverisierten) Zuschlag zu Wollastonit oder einer wollastonitähnlichen Verbindung vereinigt hatte. Eine genauere Klassifizierung war anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich.

5.2. Untersuchungen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse

Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, daß die Änderungen der mechanischen Eigenschaften des Normalbetons bei hohen Temperaturen teilweise mit kristallographischen Veränderungen im Zementstein verknüpft sind; es hat sich jedoch gezeigt, daß nur ein geringer Teil der Calciumsilikathydrat-Verbindungen in kristalliner Form vorliegt, so daß eine vollständige Erklärung der im Beton ablaufenden Zersetzungsreaktionen zunächst nicht möglich ist. Um hierüber weitere Aufschlüsse zu

erhalten, wurden Proben aus dem portlandzementgebundenen Beton der im Abschnitt 3. beschriebenen Versuche einer Differentialthermoanalyse unterzogen.

Fast alle der auf dem Gebiet der Betontechnologie bekanntgewordenen DTA-Untersuchungen beschränken sich auf eine separate Analyse hydratisierter Klinkerminerale. Ein Überblick über die Anwendung der DTA auf dem Gebiet der Zementchemie sowie über Ergebnisse bisher durchgeführter Untersuchungen wird von Taylor (vergl. [106], S. 271 ff) gegeben. DTA-Kurven der hydratisierten Klinkerminerale wurden auch von Englert und Wittmann [107] sowie Petzold und Röhrs [9] vorgelegt. Durch Vergleiche zahlreicher DTA-Kurven aus der Literatur kommen die letztgenannten Autoren zu einer "wahrscheinlichsten" DTA-Kurve für erhärteten Portlandzement, wobei zu bemerken ist, daß diese Kurve nur teilweise mit den am reinen Portlandzementsystem durchgeführten ultrarotspektroskopischen Untersuchungen von Lehmann und Dutz [48] übereinstimmt.

Aufgrund der Komplexität der "Verbindung" Beton wäre ein derartiges (separates) Vorgehen für das Anliegen dieser Arbeit nicht berechtigt. Daher wurde die DTA-Analyse am Gesamtsystem vorgenommen, um Aufschlüsse über die im Beton ablaufenden Reaktionen zu gewinnen.

Derartige DTA-Untersuchungen wurden bisher nur von Waubke [52] vorgelegt. In den Untersuchungen wurde eine Reihe von Zersetzungsreaktionen gefunden, deren Mechanismen jedoch nicht in jedem Fall geklärt werden konnten, weil sich anhand der vorliegenden Literatur vielfach verschiedene Deutungsmöglichkeiten ergaben. Aus diesem Grunde und mit Rücksicht auf die den experimentellen Untersuchungen zugrunde liegende spezielle Betonmischung war es zweckmäßig, nicht darauf oder auf andere DTA-Kurven zurückzugreifen, sondern eine getrennte Untersuchung vorzunehmen. Dieses Vorgehen erscheint auch schon deshalb als notwendig, weil selbst bei monomineralischen Gesteinen die DTA-Diagnostik häufig nicht einfach zu sein scheint und für gleiche Minerale sehr oft die unterschiedlichsten DTA-Daten in der Literatur zu finden sind (vergl. [105], S. 274 ff).

Nach Schultze [108] werden die Ergebnisse von DTA-Untersuchungen durch

folgende Größen beeinflusst:

- 1.) apparativer Aufbau
- 2.) Ofenatmosphäre
- 3.) Inertsubstanz
- 4.) Probenmenge (ausgenommen bei Gitterumwandlungen)
- 5.) Teilchengröße und Packungsdichte
- 6.) thermische Parameter der Versuchskörper
- 7.) kinetische Parameter der Probensubstanz
- 8.) Konzentration an reagierender Substanz in der Probe
- 9.) Unterschiede im Kristallisationsgrad
- 10.) Aufheizgeschwindigkeit und Anfangstemperatur
- 11.) Geometrie der Thermoelemente.

Diese Aufstellung macht deutlich, weshalb es schwierig ist, mit der Differentialthermoanalyse reproduzierbare Ergebnisse zu erreichen und wie wichtig es ist, bei DTA-Untersuchungen definierte Randbedingungen zu schaffen.

Um einen Überblick über apparative Einflüsse zu gewinnen, wurden die vorliegenden Untersuchungen zunächst an einer probeweise von der Firma Linseis K.G. im Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität in Braunschweig aufgestellten DTA-Apparatur durchgeführt und daran anschließend noch einmal an einem anderen Linseis-Gerät am Institut für Steine und Erden der Technischen Universität Clausthal wiederholt. Es zeigte sich jedoch, daß mit Ausnahme geringer Abweichungen in den Intensitäten die Messungen grundsätzlich übereinstimmen, so daß hinsichtlich der Reproduzierbarkeit keine Bedenken bestehen. Die Messungen wurden jeweils bei Raumtemperatur und ungefähr 40 % relativer Feuchtigkeit durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K/min, als Thermoelementmaterial fand Pt Rd - Pt Verwendung. Als Inertmaterial wurde Al_2O_3 -Pulver gewählt.

Um Einflüsse des in der untersuchten Mischung verwendeten Zuschlagmaterials zu studieren, wurden zwei getrennte Untersuchungen durchgeführt: Im Prüfalalter von ungefähr 240 Tagen wurde aus einem Betonprobekörper

ein repräsentatives Betonstück herausgebrochen und 25 s in einer Schwingmühle zermahlen. Rund 100 mg dieses Betonpulvers wurden als Einwaage in der DTA-Apparatur verwendet. Aus dem gleichen Probekörper wurde weiterhin eine größere Menge Zementstein herausgearbeitet und zerkleinert. Nach Auslesen der größeren Zuschlaganteile wurde der Zementstein von Hand vorsichtig pulverisiert und durch Sieben (Maschenweite 0,063 mm) weitgehend vom Zuschlag getrennt. Ebenfalls 100 mg dieses Zementsteinpulvers wurden als Einwaage verwendet. Mit dem soeben beschriebenen, relativ groben Trennverfahren konnten selbstverständlich die im Zementstein enthaltenen feineren Quarzanteile nicht entfernt werden. Diese Unschärfe wurde jedoch bewußt in Kauf genommen; der geringe Quarz-Peak auf Abbildung 19 unten beweist, daß die Trennung tatsächlich recht gut war. Selbstverständlich können die im System dissipierten Mahlenergien bereits gewisse H_2O -Bindungen des Betons zerstören. Untersuchungsergebnisse darüber liegen bislang jedoch noch nicht vor, so daß die Einflüsse unterschiedlicher Mahlzeiten auf die Peaktemperaturen nicht bekannt sind. Ebenfalls mag die Zeit der Nachlagerung (in der Regel einige Tage) des gemahlten Pulvers bis zum Versuchstag die Ergebnisse geringfügig beeinflussen. Obwohl das Pulver in einem geschlossenen Glasgefäß deponiert war, kann eine geringe Karbonatisierung durch die umgebende Atmosphäre nicht völlig ausgeschlossen werden. Insgesamt deutet die relativ gute Übereinstimmung der an zwei DTA-Apparaturen durchgeführten Untersuchungen jedoch darauf hin, daß die soeben geschilderten Einflüsse nur gering waren und Einschränkungen hinsichtlich der Festlegung einzelner Reaktionsbereiche nicht begründet sind.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind auf der Abbildung 19 dargestellt. Zunächst fällt auf, daß in beiden Versuchen die für jede DTA-Apparatur typische Nullpunktdrift eintrat - beispielsweise bei der hier verwendeten Linseis-Apparatur im unteren Temperaturbereich in Form einer positiven Potentialänderung, die bei hohen Temperaturen in den negativen Bereich übergeht.

Auf der Abbildung 19 sind für den untersuchten Normalbeton, abgesehen von einer etwas unsicheren endothermen Reaktionszone R_6 um $980^\circ C$ (die Versuche wurden bis maximal $1000^\circ C$ durchgeführt), vier größere Reak-

tionszonen festzustellen. Mit Ausnahme der Reaktion R_4 treten beim Zementstein ähnliche Reaktionszonen auf (vergl. Bild 19 unten), allerdings mit etwas anderen Peaktemperaturen. Diese Erscheinung wird später erläutert. Zunächst soll anhand der Literatur (vergl. [52] und [104]) und aufgrund der vorhergehenden röntgenographischen Untersuchungen der Chemismus der einzelnen Reaktionen im Normalbeton identifiziert werden:

In der Reaktionszone R_1 laufen - teils hintereinander, teils parallel - verschiedene Entwässerungsreaktionen ab, deren Reaktionsbereiche ohne meßbare diskrete Abstufung ineinander übergehen. Im wesentlichen handelt es sich dabei zunächst um das frei verdunstbar vorliegende Wasser mit einer Verdampfungswärme von 9,8 kcal/mol und daran anschließend um das in gestreckten, mit der Umwelt kommunizierenden Hohlräumen vorliegende Kapillarwasser, dessen Verdampfungswärme bei $> 6,7$ kcal/mol liegt (vergl. [52], S. 24 und 25). Nach Taylor [104] findet in diesem Temperaturbereich jedoch auch bereits eine teilweise Zersetzung der CSH-Phase statt, wobei für die Umsetzung der 14 Å-CSH-Phase zur 11 Å-CSH-Phase eine Temperatur von 185 °C angegeben wird. In der vorliegenden Untersuchung ist neben dem Endopeak bei 110 °C ein deutliches Nebenmaximum bei 180 °C erkennbar, welches dieser Reaktion zugeordnet werden könnte.

Bei ungefähr 300 °C tritt nochmals ein schwacher Endopeak auf, dessen Zuordnung jedoch sehr unsicher erscheint. Möglich ist in jedem Fall eine Abgabe von Wasser aus dem Zustand physikalischer Adsorption.

Das scharfe Maximum bei 480 °C in der Reaktionszone R_3 kann der Zersetzung des Portlandits zugeschrieben werden. In [106] wird für kristallisiertes Ca(OH)_2 aufgrund thermogravimetrischer Untersuchungen eine Umsetzungstemperatur von ungefähr 400 °C angegeben. Dieses gilt jedoch nur für einen bestimmten Wasserdampfpartialdruck der umgebenden Atmosphäre. Nach Halstead [109] erreicht der Zersetzungsdruck von Ca(OH)_2 bei 512 °C eine Atmosphäre. Die gemessene Peaktemperatur liegt also durchaus in einem vernünftigen Bereich. Die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen röntgenographischen Untersuchungen haben praktisch zum gleichen Ergebnis geführt. Vergleicht man die Abbildungen 15 und 16 miteinander, so geht daraus eindeutig hervor, daß der wesentliche Anteil

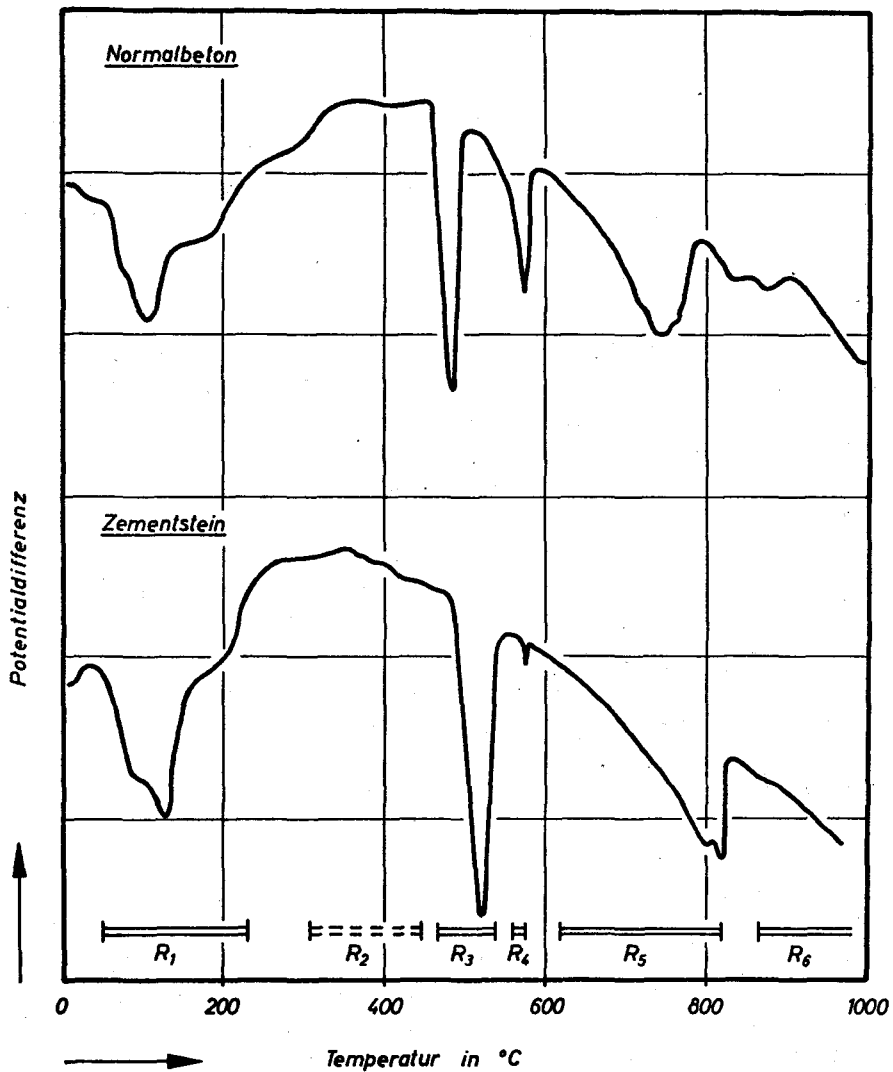


Bild 19: Differentialthermoanalyse von Normalbeton und Zementstein

des kristallinen Portlandits zwischen 450 °C und 560 °C dehydratisiert wird. Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß nach Taylor (vergl. [104], S. 202) neben einer kristallinen Portlanditphase auch noch eine amorphe Calciumhydroxidphase im Zementstein vorliegt, für die möglicherweise eine andere Zersetzungstemperatur maßgebend ist. In der vorliegenden Untersuchung wurde dieses nicht beobachtet, so daß hier von einer Zersetzung des gesamten Portlandits im Reaktionsbereich R_3 ausgegangen werden kann.

Nach Waubke [52] ist im Bereich von 450 °C bis 490 °C eine endotherme Reaktion durch weiteren Gelabbau zu erwarten. Hierzu wäre zu bemerken, daß die Zersetzung des Portlandits kaum als isoliert zu betrachten ist. Die einzelnen Kristalle dieses Phasenbestandteils sind zweifellos an den Oberflächen durch freie Valenzen mit den angrenzenden Valenzen des Gels verbunden, so daß ein gleichzeitiger Gelabbau mit der Zersetzung des Portlandits durchaus wahrscheinlich ist.

Der in der Reaktionszone R_4 bei praktisch genau 573 °C auftretende Endopeak kann eindeutig der $\alpha \rightarrow \beta$ -Quarzumwandlung zugeschrieben werden. Eine in [52] angegebene endotherme Reaktion zwischen 512 °C und 573 °C, die u.a. mit der Entwässerung opalhaltigen Zuschlagmaterials erklärt werden könnte, trat bei den vorliegenden Versuchen dagegen nicht auf. Das verwendete Zuschlagmaterial unterscheidet sich in diesem Punkt daher wesentlich von den in [52] benutzten Zuschlagstoffen.

Die relativ weit ausgedehnte endotherme Reaktionszone R_5 mit einem absoluten Maximum bei 740 °C und einem Nebenmaximum bei 760 °C kann anhand der vorliegenden Literatur nicht erklärt werden. Taylor und Waubke beschreiben diese Reaktion als einen weiteren Gelabbau, ohne auf den Chemismus weiter einzugehen. Aufgrund der durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen scheint eine Erklärung dieser Endopeaks jetzt zumindest teilweise möglich: Die auf Abbildung 17 festzustellende β - C_2S -Bildung läßt sich letztlich nur durch eine weitere Zersetzung des Zement-Gels erklären. Es wird daher angenommen, daß durch die weitere Dehydratation der CSH-Phase CaO- und SiO_2 -Moleküle frei werden, die sich zusammen mit dem aus dem Portlandit stammenden CaO zu β - C_2S verbinden, eine Reaktion,

die auch aus stöchiometrischen Gründen durchaus möglich ist. Das Nebenmaximum bei rund 760 °C kann der Zersetzung des möglicherweise erst bei der Pulverisierung entstandenen Calcits zugeschrieben werden. Obwohl in der Literatur für die Zersetzung des Calcits häufig eine Temperatur um 900 °C angegeben wird, hat Smykatz-Kloss [105] in einer erst kürzlich erschienenen Arbeit nachgewiesen, daß bei DTA-Untersuchungen von Calcit Zersetzungstemperaturen von 700 °C bis nahezu 1000 °C möglich sind.

Die auf Abbildung 19 angedeutete Reaktionszone R_6 wurde nicht weiter untersucht, weil ab 900 °C bei eigens zu diesem Zweck untersuchten Betonprobekörpern neben Zersetzungsreaktionen bereits Sinterprozesse und Bläherscheinungen beobachtet wurden - der gesamte Chemismus also nicht mehr überschaubar war. Es soll in diesem Zusammenhang jedoch an Abbildung 18 erinnert werden, die eindeutig bei Temperaturen bis 1000 °C eine weitere β - C_2S -Bildung im Zementstein zeigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erscheint es jedoch nicht sinnvoll, derartige Untersuchungen wesentlich über 800 °C auszudehnen.

Die DTA-Untersuchungen von reinem Zementstein haben praktisch zu den gleichen Ergebnissen geführt wie die Betonuntersuchungen (vergl. Bild 19 unten). Auffällig ist, daß mit Ausnahme von R_4 alle Maxima der einzelnen Reaktionen bei höheren Temperaturen auftreten. In Tafel 8 sind die Peaktemperaturen wiedergegeben.

Dieses Untersuchungsergebnis läßt sich durch die von Smykatz-Kloss [105] vorgelegte Arbeit vollständig erklären. Es wurde darin nachgewiesen, daß mit zunehmender Probenmenge eine Verschiebung der Reaktionstemperaturen in Richtung höherer Temperaturen verbunden ist. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß - bedingt durch die Art der Probenaufbereitung - bei jeweils gleicher Einwaage von Normalbeton und Zementsteinpulver, letzteres beispielsweise einen höheren Anteil an Portlandit besitzt, so daß auch eine höhere Peaktemperatur zu erwarten ist. Die Versuche haben diese Erwartung voll bestätigt. Eine Ausnahme bildet der beim Zementstein nur andeutungsweise vorhandene Peak R_4 : Da es sich bei dieser Reaktion jedoch um eine reine Gitterumwandlung handelt, ist unabhängig von der Probenmenge nur eine diskrete Umwandlungstemperatur möglich.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß der steile Anstieg der DTA-Kurve des Zementsteins bei 820 °C (der auch beim Beton andeutungsweise bei 775 °C beobachtet wurde) möglicherweise mit einer exothermen Reaktion in Verbindung steht, die von Taylor [104] einem weiteren Gelabbau zugeschrieben wird. In diesem Zusammenhang muß jedoch erwähnt werden, daß nach Schultze [108] bei der Entwässerung von Silikat- und Tonerdemineralen nach dem letzten endothermen Effekt häufig exotherme Umwandlungen beobachtet werden, die auf eine Kristallisation der amorphen Entwässerungsprodukte zurückzuführen sind. Diese Beobachtung stimmt mit den hier durchgeführten Untersuchungen - insbesondere mit denen des Abschnittes

T a f e l 8

Peaktemperaturen der bei der Differentialthermoanalyse
als dominierend erkannten Reaktionen

Reaktionszone	Betonpeak	Zementsteinpeak
R ₁	110 °C	130 °C
R ₂	-	-
R ₃	480 °C	515 °C
R ₄	573 °C	573 °C
R ₅	740 °C und 760 °C	790 °C und 810 °C
R ₆	~ 980 °C	-

5.1. - überein, so daß auch der festgestellte exotherme Effekt als erklärt gelten kann.

Vergleicht man die Ergebnisse des Abschnittes 4.2. mit den differentialthermoanalytischen Untersuchungen, so ergibt sich ungefähr folgendes Bild: Die Zersetzung der Betonstruktur unter thermischer Beanspruchung und die damit verbundenen Änderungen der mechanischen Eigenschaften können im wesentlichen auf 4 bis 6 dominierende Reaktionen (vergl. Tafel 6 mit Tafel 8) zurückgeführt werden. Die Reaktionsbereiche und die Mechanismen der Einzelreaktionen wurden in der vorliegenden Untersuchung teilweise ermittelt, wobei sich mit den aus der Literatur bekannten Daten gute Übereinstimmungen ergaben.

5.3. Untersuchungen mit Hilfe der Thermogravimetrie

In den vorhergehenden Untersuchungen wurde festgestellt, daß bei einer thermischen Beanspruchung von Normalbeton neben reinen Entwässerungsreaktionen auch chemische Umwandlungen stattfinden, deren Stöchiometrie weitgehend ungeklärt ist. Um hierüber gewisse Aufschlüsse zu erlangen, wurden aus dem Versuchsmaterial Betonzylinder von 4 cm Durchmesser naß herausgebohrt und thermogravimetrisch untersucht. Die Untersuchungen wurden an der am Institut vorhandenen Groß-Thermowaage durchgeführt, deren Aufbau im folgenden kurz beschrieben wird.

Die eigens für Betonuntersuchungen konzipierte Anlage gestattet, im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten Thermowaagen, eine Einwaage von maximal 250 g (bei einer Anzeigegenauigkeit von ± 2.5 mg), so daß Betonproben in ausreichender Größe thermogravimetrisch untersucht werden können. Die Waage arbeitet in senkrechter Anordnung und kann bis zu 1500°C eingesetzt werden. Zwischen dem Ofen und dem Wägesystem ist eine Wasserkühlung angebracht, so daß Temperatureinflüsse auf die Waage ausgeschlossen sind. Das Wägesystem selbst ist in einem vakuumdichten Glasgehäuse untergebracht, damit die Versuche unter definierter Umgebung durchgeführt werden können. Die dazugehörige Hochvakuumanlage besteht aus rotierender Vorpumpe und dreistufiger, wassergekühlter Öldiffusionspumpe und gestattet Arbeitsdrücke bis 10^{-6} Torr.

Bei den Versuchen betrug die Betoneinwaage ungefähr 120 g. Da die maximalen Abmessungen des Zuschlagmaterials bei 15 mm lagen, muß davon ausgegangen werden, daß bei einem Probendurchmesser von 4 cm eine derartige Betonprobe gerade noch als repräsentativ für den gesamten Beton angesehen werden kann und damit unzuträgliche Streuungen der Ergebnisse aufgrund der Werkstoffinhomogenität vermieden werden. Die Proben wurden aus dem Originalmaterial naß herausgebohrt und bis zur Untersuchung bei 20°C und 65 % Feuchte in einem Klimaraum gelagert. Aus technischen Gründen war es nicht möglich, die mechanischen und thermogravimetrischen Betonuntersuchungen gleichzeitig durchzuführen. Bei den thermogravimetrischen Untersuchungen betrug das Betonalter durchweg über 240 Tage, während der Untersuchungszeitraum der mechanischen Untersuchungen im Alter von 160

bis 240 Tagen lag. Aufgrund des hohen Betonalters dürften einschneidende Strukturveränderungen im Zementstein, beispielsweise eine Nacherhärtung, durch die verlängerte Klimalagerung nicht mehr eingetreten sein, so daß die thermogravimetrischen Messungen nicht merklich beeinflußt wurden.

Da bei den Versuchen mit einem erheblichen Wasseraustritt zu rechnen war, wurden zur Reaktionsförderung die Untersuchungen im Vakuum durchgeführt. Es war daher zu erwarten, daß die Zersetzungsreaktionen im Beton schon bei geringeren Temperaturen auftreten würden, als dies unter Atmosphärendruck der Fall ist. Insofern sind die hier beschriebenen thermogravimetrischen Untersuchungen, was die Reaktionsbereiche betrifft, mit den vorhergehenden Untersuchungen nicht direkt vergleichbar. Es genügt jedoch zu wissen, daß mit steigendem Druck auch die Zersetzungstemperaturen ansteigen. Für die Zersetzung des Calciumhydroxids sind die Dissoziationsdrücke in Abhängigkeit von der Temperatur in [54] angegeben. Angaben über die thermische Zersetzung von Calcit als Funktion des Umgebungsdruckes sind u.a. in [110] zu finden.

Auf der Abbildung 20 ist der Druckverlauf in der Groß-Thermowaage als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 K/min. Man sieht deutlich, daß kurz nach Versuchsbeginn das Hauptvakuum zusammenbricht und sich ein Druck zwischen 10^{-1} und 10^0 Torr einstellt: Die Saugleistung des Pumpsystems hat hier bei weitem nicht ausgereicht, die anfallenden Zersetzungsprodukte abzupumpen. ^{+) Erst bei ungefähr 700 °C stellt sich wieder ein Vakuum von rund 10^{-3} Torr ein. Während des Versuches war die Druckanzeige auch nicht konstant, sondern zeigte erhebliche Schwankungen - ein Beweis dafür, daß die Entwässerung diskontinuierlich erfolgt: Im Bereich der Kapillarentwässerung könnte beispielsweise jedem Ausschlag an der Druckanzeige eine bestimmte, vorzugsweise auftretende Porenklasse zugeordnet werden (die aber aus meßtechnischen Gründen stets gegenüber der Realität zu kleineren Radien hin verschoben wäre)!}

^{+) In dem Temperaturbereich von 130 °C bis 600 °C ist ein Dampfanfall von ungefähr $1.5 \cdot 10^{-4}$ m³/min zu erwarten. Bei einer Saugleistung von 12 m³/h schafft die Vorpumpe bei $8 \cdot 10^{-2}$ Torr dagegen nur $2.1 \cdot 10^{-5}$ m³/min!}

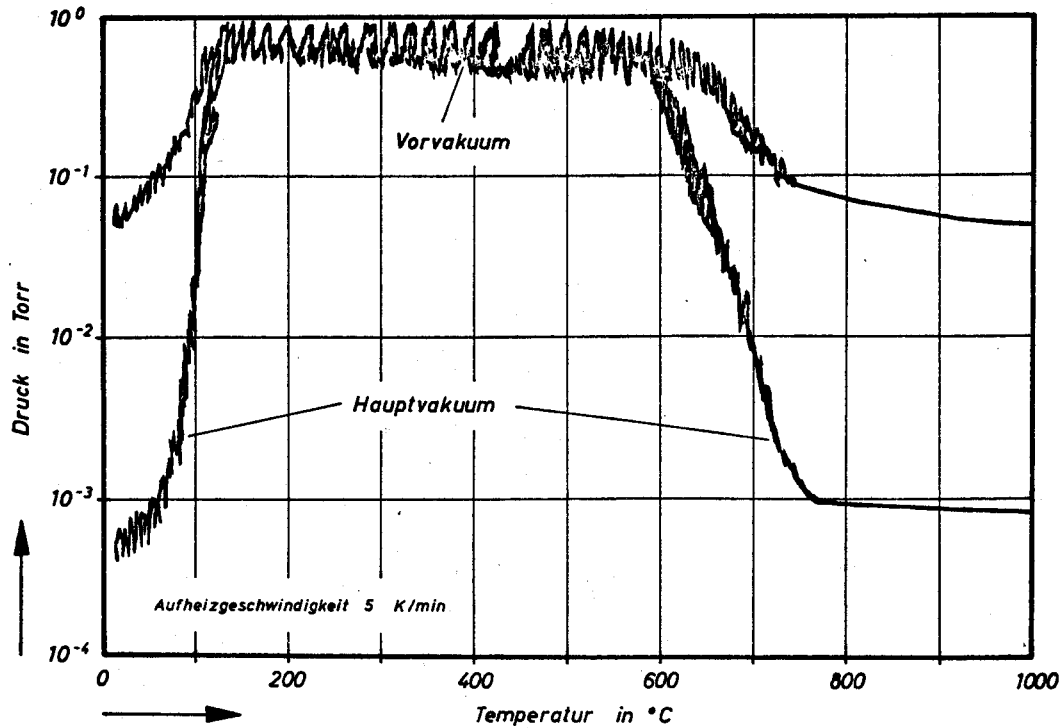


Bild 20: Druckverlauf in der Groß-Thermowaage bei einer Betoneinwaage von 109.3 g

Es bleibt zu erwähnen, daß ungefähr eine Stunde vor Beginn der Aufheizung mit dem Evakuieren begonnen wurde. Die Gewichtsabnahmen der Betonproben betragen dabei im allgemeinen weniger als 0,2 %. Offensichtlich wurde hier Wasser entfernt, welches in ausreichend weiten, mit der Oberfläche frei verbundenen Hohlräumen vorlag. Der Dampfdruck dieses praktisch nicht gebundenen Wassers bei 20 °C kann mit 18 Torr angenommen werden. Im folgenden wird dem Einfluß der isothermischen Zersetzung auf die Versuche jedoch nicht weiter nachgegangen; in diesem Zusammenhang sei auf die Arbeit von Waubke [52] verwiesen.

Auf der Abbildung 21 sind Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchung dargestellt. Insgesamt sind echte Reaktionsstufen nur im Ansatz erkennbar. Dieses Ergebnis stimmt mit den Erfahrungen aus der Literatur überein, wobei hier insbesondere auf Untersuchungen von Harmathy [111] und Englert [107] an Zementsteinpulver Bezug genommen wird. Berücksichtigt man die Ergebnisse an Trockenproben bei 105 °C, so lassen sich die gemessenen Kurven jedoch näherungsweise mindestens in fünf Bereiche einteilen, deren Reaktionsmechanismen offensichtlich gewissen Unterschiede aufweisen. Die Bereiche sind mit r_1 bis r_6 bezeichnet. [†]) Beachtet man, daß, wie bereits gesagt, bei thermisch aktivierten Reaktionen im Vakuum gewisse Verschiebungen zu niedrigeren Temperaturen hin zu erwarten sind, so kann unter Berücksichtigung der vorhergehenden Abschnitte 5.1. und 5.2. ein Schema für den Mechanismus der Reaktionen r_1 bis r_6 postuliert werden:

In den Bereichen r_1 und r_2 dürften im wesentlichen das Kapillarwasser und die physikalisch adsorbiert vorliegenden Wasseranteile ausgetrieben werden, wobei die Grenze zwischen r_1 und r_2 - möglicherweise etwa willkürlich - durch den im Trocknungsversuch bei 105 °C festgestellten Gewichtsverlust festgelegt wurde. Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang sicherlich die Feststellung, daß die Unterschiede zwischen den beiden Kurven auf Bild 21 lediglich durch den Kapillarwasseranteil bedingt sind und daß sich ab 250 °C für beide Proben nahezu identische Gewichtsverluste ergeben.

[†]) Um Kontinuität in der Indizierung der Reaktionsbereiche zu erreichen, wurde der Bereich r_4 (Quarzumwandlung) fiktiv beibehalten.

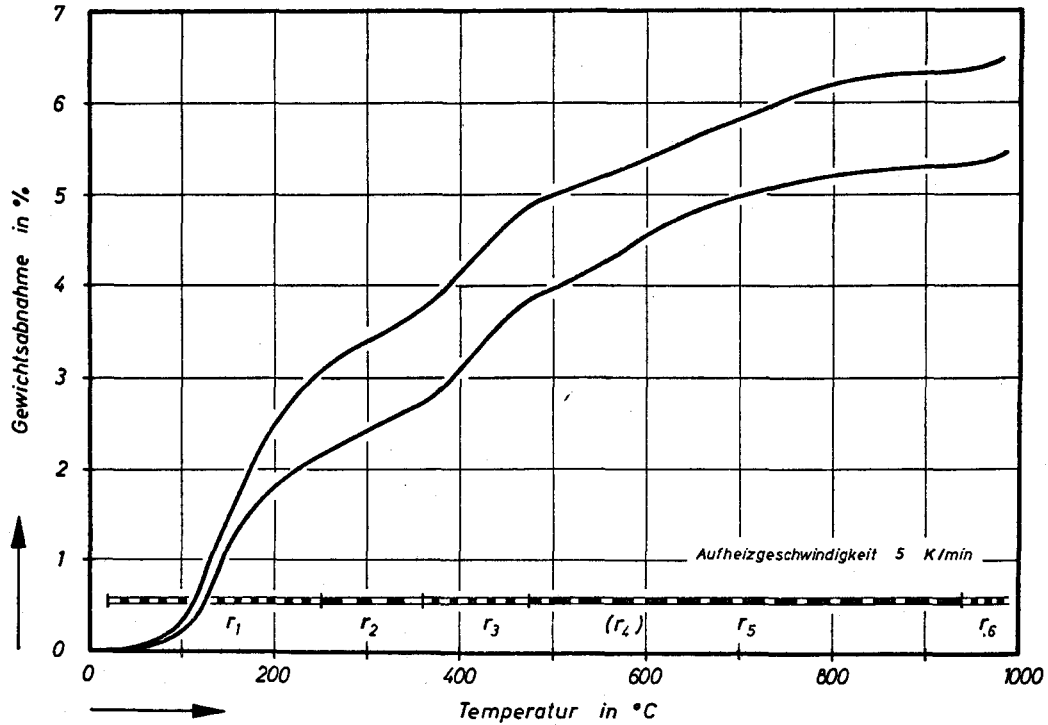
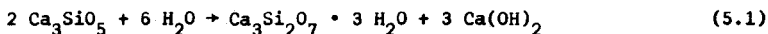


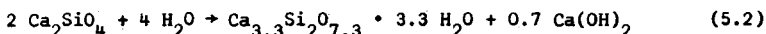
Bild 21: Thermogravimetrische Untersuchung von Normalbeton im Vakuum

Der Bereich r_3 wird im wesentlichen der Zersetzung des Portlandits zugeordnet, obwohl sich, wie schon erwähnt, bei dem hier gewählten dynamischen Prüfverfahren keine echten Reaktionsstufen einstellen. ^{†)} Die getroffene Einteilung stützt sich im wesentlichen auf die plötzliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, was (nach Abschnitt 4.3.) zunächst nur eine Änderung im Reaktionsablauf nachweist, im Hinblick auf die Ergebnisse der DTA-Untersuchungen jedoch offenbar nur der Zersetzung des Portlandits zugeordnet werden kann. Der gesamte, dem Zerfall des Portlandits zuzuordnende Gewichtsverlust wurde dabei durch Anlegen von Tangenten an die beiden Kurven auf der Abbildung 21 bestimmt.

Der Bereich r_5 wurde schließlich pauschal der Zersetzung der CSH-Phase zugeordnet, was nach den Abschnitten 5.1. und 5.2. im wesentlichen zur Bildung von β -C₂S führt. Daß diese Einteilung berechtigt ist, soll in den folgenden stöchiometrischen Überlegungen nachgewiesen werden. Dabei wird auch die Frage eine Rolle spielen, wie viele Wassermoleküle der CSH-Phase im Mittel angehören; eine Frage, die z.Z. noch nicht vollständig beantwortet werden kann. Aus stöchiometrischen Untersuchungen reiner Calciumsilikathydrate ist lediglich bekannt, daß die Hydratation des reinen Tricalciumsilikats etwa nach der Bruttoformal



abläuft, wohingegen für das Dicalciumsilikat eine Gleichung der Form



gefunden wurde [104]. Untersuchungen an labormäßig hergestellten CSH-Phasen mit einem CaO/SiO₂-Verhältnis von 1,5 : 1 ergaben nach Taylor (vergl. [104], S. 293) dagegen als Endformel für das Hydratationsprodukt des Gels



^{†)} Um weitere Aufschlüsse zu gewinnen, wäre es notwendig, mit der Thermowaage eine Reihe von statischen Untersuchungen durchzuführen.

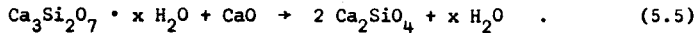
Die wahren stöchiometrischen Wasseranteile der CSH-Phase im Normalbeton sind bislang noch nicht bekannt geworden.

In der hier beschriebenen Untersuchung wurden für die Zersetzungsreaktionen zunächst folgende Bruttoformeln als richtig angesehen:

r_3 : Portlandit



r_5 : Zerfall der CSH-Phase und Bildung von $\beta\text{-C}_2\text{S}$



Zu ermitteln war nun der Wasseranteil x in der CSH-Phase (Gl. (5.5)), wobei zu beachten war, daß nur ein Teil n des bei der Reaktion r_3 (Gl. (5.4)) freiwerdenden Calciumoxids zur $\beta\text{-C}_2\text{S}$ -Bildung beiträgt, während der Rest $(1 - n)$ als kristalliner Kalk im Beton nachweisbar ist (vergl. Abschnitt 5.1.): Geht man davon aus, daß sich der ursprüngliche Zementstein nach Ablauf von r_5 im wesentlichen nur noch aus $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und CaO zusammensetzt, so kann unter Berücksichtigung des Gesamtanteils des Zements am Beton (vergl. Abschnitt 3.2.) derjenige Anteil Calciumoxid bestimmt werden, der zur $\beta\text{-C}_2\text{S}$ -Bildung beigetragen hat. Mit dem Molverhältnis $2 \text{Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{CaO} = 6.14:1$ nach Gleichung (5.5) ergibt sich daraus folgende Ungleichung

$$n \cdot g_{\text{CaO}} \cdot 6.14 + (1 - n)g_{\text{CaO}} \leq g_{\text{zem}} \quad (5.6)$$

Mittels des bei r_3 gemessenen Gewichtsverlustes von rund 1.045 % (Mittelwert aus beiden Messungen) läßt sich entsprechend Gleichung (5.4) das insgesamt freiwerdende Calciumoxid berechnen. Mit dem Molverhältnis $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O} = 3.11 : 1$ erhält man

$$g_{\text{CaO}} = 3.25 \%$$

(Gewichtsprozent) Calciumoxid im Beton.

+) Das Ungleichheitszeichen deutet an, daß die vereinfachende Annahme hinsichtlich der Zusammensetzung des Zementsteins nach Ablauf von r_5 berücksichtigt wurde.

Nach Gleichung (5.6) ergibt sich damit

$$n = 0.69 ,$$

d.h., 69 % des bei der Portlandzersetzung entstandenen Calciumoxids tragen zur β -C₂S-Bildung bei. Weiterhin erhält man für den Anteil der CSH-Phase am System

$$g_{\text{CSH}} < 11.55 \% .$$

Die angegebene Bruttoformel (Gl. (5.5)) liefert damit dann jenen Wasseranteil in der CSH-Phase, der bei Beginn der Reaktion r_5 vorhanden war: Unter Verwendung des bei den TG-Messungen im Bereich r_5 ermittelten Gewichtsverlustes von 1.47 % (Mittelwert) ergibt sich die mittlere Anzahl der Wassermoleküle in der CSH-Phase zu

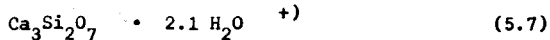
$$x = 2.04 ,$$

ein aufgrund der vereinfachenden Annahmen durchaus zufriedenstellendes Ergebnis.

Geht man stattdessen beispielsweise davon aus, daß nach Ablauf von r_5 neben β -C₂S und CaO im ursprünglichen Zementstein noch 25 % andere Bestandteile vorliegen mit einem Wassergehalt, der größenordnungsmäßig dem ursprünglichen der CSH-Phase entspricht, so ergäbe sich unter Verwendung der gemessenen TG-Werte die Anzahl der Wassermoleküle zu:

$$x = 2.25 .$$

Das beweist, daß der gewählte Rechengang relativ unempfindlich gegen derartige Einflüsse ist und anhand der vorliegenden Untersuchung als Bruttoformal



angegeben werden kann. Im Gleichgewichtsdiagramm des Systems C - S - H nach Taylor [104] liegt diese "Verbindung" zwischen dem Afwillit, Hille-

+) Die Formel besagt eigentlich, daß die Wassermoleküle in Form von Kristallwasser vorliegen. Da es sich in diesem Fall jedoch um ein Gel mit im wesentlichen kryptokristalliner Struktur handelt, trifft das nicht zu, da über die räumliche Anordnung der Moleküle keine Aussage möglich ist. Obige Schreibweise wurde nur aus Zweckmäßigkeitsgründen von Taylor [104] übernommen.

brandit und 11 Å-Tobermorit, d.h., in einem Bereich, der durchaus den Erwartungen entspricht.

Die Bedeutung dieses Ergebnisses ist darin zu sehen, daß der im Abschnitt 5.2. entwickelte Chemismus der Zersetzung des Zementsteins hier nun eine zahlenmäßig konkrete Bestätigung findet. Man muß dabei bedenken, daß die von Taylor angegebene Formel an reinen Zementpasten im Vakuumversuch ermittelt wurde, daß also eine Übereinstimmung der Ergebnisse ohnehin nicht zu erwarten war. Weiterhin ist zu beachten, daß der berechnete Wasseranteil bei relativ hohen Temperaturen nachgewiesen wurde, so daß für die Gelzusammensetzung im Normalzustand ein etwas höherer Anteil durchaus denkbar ist.

Es sei abschließend erwähnt, daß die thermogravimetrischen Untersuchungen trotz der allgemein vorhergesagten und auch festgestellten Schwierigkeiten schließlich zu ganz spezifischen Aussagen geführt haben, die eine Fortsetzung derartiger Messungen zweckmäßig erscheinen lassen: Allerdings sollte dann die hier angewendete dynamische Meßmethode durch statische Messungen sinnvoll ergänzt werden, um so eine bessere Abstufung der Reaktionsbereiche zu ermöglichen.

6. Folgerungen aus den theoretischen und experimentellen Untersuchungen

6.1. Schlußfolgerungen

Die Anwendung der im Abschnitt 2. entwickelten kinetischen Gleichungen auf einen mechanisch und thermisch beanspruchten Normalbeton hat ergeben, daß dieser von seinem Aufbau her als überaus kompliziert zu bezeichnende Werkstoff, soweit die festigkeitsmindernden Reaktionen betroffen sind, durchaus mit einfachen, aus der physikalischen Chemie bekannten Gesetzen beschrieben werden kann. Es wurde gezeigt, daß schon die Annahme einer einzigen festigkeitsmindernden Reaktionsstufe genügt, um die thermisch bedingte Auflösung der Struktur qualitativ zu erfassen. Das stimmt mit der allgemeinen Annahme überein, daß die mechanischen Eigenschaften ir-

gendwelcher komplexer Werkstoffe ^{+) bei thermischer Beanspruchung nicht einfach von der erreichten Temperatur abhängen, sondern durch die in den strukturbildenden Einzelphasen und -komponenten ablaufenden Vorgänge bestimmt sind.}

Die mechanischen Kennwerte des Normalbetons sind also immer als prozeßabhängig und damit auch als zeitlich veränderlich aufzufassen. Bei der Dimensionierung von Bauwerken für Langzeitbeanspruchungen wird dieser Tatsache durch Annahme gewisser Schwind- und Kriechfunktionen Rechnung getragen. Bei Kurzzeitbeanspruchungen ist die Zeitabhängigkeit jedoch nur dann von Bedeutung, wenn - wie im hier untersuchten Fall - thermisch aktivierte Prozesse ausgelöst werden, die erst bei höheren Temperaturen nennenswerte Reaktionsgeschwindigkeiten erreichen. Das ist beispielsweise bei jeder Brandbeanspruchung der Fall und sollte dementsprechend bei brandschutztechnischen Berechnungen berücksichtigt werden. Für wissenschaftliche Hochtemperaturrexperimente ergibt sich darüberhinaus als Konsequenz, daß schon geringe Änderungen im zeitlichen Versuchsablauf erhebliche Abweichungen in den Meßergebnissen mit sich bringen können.

Weiter haben die vorstehenden Untersuchungen ergeben, daß die in einem thermisch beanspruchten Normalbeton ablaufenden Reaktionen - u.a. weil sie vorzugsweise nacheinander ablaufen und zudem alle die gleiche Tendenz hinsichtlich der Festigkeitsentwicklung besitzen - als Ursache für den von vielen Forschern nachgewiesenen quasi-monotonen Abfall der Betonfestigkeit anzusehen sind. Aus diesem Grunde scheint es überhaupt auch erst berechtigt, das Werkstoffverhalten mit einer durchschnittlichen Gleichung für das "Mischsystem" Beton zu beschreiben. Prinzipiell sind die entwickelten Gleichungen jedoch auch für einen mehrstufigen Reaktionsablauf geeignet. Der tatsächliche Reaktionsmechanismus des hier untersuchten Normalbetons zeichnet sich dadurch aus, daß seine thermischen Einzelbereiche im wesentlichen jeweils durch dominierende Reaktionen gekennzeichnet sind. In diesen Bereichen wird der Einfluß anderer, parallel ablaufender Reaktionen vernachlässigbar klein, so daß man von einer Reaktionskette sprechen kann.

^{+) Werkstoffe, deren Aufbau und Zusammenhalt durch das gleichzeitige Auftreten mehrerer Phasen im Gesamtsystem gekennzeichnet ist.}

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der reaktionskinetischen und mineralogischen Untersuchungen lassen sich die kinetischen Parameter der dominierenden Reaktionen angeben. In Tafel 9 sind sie in Form von Mittelwerten zusammengestellt, wobei der jeweilige Reaktionstyp mit angegeben wurde. In Verbindung mit den Ergebnissen der mechanischen Unter-

T a f e l 9

Kinetische Parameter festigkeitsmindernder Reaktionen im Normalbeton

Temperaturbereich °C	dominierende Reaktion	Aktivierungs- energie in kcal/mol	Reaktions- geschwindigkeit in min ⁻¹	Reaktionstyp
20 - 300	Kapillarentwässerung	3 - 10 +)	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$ +)	Entwässerung
300 - 490	Auflösung adsorbierter Phasen	15	$2 \cdot 10^{-3}$	Entwässerung
490 - 540	Portlandit-zerfall	65	$4 \cdot 10^{-2}$	Zersetzung
573	Quarzumwandlung	40 ++)	$1 \cdot 10^{-2}$ ++)	Umwandlung
580 - 750	Bildung von β -C ₂ S	55	$2 \cdot 10^{-2}$	Zersetzung
> 750	nicht untersucht	> 70	$\sim 2 \cdot 10^{-2}$	-

+) Geschätzt - nach Untersuchungen von Waubke [52] und Extrapolation der eigenen Meßwerte.

++) Unsicher, weil die Quarzumwandlung wahrscheinlich parallel zur Reaktion R V abläuft, so daß sich die ermittelten Werte auf das Verhalten des "Mischsystems" beziehen.

suchungen (Abschnitt 3.3.) geht daraus hervor, daß die festigkeitsbildenden Kräfte im Beton im wesentlichen chemischer Natur sind. Dies darf allerdings im Hinblick auf die Verformungskennwerte von Betonen nicht zu falschen Schlüssen führen: Viele Versuchsergebnisse deuten an, daß bereits die Auflösung schwächerer Bindungstypen die Verformungseigen-

schaften erheblich beeinflusst; als Beispiel sei die starke Abminderung des Elastizitätsmoduls von Normalbeton bei erhöhten Temperaturen genannt; Kriechuntersuchungen an versiegelten Betonproben geben ebenfalls zu ähnlichen Deutungen Anlaß.

Aufgrund der als dominierend erkannten Reaktionen lassen sich aus den Versuchsergebnissen Aussagen gewinnen, die für das Hochtemperaturverhalten von Betonen von allgemeiner Bedeutung sind. Hierauf wird im folgenden eingegangen. Das Hauptinteresse soll dabei denjenigen Fragen gelten, die eine Anwendung der hier vorgelegten Versuchsergebnisse auf Betone mit anderem Mischungsaufbau zum Ziel haben:

Die vorliegende Untersuchung eines Normalbetons auf Portlandzementbasis hat ergeben, daß als festigkeitssichernder Bestandteil bis zu Temperaturen von fast 500 °C der Zementstein und der Verbund Matrix-Zuschlag anzusehen ist. Eine Änderung des Zementanteiles im Gesamtsystem dürfte für das thermische Verhalten daher in jedem Fall von Einfluß sein. In der Praxis ist dieser Einfluß jedoch nur partiell von Bedeutung, weil der Zementanteil normaler Betonmischungen bei 250 bis 400 kg/m³ liegt und nur in Sonderfällen Mischungen mit völlig anderen Zementgehalten verwendet werden. Der Wasserzementfaktor dürfte dagegen ohne besonderen Einfluß sein. Anmachwasser, welches den für das Abbinden erforderlichen W/Z-Wert von 0.4 bis 0.45 überschreitet, wird im wesentlichen in den größeren Poren gespeichert, wodurch die absoluten Festigkeiten zwar beeinflusst werden, das relative Festigkeitsverhalten jedoch unverändert bleibt.

Bei hohen Temperaturen beeinflussen der Zementstein und das Zuschlagmaterial gemeinsam das mechanische Verhalten des Betons. Von entscheidender Bedeutung ist dabei der Anteil an Portlandit in der Mörtelphase, da dieser bei ungefähr 500 °C zerfällt, was mit einem signifikanten Festigkeitsabfall verbunden ist: ^{†)} Betone mit einem niedrigen Portlanditanteil besitzen daher im allgemeinen auch eine bessere thermische Sta-

†) Bei den vorliegenden Versuchen hat der Festigkeitsverlust infolge Portlanditzerersetzung bei 20 bis 30 % gelegen.

bilität. Dies gilt z.B. für Betone aus anderen Zementen wie Tonerdezement, der aufgrund der Abwesenheit des Kalkhydrats (und auch wegen einer stärkeren Kristallisation in der hydratisierten Phase) bei hohen Temperaturen eingesetzt werden kann und sogar im Ofenbau Verwendung findet.

Der Einfluß des Zuschlagmaterials auf das Hochtemperaturverhalten von Betonen macht sich auf verschiedene Weise bemerkbar. Grundsätzlich kann man zwischen reaktiven Zuschlägen und inerten Zuschlägen unterscheiden. Während die erstgenannten nachweisbar zum Festigkeitsabbau bei hohen Temperaturen beitragen, verhalten sich die inerten in dieser Hinsicht neutral und sind im Anwendungsfall zu bevorzugen. Zu den reaktiven Zuschlagsmaterialien ist zwar vorrangig der Quarz mit seiner ausgeprägt kristallinen Struktur zu rechnen; ein größerer Festigkeitsverlust infolge der Quarzumwandlung bei $573\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist jedoch nur dann zu erwarten, wenn er in großen Mengen im Verhältnis zur Matrix vorliegt und die Matrix selbst bis zu dieser Temperatur keine wesentlichen festigkeitmindernden Veränderungen erleidet. Reaktionsfreudig sind auch schwach kristalline SiO_2 -Gesteine eines opalartigen Typs, die bei hohen Temperaturen Wasser abgeben und dabei, infolge Mikrorißbildung, zerstört werden. Dieser Zuschlagstyp war u.a. Gegenstand der in [52] und [54] durchgeführten Untersuchungen. In der vorliegenden Untersuchung trat er dagegen nicht merklich in Erscheinung. Inert sind dagegen die CaCO_3 -haltigen Gesteine und Hochofenschlacken: Nach allem, was von ihnen bisher bekannt geworden ist [16], beeinflussen sie die Betonfestigkeit nicht wesentlich, solange maximale Temperaturen von ungefähr $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht überschritten werden. Die neue DIN 1045 trägt dem Rechnung (vergl. [112], Abschnitt 6.5.7.6.), indem für Betone mit ausreichendem Widerstand gegen Wärmeeinwirkung ausdrücklich auf diese Zuschläge hingewiesen wird.

Von großer Bedeutung für das thermische Verhalten von Normalbetonen ist, neben dem Zerfall des Portlandzements, die röntgenographisch festgestellte $\beta\text{-C}_2\text{S}$ -Bildung in der Bindemittelphase. Die daraus resultierende Desintegration der Struktur geht mit einem entscheidenden Festigkeitsverlust Hand in Hand, wobei die Auflösung des Verbundes zwischen Zuschlag und Bindemittel eine wesentliche Rolle spielt. Dieses ist auch als der ei-

gentliche Grund dafür anzusehen, daß unterschiedliche Wärmedehnzahlen zwischen Zuschlag- und Bindemittelphasen für die Festigkeit von untergeordneter Bedeutung sind. Der Verbund geht letztlich durch im wesentlichen chemische Zersetzungen im Zementstein verloren, wobei sich die mechanischen Eigenschaften des Betons soweit verändern, daß sein Verhalten schließlich nur noch mit dem eines losen Haufwerks verglichen werden kann.

Bei noch höheren Temperaturen scheint es im übrigen im Normalbeton zu neuen Bindungstypen zu kommen: Wahrscheinlich sind in erster Linie keramische Bindungen und Bindungen aufgrund von Sinterprozessen daran beteiligt, die bekanntlich nach Erreichen von etwa 2/3 der Schmelztemperatur der entsprechenden Komponenten auftreten können. Als Existenzbereich derartiger Prozesse müssen hier Temperaturen $> 900^{\circ}\text{C}$ angegeben werden, was im Hinblick auf den Brandfall - von oberflächennahen Zonen abgesehen - sicherlich ein in der Praxis nur selten erreichter und überdies kaum mehr interessanter ⁺⁾ Bereich sein dürfte.

6.2. Betrachtung der Ergebnisse

Von den drei kinetischen Parametern - Aktivierungsenergie, Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung - wurden in der vorliegenden Arbeit die beiden ersten eingehend untersucht, während der dritte nur anhand von Vergleichen mit bekannten kinetischen Vorgängen bei verwandten Reaktionen geschätzt werden konnte. Die Auswertung der Versuche hat durchweg zu deutbaren Ergebnissen geführt, so daß man auch hinsichtlich der vorgenommenen Vereinfachungen zufrieden sein kann; es sollten darüber hinaus jedoch Anstrengungen unternommen werden, den dritten Parameter auch experimentell besser zu erfassen. Je nach Reaktionstyp mögen dafür verschiedene Methoden geeignet sein. Die Zersetzung des Portlandits kann sicherlich mit Hilfe von DTA-Untersuchungen am besten verfolgt werden, weil diese Reaktion dabei eindeutig zu identifizieren ist und auch recht gut reproduzierbar sein müßte.

+) Weil Bauteile, die derart hohen Temperaturen ausgesetzt waren, ohnehin als nicht mehr tragfähig angesehen werden können.

Die Verhältnisse bei der Zersetzung der CSH-Phase dürften dagegen wesentlich schwieriger zu erfassen sein. Hier scheinen kombinierte Methoden - z.B. DTA- und TG-Untersuchungen - erforderlich, um überhaupt gewisse Aufschlüsse zu bekommen. Anhand der durchgeführten thermogravimetrischen Messungen konnte immerhin schon gezeigt werden, daß damit trotz erheblicher Schwierigkeiten auch bei der Untersuchung komplexer Werkstoffe wertvolle Hinweise gewonnen werden können.

Eine gewisse Einschränkung des theoretischen Modells ergibt sich aus der Tatsache, daß es zunächst nur an einem bestimmten Kiesbeton bestätigt werden konnte. Es wäre von grundsätzlichen Interesse, die Ansätze auch auf Betone anderer Zusammensetzung anzuwenden, wobei vor allem andere Zementsorten - z.B. Hochofensemente - untersucht werden sollten. Bei hohen Schlackengehalten wäre nämlich insofern ein anderes Verhalten möglich, weil dann die Zuschlagphase an Einfluß gewinnt. Sofern aber der den kinetischen Gleichungen zugrunde liegende Ansatz der Festigkeits-Mengen-Proportionalität in etwa erhalten bleibt, dürfte die Theorie auch auf solche Betone übertragbar sein. ^{†)}

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die gewählten kinetischen Ansätze durchweg ihre Bestätigung in den theoretischen und experimentellen Untersuchungen gefunden haben. In der Anwendung könnten sie weiter verfeinert werden, indem sie beispielsweise quantitativ auf die Untersuchung einzelner Stufen angewendet würden. In dieser Arbeit wurde hierauf u.a. deshalb verzichtet, weil ein zu großer experimenteller Aufwand in einem begrenzten Temperaturbereich - möglicherweise an einer eigens hierzu konzipierten Betonmischung - erforderlich gewesen wäre. Die Bestimmung der für die Betonzersetzung maßgeblichen kinetischen Parameter im gesamten interessierenden Temperaturbereich erschien aber zunächst vordringlicher.

†) Dabei sollte beachtet werden, daß der hier gewählte Ansatz immerhin die ersten beiden Glieder einer Taylorentwicklung berücksichtigt, was als erste Näherung für einen gemeinhin als kompliziert zu bezeichnenden Zusammenhang und aufgrund der erzielten Versuchsergebnisse ausreichend ist.

6.3. Bedeutung für die Praxis

Ein Teil der für die Praxis bedeutsamen Ergebnisse wurde bereits (im Abschnitt 6.1.) erwähnt. Darüberhinaus lassen sich - anhand der Ergebnisse in Tafel 4 - noch einige konkrete Zahlen gewinnen, die im folgenden diskutiert seien.

Vergleicht man beispielsweise die auf der Abbildung 22 dargestellten Versuchsergebnisse mit den aufgrund der kinetischen Überlegungen ermittelten dominierenden Reaktionen, so ergeben sich folgende Werte:

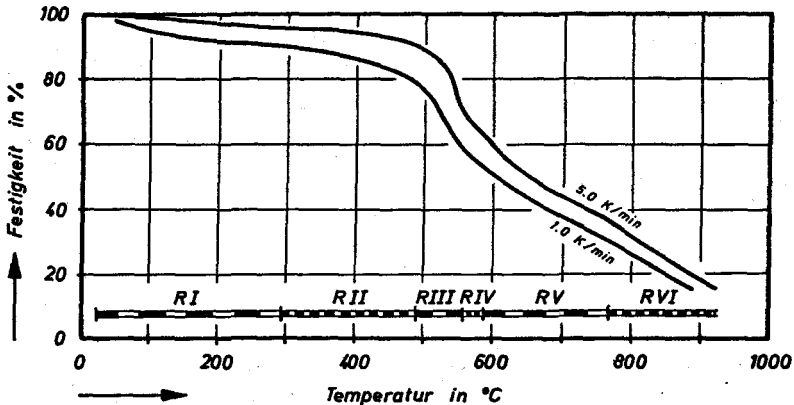


Bild 22: Relative Betonfestigkeit \bar{n}/n_0 als Funktion der Temperatur

Der Festigkeitsverlust bei Aufheizung eines unter statischer Belastung stehenden Betonkörpers infolge Kapillarentwässerung (R I) und Entwässerungsreaktionen in der 2. Stufe (R II) liegt unter 20 %. Die Festigkeitsminderung infolge physikalischer Reaktionen, bedingt durch das Auftreten von Schwindrissen in der Mikrostruktur, ist daher als relativ geringfügig anzusehen und kann bei mäßiger Aufheizgeschwindigkeit mit weniger als 0,5 ‰ pro Grad Temperaturerhöhung angegeben werden. Für die Zersetzung des Portlandzements liegt dieser Wert dagegen mindestens um den Faktor 10 höher. Der Festigkeitsverlust infolge der Zersetzung der CSH-Phase liegt zwischen diesen beiden Werten; er beträgt ungefähr 1,5 ‰

pro Grad Temperaturerhöhung. Daraus ergibt sich etwa folgendes Bild für den Festigkeitsverlust:

Entwässerungsreaktionen R I und R II	< 20 %	
Portlandit zerfall R III	20 - 30 %	der
Zerfall der CSH-Phase R V	< 30 %	Ausgangsfestigkeit

In der hier verwendeten Mischung brachte die Quarzsummwandlung nur Verluste, die mit Sicherheit unter 10 % lagen und daher als untergeordnet angesehen werden können.

Aus diesen Ergebnissen ergeben sich für Temperaturen von 800 °C, je nach Aufheizgeschwindigkeit, Betonfestigkeiten, die um 30 % der Ausgangsfestigkeit schwanken - also Werte, die noch im Bereich der Gebrauchsspannungen des Betons liegen. Daraus geht hervor, daß beispielsweise Druckglieder im Brandfall praktisch nur unter sehr hohen thermischen Beanspruchungen zerstört werden können - es sei denn, ihre Stahlbewehrung beginnt vorher zu fließen ⁺⁾ oder es tritt ein Stabilitätsbruch ein. ⁺⁺⁾

Wählt man als Bezugsfestigkeit für die hier diskutierten Daten die Kurzzeitfestigkeit des Betons, so ergeben sich insgesamt etwas geringere Prozentzahlen: am prinzipiellen Ergebnis ändert sich nichts. Auf der Abbildung 23 sind solche Werte dargestellt. Die kritischen Betontemperaturen sind auf der Ordinate abgetragen, um zu betonen, daß diese Versuchsergebnisse nicht ohne weiteres mit den in Heißdruckversuchen üblicherweise ermittelten Kennwerten zu vergleichen sind. Aus dem Bild geht weiterhin hervor, daß sich die Versuchswerte bei niedrigen Temperaturen dem Dauerfestigkeitswert von $0,84 \cdot \beta_{K0}$ nähern, so daß die Wahl dieses Wertes (vergl. Seite 41) als Bezugsgröße insofern nachträglich eine experimentelle Bestätigung gefunden hat.

Es wurde erwähnt, daß viele Berechnungsmethoden bei der Ermittlung des Verhaltens von Bauteilen unter hoher thermischer Belastung versagen,

⁺⁾ Was zweifellos oft der Fall sein wird.

⁺⁺⁾ Begünstigt beispielsweise durch zusätzliche Biegemomente oder auch nicht symmetrische Erwärmung.

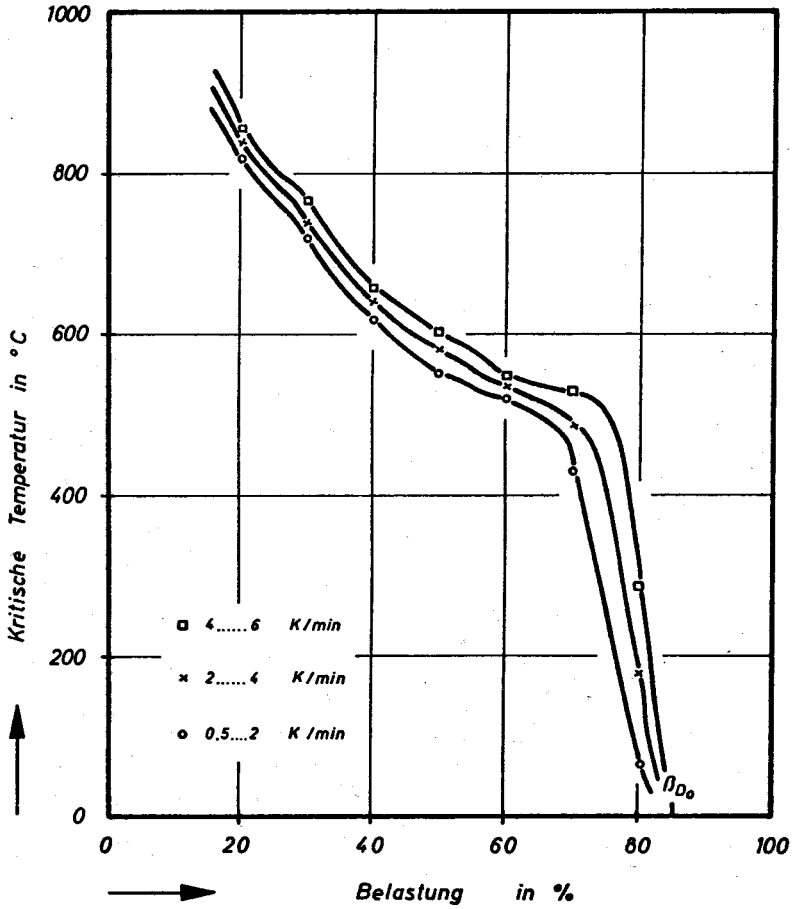


Bild 23: Kritische Betontemperatur als Funktion der Druckbelastung β / β_{k_0}

weil die Materialgesetze nicht ausreichend bekannt sind. Anhand der hier aufgezeigten Zusammenhänge wird klar, warum die Aufstellung allgemeiner Materialgesetze so schwierig ist. Neben experimentellen Schwierigkeiten sind es vor allen Dingen die physikalischen Grundlagen des Werkstoffverhaltens, die bisher noch nicht genügend erforscht sind. Im Rahmen dieser Arbeit sollten keine derartigen Materialgesetze ermittelt werden; jedoch ergeben sich aus den hier vorgelegten Ergebnissen, insbesondere aus der Definition einer kritischen Betontemperatur, neue Möglichkeiten, auf die hier kurz hingewiesen werden soll: Eine Untersuchung von Normalbetonprobekörpern unter einachsiger, konstanter Druckbelastung und instationärer Temperaturbeanspruchung hat ergeben, daß die Gesamtverformung ^{†)} in so einem Fall aus mindestens fünf Einzelverformungen entsprechend

$$\epsilon = \epsilon_{e,\beta} + \epsilon_{p,\beta} + \epsilon_{k,\beta} + \epsilon_s + \epsilon_{th} \quad (6.1)$$

zusammengesetzt werden kann. Die einzelnen Verformungsanteile nach Gl. (6.1) sollen hier nicht weiter diskutiert werden, weil die in diesem Zusammenhang durchgeführten Messungen noch nicht abgeschlossen sind. Es sollte nur erwähnt werden, daß die in Gl. (6.1) eingeführten "instationären" Warmkriechverformungen beispielsweise durch eine Gleichung der Form

$$\epsilon_{k,\beta} = -\epsilon_0 \cdot \left(\frac{\beta}{\beta_{K0}}\right)^\gamma \cdot \ln\left(1 - \frac{w \cdot t}{\Delta T_{krit}}\right) \quad (6.2)$$

ungefähr wiedergegeben werden können. Allerdings beziehen sich diese Ergebnisse nur auf eine geringe Anzahl von Versuchen, so daß eine Modifizierung der Gleichung (6.2) durchaus denkbar ist. Eine mögliche neue Tendenz hinsichtlich der Darstellung von Materialgesetzen scheint sich durch die Berücksichtigung der Abhängigkeit der kritischen Betontemperatur von β/β_{K0} und w immerhin abzuzeichnen.

†) Auf der Abbildung 24 sind derartige Verformungsmessungen dargestellt.

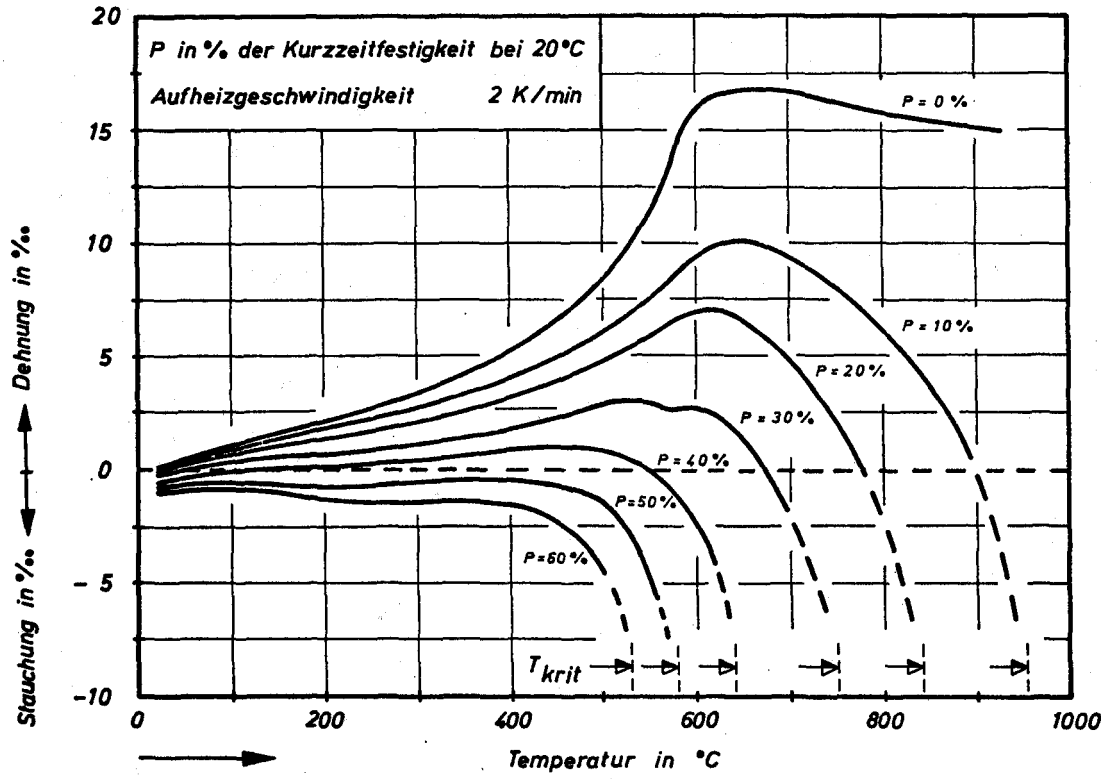


Bild 24: Gesamtverformung von Betonprobekörpern bei instationärer Wärmebeanspruchung

7. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Wege aufgezeigt, wie das Festigkeitsverhalten thermisch beanspruchter Normalbetone theoretisch behandelt werden kann. Das gewählte Modell hat zu neuen Erkenntnissen geführt und liefert Ansatzpunkte auch für zukünftige Forschungen. Wünschenswert wäre letztlich eine Arbeitsmethode, die unabhängig von einer Vielzahl von Experimenten geeignet ist, die Zusammenhänge aufgrund weniger reproduzierbarer Einzelergebnisse zu erklären. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten sind bekannt und können sicherlich nur mittels kombinierter Untersuchungsmethoden der Werkstoffphysik überwunden werden. Die hier angewendete Kombination mechanischer und physiko-chemischer Methoden zeigt eine solche Möglichkeit auf.

Daneben sollten bei zukünftigen Arbeiten theoretische Ansätze stärker in den Vordergrund gerückt werden. Im Hinblick auf das Verformungsverhalten wäre beispielsweise die Entwicklung einer Hochtemperaturrheologie von großem Interesse und auch eine Anwendung der aus der Bruchmechanik bekannten Ansätze auf die Hochtemperaturprobleme könnte zu neuen Lösungen führen. Arbeiten auf diesen beiden Gebieten liegen bisher noch nicht vor.

Daneben dürfen experimentelle Untersuchungen nicht vernachlässigt werden. Für die Beurteilung von Gesamtbauwerken im Brandfall gibt es vor allen Dingen zwei Größen, die von besonderer Bedeutung sind: das Verformungsverhalten des Betons bei instationärer Temperaturbeanspruchung und sein Relaxationsverhalten bei hohen Temperaturen. Über beide Eigenschaften liegen bisher nur sehr wenig Erfahrungen vor. Es sollte dabei jedoch berücksichtigt werden, daß die Kenntnis dieser Größen für den Normalbeton allein nur von begrenztem Nutzen wäre, weil für theoretische Bauwerksuntersuchungen diese Größen auch für den Stahl bekannt sein müßten. Außerdem darf der Verbund als Größe von entscheidendem Einfluß auf die Schnittkraftverteilung nicht aus dem Auge verloren werden.

Ein Teil der angeschnittenen Probleme ist bereits in Teilprojekten des Sonderforschungsbereiches 148 "Brandverhalten von Bauteilen" genannt bzw. fest verankert. Einiges ist jedoch neu, und es wird zu überprüfen sein, inwieweit die Vorschläge eine sinnvolle Ergänzung der formulierten baustoffkundlichen Untersuchungen darstellen und dementsprechend in das Forschungsprogramm des SFB einbezogen werden können.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau (Direktoren: o.Prof. Dr.-Ing. K. Kordina und o.Prof. Dr.-Ing. G. Rehm) der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Besonderen Dank schulde ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Kordina, der diese Arbeit in jeder Weise gefördert hat.

Herrn Prof. Dr.-Ing. N.V. Waubke möchte ich für das Interesse, das er der Arbeit entgegengebracht hat, ebenfalls herzlich danken. Durch seine stete Bereitschaft zur Diskussion und seine wertvollen Anregungen hat er maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. techn. R. Doležal schulde ich gleichermaßen Dank für seine freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. rer.nat. H.W. Hennicke danke ich für seine wertvollen Anregungen und für die freundliche Erlaubnis zur Durchführung von Messungen im Institut für Steine und Erden der Technischen Universität Clausthal.

Darüberhinaus danke ich Frau S. Schuchardt für die Erledigung der Schreibarbeiten und nicht zuletzt auch den Herren H. Schäfer und E. Hitschfeld für ihre Hilfe bei der Durchführung der mechanischen Untersuchungen.

L e b e n s l a u f

In Köslin am 17. Juli 1942 geboren, wohnte ich ab 1945 mit meinen Eltern in Hoisdorf bei Hamburg.

Nach der Grundschule besuchte ich den Aufbauzug Groß-Hansdorf. 1959 begann ich eine Lehre als Maschinenschlosser in der Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg AG., die mit der Facharbeiterprüfung abschloß.

Nach unserer Übersiedelung nach Hamburg begann ich 1963 an der Ingenieurschule Hamburg Maschinenbau zu studieren. Die Ingenieurprüfung habe ich "mit Auszeichnung bestanden" abgelegt, und aufgrund einer Zusatzprüfung wurde mir von der Schulbehörde Hamburg die eingeschränkte Hochschulreife zuerkannt. Im Anschluß daran arbeitete ich ein Jahr als Konstruktionsingenieur in meiner Lehrfirma.

Vom 20.10.1966 bis 31.3.1971 studierte ich an der Technischen Universität Braunschweig Maschinenbau. Nach dem Vorexamen 1968 wurde ich von der Studienstiftung des Deutschen Volkes aufgenommen und gefördert. Das Hauptexamen habe ich am 8.1.1971 "mit Auszeichnung bestanden" abgelegt.

Seit 1971 arbeite ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Herrn Professor Dr.-Ing. Karl Kordina am Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig.

Seit unserer Eheschließung am 13.11.1970 sind meine Frau Karin und ich in Wolfenbüttel wohnhaft. Am 23.7.1973 wurde unsere Tochter Ulrike geboren.