

2610-4618

**INSTITUT FÜR BAUSTOFFE, MASSIVBAU UND BRANDSCHUTZ  
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG**

Amtliche Materialprüfanstalt für das Bauwesen

Direktoren:

Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. K. Kordina

Prof. Dr.-Ing. F. S. Rostásy

**ZUM EINFLUSS TIEFER TEMPERATUREN AUF  
FESTIGKEIT UND VERFORMUNG VON BETON**

von

Günter Wiedemann



**Heft 55**

**BRAUNSCHWEIG**

**1982**

AFR+

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1977 - 1982 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig. Die Mittel zur Durchführung der Versuche wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen einer Sachbeihilfe zur Verfügung gestellt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. F.S. Rostásy, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und sie mit engagierter Diskussionsbereitschaft gefördert hat.

Herrn Prof. Dr.-Ing. U. Schneider, der den Mitbericht übernommen hat, danke ich für seine Unterstützung.

Herr Dipl.-Phys. W. Rosenberger† hat bei den Porositätsmessungen wertvolle Hilfe geleistet.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn K.-H. Sprenger für seine Mitarbeit bei der Lösung aller versuchs- und meßtechnischen Probleme, Herrn B. Kraska für die gewissenhafte Durchführung der Versuche, Herrn L. Kinner, der bei der Auswertung und Darstellung der Versuchsergebnisse tatkräftig mitwirkte, Frau D. Weidemeier für das Zeichnen der Abbildungen und Frau Ch. Brandes, die das Schreiben des Manuskriptes übernahm.

Braunschweig, im November 1982

Günter Wiedemann

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG . . . . .	1
1.1 Problemstellung . . . . .	1
1.2 Stand der Kenntnisse . . . . .	4
1.3 Übersicht . . . . .	8
2. STRUKTUR, WASSERGEHALT UND GEFRIERVERHALTEN DES PORÖSEN ZEMENTSTEINS	10
2.1 Makroskopische und mikroskopische Struktur . . . . .	10
2.1.1 Grobstruktur des Betons . . . . .	10
2.1.2 Struktur des Zementsteins . . . . .	11
2.1.2.1 Hydratation . . . . .	11
2.1.2.2 Porosität . . . . .	12
2.1.2.3 Porenradienverteilung . . . . .	17
2.1.2.4 Einflußgrößen der Porenradienverteilung	23
2.2 Wasser im Festbeton . . . . .	24
2.2.1 Die Bindungsformen des Wassers . . . . .	24
2.2.2 Grundsätzliches zum Wassertransport in Poren . . . . .	27
2.2.3 Feuchteverteilung in dickwandigen Betonbauteilen . . . . .	29
2.3 Zum Gefrieren des Porenwassers . . . . .	38
2.3.1 Allgemeines . . . . .	38
2.3.2 Entstehung makroskopischer Frostschäden . . . . .	41
2.3.3 Entstehung mikroskopischer Frostschäden . . . . .	45
2.3.3.1 Vorbemerkungen . . . . .	45
2.3.3.2 Hydrodynamischer Effekt . . . . .	46
2.3.3.3 Kapillarer Effekt . . . . .	47
2.3.3.4 Das thermodynamische Modell von Setzer . . . . .	48
2.3.3.5 Porenstruktur und Phasenumwandlungen beim Gefrieren	49
2.3.3.6 Wasserwanderungen beim Phasenübergang . . . . .	52
2.3.3.7 Die Definition des Frost-Tausalz-Widerstands . . . . .	54
3. UMFANG DER EIGENEN VERSUCHE . . . . .	56
3.1 Versuchsprogramm . . . . .	56
3.2 Untersuchte Baustoffe . . . . .	59
3.3 Herstellung und Lagerung der Probekörper . . . . .	60
4. PRÜFEN UND MESSEN BEI TIEFTEMPERATUR . . . . .	62
4.1 Allgemeines . . . . .	62
4.2 Aufbringen der Temperaturbeanspruchung . . . . .	62
4.3 Bestimmung des Festigkeits- und Verformungsverhaltens bei Tiefemperatur . . . . .	64
4.4 Messung der thermischen Dehnung . . . . .	67
4.5 Strukturuntersuchungen . . . . .	69
4.5.1 Porositätsmessungen . . . . .	69
4.5.2 Ultraschallmessungen . . . . .	70

	Seite
5. VERSUCHSERGEBNISSE . . . . .	72
5.1 Thermisches Dehnverhalten . . . . .	72
5.1.1 Grundsätzliches zum thermischen Dehnverhalten von Stahl und Beton . . . . .	72
5.1.2 Versuchsbedingte Einflüsse auf die Meßergebnisse . . . . .	73
5.1.2.1 Vorbemerkungen . . . . .	73
5.1.2.2 Stationäre und instationäre Temperaturverläufe . . . . .	73
5.1.2.3 Abkühlgeschwindigkeit und Probekörpergröße . . . . .	75
5.1.2.4 Einfluß der Dauer der Temperatureinwirkung . . . . .	78
5.1.2.5 Einfluß einer Vorlast . . . . .	78
5.1.3 Materialbedingte Einflüsse auf die Meßergebnisse . . . . .	78
5.1.3.1 Einfluß des Feuchtigkeitsgehalts . . . . .	78
5.1.3.2 Einfluß des Wasserzementwerts . . . . .	86
5.1.3.3 Einfluß der Zementart . . . . .	88
5.1.3.4 Einfluß der Art und Menge des natürlichen Zuschlags . . . . .	88
5.1.3.5 Betonzusatzmittel und Armierungsfasern . . . . .	89
5.1.4 Thermische Dehnungen bei Temperaturzyklen . . . . .	89
5.1.5 Temperaturdehnzahl . . . . .	92
5.2 Festigkeit und Verformung bei Tieftemperatur . . . . .	94
5.2.1 Zum grundsätzlichen Verhalten . . . . .	94
5.2.2 Einfluß der Tieftemperatur . . . . .	95
5.2.3 Einfluß des Feuchtigkeitsgehalts . . . . .	102
5.2.4 Einfluß des Wasserzementwerts . . . . .	104
5.2.5 Einfluß von Betonzusatzmitteln und Armierungsfasern . . . . .	105
5.2.6 Spannungsabhängige Längs-, Quer- und Volumendehnung . . . . .	106
5.3 Festigkeit, Verformung und Strukturuntersuchungen nach Tieftemperaturzyklen . . . . .	109
5.3.1 Festigkeit und Verformung nach Tieftemperaturzyklen . . . . .	109
5.3.1.1 Zum grundsätzlichen Verhalten . . . . .	109
5.3.1.2 Einfluß der Zyklenanzahl und der Tieftemperatur . . . . .	109
5.3.1.3 Einfluß des Feuchtigkeitsgehalts . . . . .	112
5.3.1.4 Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit . . . . .	115
5.3.1.5 Einfluß des Wasserzementwerts . . . . .	115
5.3.1.6 Einfluß von Betonzusatzmitteln und Armierungs- fasern . . . . .	116
5.3.1.7 Einfluß einer Nachlagerung im Anschluß an die Temperaturzyklen . . . . .	116
5.3.2 Strukturuntersuchungen nach Tieftemperaturzyklen . . . . .	119
5.3.2.1 Porositätsmessungen . . . . .	119
5.3.2.2 Ultraschalluntersuchungen . . . . .	123
6. OFFENE PROBLEME . . . . .	125
7. FOLGERUNGEN FÜR DIE BAUPRAXIS . . . . .	129
8. ZUSAMMENFASSUNG . . . . .	131
9. LITERATURVERZEICHNIS . . . . .	139

## 1. EINLEITUNG

### 1.1 Problemstellung

Die bedrohliche Entwicklung der Weltenergiesituation, steigende Rohölpreise und verschärfte Umweltschutzbestimmungen haben die Suche nach alternativen natürlichen Energieträgern notwendig gemacht. Bis zum Jahre 2020 wird der Weltenergiebedarf auf das 4-fache von 1980 steigen [52]! Zur Deckung dieses Bedarfs wird in immer stärkerem Umfang auch Erdgas mit herangezogen. Die Ausbeutung von kleineren Erdgasfeldern (z.B. in der Nordsee) ist bereits in den Bereich der technisch wirtschaftlichen Realisierbarkeit gelangt. Auch das Begleitgas bei Erdölbohrungen, das bisher nutzlos abgefackelt wurde, wird heute dringend benötigt.

Natürliches Erdgas ist ein Gemisch aus ca. 90 % Methan, anderen Kohlenwasserstoffverbindungen und Stickstoff. Erdgas bringt kaum Luftverschmutzungsprobleme mit sich, ist ungiftig und besitzt i.d.R. mehr als den doppelten Heizwert von Kokereigas. Wie bei vielen anderen Rohstoffen, muß auch Erdgas häufig über große Entfernungen den Verbrauchermärkten zugeführt werden. Große Tiefen im Meer, Ländergrenzen, Verbrauchsschwankungen u.a.m. machen Rohrleitungen schnell unwirtschaftlich. Kostengünstiger ist es dann, Erdgas im flüssigen Aggregatzustand zu transportieren und zu speichern, da sich die Volumina gleicher Gasmengen vor und nach der Verflüssigung wie 600 : 1 verhalten. Das verflüssigte Erdgas, das LNG (liquefied natural gas) genannt wird, besitzt allerdings unter atmosphärischem Druck eine Temperatur von  $-162^{\circ}\text{C}$ , weshalb zum Transport und zur Speicherung Spezialbehälter erforderlich sind. Auf dem Wege von der Quelle zum Verbraucher durchläuft das Erdgas also folgende Stationen:

Pipeline → Verflüssigungsanlage → Zwischenlagerung in isolierten Tanks → Übergabe an LNG-Carrier → Seetransport → Übernahme im Empfangshafen → erneute Zwischenlagerung → Wiedervergasung → Übergabe an ein überregionales oder regionales Pipelinennetz.

Neben dem LNG müssen heute in zunehmendem Maße auch große Mengen tiefkalter, verflüssigter Industriegase gelagert werden. Nachfol-

gend werden einige wichtige Gase und ihre Siedetemperaturen aufgeführt:

- Äthylen	-104 °C
- Äthan	-89 °C
- Propylen	-48 °C
- Amoniak	-33 °C
- Stickstoff	-196 °C
- Sauerstoff	-183 °C
- Butan	-11 °C

Die Verflüssigung von Gas ist eine erprobte Technologie. Die Lagerung des sehr kalten Gases hingegen stellte und stellt die Bauindustrie vor schwierige materialtechnische und konstruktive Probleme.

Speicherbehälter werden aus Gründen der Sicherheit in der Regel zweischalig gebaut (s. Bild 1.1, [123], [20] und [31]). Das eigentliche Lagerbehältnis, der Innenbehälter, muß aus kaltzähem Material errichtet werden, da er die Temperatur des verflüssigten Gases annimmt. Alternativ bieten sich hier 9 %-iger Nickelstahl, Spannbeton evtl. mit stählerner Dichthaut und ggf. Aluminium als Baustoffe an. Den Innenbehälter umschließt der Außenbehälter aus i.d.R. Stahl- oder Spannbeton, der Schutz gegen außergewöhnliche externe Lastfälle (Brand in Tanknähe, Flugzeugabsturz etc.) gewährt. Bei Leckage des Innentanks unterbindet er das Freisetzen von Gas in die Luft. Die Wärmedämmung im Ringspalt zwischen Außen- und Innenbehälter begrenzt das Eindringen von Wärme und damit Energieverluste.

Durch kontrolliertes und graduelles Kaltfahren bei der Erstbefüllung wird der Temperaturzwang für den Innentank klein gehalten. Aus betrieblichen Gründen und in Störfällen kann die vollständige Entleerung des Speichers notwendig werden, der eine erneute Befüllung folgt. Es liegt dann eine Temperaturwechselbeanspruchung der Innentankkonstruktion vor. Der Außenbehälter ist im Regelbetrieb "warm"; es herrscht in ihm ein nur mäßiges Temperaturgefälle. Im Störfall einer Leckage des Innentanks kann es zu einer örtlichen und plötzlichen Abkühlung des Wandbetons kommen, die als Kälte-

schock bezeichnet wird. Neuere Wärmedämmsysteme zwischen den Behältern sollen diesen Kälteschock mildern oder gar verhindern.

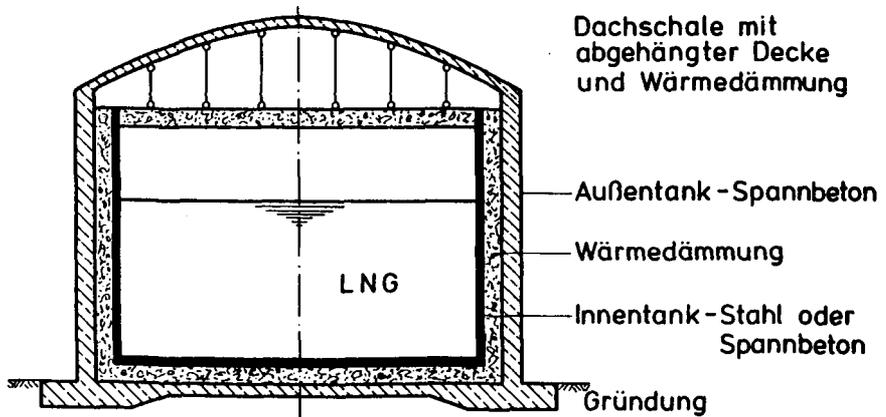


Bild 1.1: Aufbau eines LNG-Lagerbehälters

Aus Gründen der Sicherheit setzt sich sowohl für den Innen- als auch für den Außentank der Baustoff Spannbeton durch, der nicht nur über einen hohen Brandwiderstand, sondern auch über eine hohe Ribzähigkeit verfügt.

Für die Auslegung z.B. eines LNG-Behälters in Spannbeton benötigt der Konstrukteur Angaben über das kryogene Werkstoffverhalten der Konstruktionswerkstoffe. Für den Beton, der in dieser Arbeit ausschließlich behandelt werden soll, ergeben sich somit folgende Fragen:

- Wie verändert sich das Festigkeits- und Verformungsverhalten bei Tieftemperatur?
- Welchen Einfluß üben ein- oder mehrmalige Temperaturwechsel aus?
- Welche Bindemittel, Zuschläge und welche Betonzusammensetzungen zeigen unter langzeitiger oder wechselnder Temperatureinwirkung im werkstoffphysikalischen Sinne besonders gute Materialeigenschaften?

Natürlich stellen sich für die Baustoffe Spannstahl und Bewehrungsstahl, für die Verankerungselemente der Spannglieder und für die Verankerungen des Stahlbetons entsprechende Probleme [99], [100], [31].

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften unterschiedlicher Betone im Temperaturbereich von etwa  $-200$  bis  $+20$  °C aufzuzeigen. Es wird der Frage nachgegangen, wie eine thermisch bzw. hygrothermisch bedingte Materialschädigung qualitativ und quantitativ am ehesten zu beschreiben ist. Darüber hinaus soll ein Beitrag zur Klärung der Frostschadensmechanismen geleistet werden.

## 1.2 Stand der Kenntnisse

Um die Frostbeständigkeit von Beton zu gewährleisten, wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, Prüfmethode entwickelt und betontechnologische Daten erarbeitet. Die Frost- und Frost-Tausalz-Einwirkung beschränkt sich hierbei i.d.R. auf den Temperaturbereich bis rd.  $-30$  °C. Um zum einen bereits jetzt schon die wesentlichen Parameter des Betonverhaltens bei Frosteinwirkung aufzuzeigen und zum anderen den Einstieg in die Thematik zu erleichtern, werden in Tabelle 1.1 einige wichtige Quellen angegeben, wobei allerdings kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden kann. Es wird ferner auch auf das Internationale Kolloquium "Frostbeständigkeit von Beton", Wien, Juni 1980 [45] verwiesen.

Die Prüfung und die Beurteilung des Frostwiderstands erfolgt in den einzelnen Ländern auf sehr unterschiedliche Weise. Nischer hat in [74] und [75] untersucht, inwieweit die Ergebnisse verschiedener Frost- und Frosttausalzprüfungen vergleichbar sind. Auch die Mechanismen des Frostschadens konnten bis heute trotz zahlreicher Untersuchungen nicht endgültig geklärt werden. Ein Überblick über die auf diesem Gebiet durchgeführten Arbeiten wird in Kapitel 2.3 gegeben. Es sei aber hier schon besonders auf die Arbeit von Setzer [106] hingewiesen.

Thema	Literaturstelle
<p>1. Untersuchung der Frost- und Frost-Tausalz-Widerstandsfähigkeit von Beton</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● materialbedingte Einflußfaktoren           <ul style="list-style-type: none"> <li>- Porosität des Zementsteins</li> <li>- Zementart</li> <li>- Zuschlag</li> <li>- Mehlkorngelalt</li> <li>- Nachbehandlung</li> <li>- Imprägnierungen</li> <li>- Luftporenbildner</li> <li>- Dichtungsmittel</li> <li>- Fließmittel</li> <li>- Mikrohohlkugeln</li> </ul> </li> <li>● klimatische Einflußfaktoren           <ul style="list-style-type: none"> <li>- Feuchtigkeitsgehalt</li> <li>- zykl. Temperaturbel.</li> <li>- Abkühlgeschwindigkeit</li> <li>- Tausalze, Enteisungsmittel</li> </ul> </li> </ul>	<p>[59], [125]            [134], [48], [103]            [14], [109], [110], [129]            [115], [38]            [106], [113]            [116], [51]            [135], [136], [72], [13]            [13], [18]            [15], [73]            [111], [112], [127]</p> <p>[12], [117], [29], [30]            [7], [133], [118],            [82], [58], [76]            [9], [21], [132]</p>
<p>2. Prüfmethode zur Bestimmung der Frost- und Frost-Tausalzbeständigkeit</p>	<p>[87], [29], [30], [74]            [75], [47], [139], [3]            [77], [34], [101], [107]            [137], [12], [118]</p>
<p>3. Empfehlungen für die Herstellung von frost-tausalzbeständigem Beton</p>	<p>[16], [17], [25], [1]            [102], [138]</p>
<p>4. Modellvorstellungen über die Entstehung von Frostschiäden</p>	<p>[88], [39], [63], [36]            [119], [64], [5], [26]            [120], [6], [4], [142]            [121], [106], [37], [40]            [81], [114], [85], [8]            [28], [60], [124], [50]            [82], [57], [80]</p>

**Tab. 1.1:** Literaturstellen zum Themengebiet "Frost-Tausalz-Widerstandsfähigkeit von Beton"

Gemessen an der Vielzahl der Untersuchungen zur Frost- und Frost-Tausalzbeständigkeit gibt es nur wenige Ergebnisse über das Verhalten von Beton im Tieftemperaturbereich bis  $-196^{\circ}\text{C}$ . Diese wurden darüber hinaus i.d.R. im Ausland erzielt. Erst in jüngster Zeit sind auch in der Bundesrepublik systematische Untersuchungen in Angriff genommen worden.

Die ersten Veröffentlichungen über die Eigenschaften des Betons bei sehr niedrigen Temperaturen stammen von Saemann und Washa (1957) [104], Monfore und Lentz (1962) [67], Lentz und Monfore (1965) [55], Lentz und Monfore (1966) [56], Moskvín et al. (1967) [68] und Radjy (1968) [86].

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden von Wischers und Dahms 1970 in [139] zusammengefaßt.

Erst als seit der ersten Weltenergiekrise die Suche nach alternativen natürlichen Energieträgern verstärkt zum Erdgas führte, entstanden eine Reihe von weiteren Forschungsarbeiten. Zunächst sei auf zwei Bücher hingewiesen, die die Problematik bei der Erdgasspeicherung behandeln: Turner [123] (1978) und Bruggeling [20] (1981). Die Autoren beschreiben die physikalischen Eigenschaften verschiedener verflüssigter Gase, unterschiedliche Konstruktionsmöglichkeiten von Speichertanks, die möglichen Lastfälle im Betriebs- und Katastrophenzustand, die Eigenschaften der Baustoffe bei kryogenen Temperaturen (nach Literaturangaben), diskutieren Konstruktionsdetails und berichten über schon fertiggestellte Bauwerke.

In diesem Zusammenhang muß auch die "First International Conference on Cryogenic Concrete" in Newcastle upon Tyne, England (März 1981) erwähnt werden, auf der neben Sicherheits- und Konstruktionsproblemen auch über Materialeigenschaften der Konstruktionsbaustoffe diskutiert wurde. Über neueste Ergebnisse des Betonverhaltens berichteten hier Mikhailov et al. [65] (UDSSR), Elices [27] (Spanien), Kasami et al. [49] (Japan) und Rostásy, Wiedemann [97] (BRD). Von Browne und Bamforth [19] (UK) wurden die Versuchsergebnisse aus der Literatur (Beton, Bewehrungs- und Spannstahl) in einem Beitrag zusammengetragen.

Von den neueren Arbeiten, die sich besonders mit dem Beton beschäftigen, müssen hier erwähnt werden:

Tognon [122] (1969), Moskvin [69] (1970), Marechal [62] (1970), Berwanger et al. [11], [10] (1971/73), Yamane et al. [141] (1978), Okada et al. [78] (1978), Goto et al. [35] (1979) sowie die eigenen Untersuchungen [92], [93], [94], [95], [96], [97], [98], [138], [31].

Die bisherigen Erfahrungen zeigen, daß - neben anderen Parametern - der Feuchtigkeitsgehalt von Beton vor dem Gefrieren den maßgebenden Einfluß auf die Veränderung der Betoneigenschaften durch tiefe Temperaturen ausübt. Das in den Poren des Betons entstehende Eis wirkt sich - abgesehen von der Volumenvergrößerung bei der Eisbildung - im allgemeinen günstig auf wesentliche Betoneigenschaften aus, sofern diese bei Tieftemperatur geprüft werden. Eine Minderung der Festigkeit kann aber eintreten, wenn der zuvor "tiefgefrorene" Beton wieder auf Raumtemperatur erwärmt wird.

Neben den Festigkeiten sind auch die Veränderungen des E-Moduls, der Wärmedehnzahl, der Wärmeleitfähigkeit, des Kriechens u.a.m. sowohl bei unterschiedlichen Tieftemperaturen als auch nach Tieftemperaturzyklen für den Konstrukteur von Interesse.

Die Literatursichtung hat gezeigt, daß große Unterschiede hinsichtlich der Prüfmethode und Beurteilungskriterien bestehen. Teilweise werden auch heute noch Prüfkörper lediglich in flüssigen Stickstoff eingetaucht und nach der Entnahme in einer "warmen" Prüfmaschine untersucht. Darüber hinaus sind klare Angaben zur Versuchsdurchführung in der Literatur oft nur spärlich. Mit der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, den heutigen Stand der Kenntnisse darzustellen, angefangen von der Struktur des Zementsteins, dem Feuchtetransport und der Feuchteverteilung in dickwandigen Bauteilen (LNG-Behältern) bis zu Modellvorstellungen über die Entstehung von Frostschäden. Anhand eigener Untersuchungen soll dann das Festigkeits- und Verformungsverhalten von Zementstein, Mörtel und Beton unter Tieftemperaturbeanspruchung umfassend dargestellt werden, wobei auch auf das Prüfen und Messen bei Tieftemperatur eingegangen wird und prüfungs- und materialbe-

dingte Einflüsse auf die Meßergebnisse studiert werden. Ferner wird der Frage nachgegangen, wie Materialschädigungen infolge der Abkühlung und Erwärmung entstehen und wie sie qualitativ bzw. quantitativ dargestellt werden können.

### 1.3 Übersicht über die Arbeit

Aus den einleitenden Erläuterungen geht hervor, daß die Kenntnis des Werkstoffverhaltens von Beton unter Tieftemperaturbeanspruchung und das Verständnis der Vorgänge beim Gefrieren des Porenwassers die Voraussetzung für eine sichere und wirtschaftliche Erstellung von Spannbeton-Großbehältern zur Lagerung von verflüssigtem Erdgas ist. Um auf diesem Gebiet einen Beitrag zu leisten wird wie folgt vorgegangen:

In Abschnitt 2 wird zunächst der gegenwärtige Stand der Kenntnisse über Struktur, Porosität und Wassergehalt von Beton und Zementstein wiedergegeben. Da der Feuchtigkeitsgehalt von entscheidendem Einfluß auf die Tieftemperatureigenschaften ist, wird gezeigt, wie die Feuchteverteilung in dickwandigen Betonbauteilen (Spannbeton LNG-Behältern) bei vorgegebenen Randbedingungen (Temperatur, rel. Luftfeuchte) abgeschätzt werden kann. Es hat sich herausgestellt, daß dickwandige, einseitig gelinerte Betonbauteile nur sehr langsam austrocknen, so daß auch sehr feuchter Beton bzw. Beton, der noch die Ausgangsfeuchte besitzt, in die Überlegungen einbezogen werden muß. Ferner werden in Abschnitt 2 der Kenntnisstand über das Gefrieren von Wasser in porösen Feststoffsystemen dargestellt und die wichtigsten Modellvorstellungen über die Entstehung von Frostschäden erläutert.

In Abschnitt 3 werden der Umfang der eigenen Versuche, die Temperaturbeanspruchungen, die untersuchten Baustoffe sowie die Herstellung und Lagerung der Probekörper erläutert.

Abschnitt 4 befaßt sich mit dem Prüfen und Messen bei Tieftemperatur. Auf die Messung der thermischen Dehnung bei Tieftemperatur und die Eigenentwicklung eines Dilatometers für Betonprobekörper wird besonders eingegangen.

Abschnitt 5 enthält die Ergebnisse der eigenen Versuche. Zunächst wird das thermische Dehnverhalten dargestellt, das sich als guter Indikator des Frostschadens erwiesen hat. Dann folgt das Festigkeits- und Verformungsverhalten bei Tieftemperatur, wobei auch Überlegungen zu den Gefriervorgängen in wassergesättigtem Beton angestellt werden. Schließlich werden die Veränderungen der Materialeigenschaften und der Struktur infolge von Tieftemperaturzyklen besprochen.

Der Abschnitt 6 behandelt offene Probleme, die bisher weder systematisch untersucht noch eindeutig geklärt werden konnten oder sich bei der Durchführung dieser Arbeit herausstellten.

Abschnitt 7 enthält einige Folgerungen für die Baupraxis, die sich aus dem heutigen Kenntnisstand des Materialverhaltens für den Bau von Speicherbehältern für verflüssigte Gase ergeben.

Abschnitt 8 ist die Zusammenfassung dieser Arbeit und in Ab-schnitt 9 sind die zitierten Literaturstellen alphabetisch angegeben.

## 2. STRUKTUR, WASSERGEHALT UND GEFRIERVERHALTEN DES PORÖSEN ZEMENT- STEINS

### 2.1 Makroskopische und mikroskopische Struktur des Betons

#### 2.1.1 Grobstruktur des Betons

Beton ist ein Baustoff, der aus den drei Komponenten Zuschlagstoff, Zement und Anmachwasser zusammengesetzt ist. Nach dem Mischen der Ausgangsstoffe werden in der Erhärtungsphase Bindungen aufgebaut, für die sowohl chemische (Hydratation) als auch mikro-physikalische (Adhäsion, van der Waals-Kräfte) sowie mechanische Kräfte (Reibung, Verflechtung und Verwachsung) infrage kommen. Durch diese Bindungen wird Beton zu einem Werkstoff, der zwar hohen Druckkräften, aber nur vergleichsweise geringen Zugkräften widerstehen kann.

Normalbeton ist strukturell betrachtet ein heterogener Zweiphasenstoff. Die Zuschlagkörner bilden die elastische Phase, also das Traggerüst. Die Räume zwischen den Zuschlagkörnern werden von der Zementsteinmatrix ausgefüllt, die die Zuschlagkörner miteinander fest verkittet und so die viskoelastische Phase darstellt. Damit kann Normalbeton auch als Verbundwerkstoff angesehen werden.

Die natürlichen Zuschläge sind meist sehr steif, fest und dicht. Besonders bei der Auswahl des Zuschlagmaterials für tieftemperaturbeständigen Beton wird man auf eine hohe Dichtigkeit des Zuschlags großen Wert legen, weil damit auch dessen Frostbeständigkeit gewährleistet wird. Die Zementsteinmatrix hingegen ist ein hochporöser Stoff, der Wasser aufsaugen und speichern kann und der deshalb potentiell frostgefährdet ist. Zur Matrix zählt nicht nur der Zementstein, sondern der gesamte Feinmörtel unter Ein-schluß von Feinsand, Zusatzstoffen, Zusatzmitteln und Mikroluft-poren. Die Struktur der Zementsteinmatrix bestimmt viele Eigen-schaften des Betons, ganz besonders dessen Tieftemperatureigen-schaften. Unter Struktur verstehen wir die innere Ordnung der Hydratationsprodukte und der sie trennenden Hohlräume (Poren).

## 2.1.2 Struktur des Zementsteins

### 2.1.2.1 Hydratation

Nach der Aufbereitung und dem Brennen der natürlichen Rohstoffe (Gesteine) für die Zementherstellung entsteht der Portlandzementklinker, der sämtliche Klinkerminerale oder -phasen enthält. Durch Feinmahlen des PZ-Klinkers entsteht Portlandzement (Grundlage der Zementchemie, s. [140, 23]). Die Klinkerphasen (Tricalciumsilicat, Dicalciumsilikat, Calciumaluminatferrit und Tricalciumaluminat) sind für die Erhärtung, Struktur- und Festigkeitsentwicklung des Zementsteins verantwortlich.

Sobald die Zementkörner mit Wasser in Berührung kommen, setzen Reaktionen ein, die zusammenfassend als Hydratation bezeichnet werden. Die Zementerhärtung ist ein zeitabhängiger Prozeß, der mit zunehmendem Alter zum Stillstand kommt. Die inneren (im Zementstein) und äußeren (Klima um das Betonbauteil) Erhärtungsbedingungen üben auf die Struktur- und damit auf die Festigkeitsentwicklung einen großen Einfluß aus.

Wie auf Bild 2.1 dargestellt, werden drei aufeinander folgende Hydratationsstufen unterschieden. Das Tricalciumaluminat  $C_3A$  reagiert als erstes sehr rasch mit Wasser. Ein Gipszusatz verhindert das sofortige Ansteifen des Leims. Es entsteht Trisulfat (Ettringit) bzw. Monosulfat. Das Trisulfat kristallisiert in langen Nadeln von der Oberfläche des Zementkorns aus und führt zum ersten Ansteifen. Das rasch reagierende Tricalciumsilicat ( $C_3S$ ) und das langsamer reagierende Dicalciumsilikat sind für die Entstehung der Festigkeit des Zementsteins von alleiniger Bedeutung.

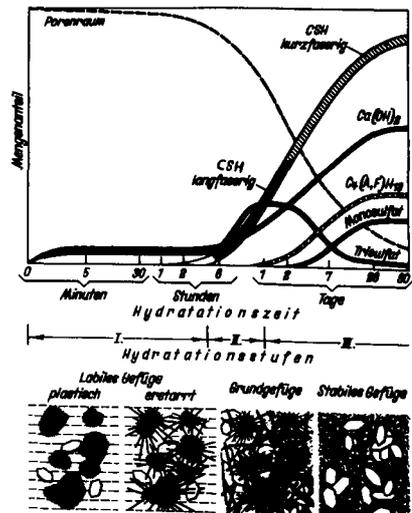


Bild 2.1: Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen und der Gefügeentwicklung bei der Hydratation des Zements (n. W. Richartz), s. [140]

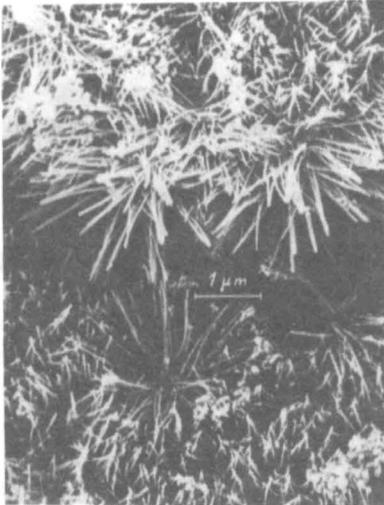


Bild 2.2: Zementgel bei der Hydratation. Aus [131]

Diese Klinkerphasen bilden in der II. Stufe zunächst feine und lange Calciumsilicathydratnadeln (CSH-Phasen), die den wassergefüllten Raum überbrücken und sich ineinander verfilzen. In der III. Stufe bilden sich vorwiegend feine, kurze Nadeln und Fasern. Es entsteht langsam ein dichtes, festes und stabiles Gefüge. Bild 2.2 zeigt das im Rasterelektronenmikroskop (REM) beobachtete nadel-förmige Ineinanderwachsen der CSH-Phasen bei der Hydratation. Auch mit Hilfe des REM läßt sich keine signifikante Porenform erkennen [33].

#### 2.1.2.2 Porosität

Sämtliche Eigenschaften des Zementsteins werden nachhaltig von dessen Porosität  $g_{es p}$  bestimmt, die in erster Linie vom Wasserzementwert  $w = W_o/Z$  abhängt. Die Porosität ist als Verhältnis Gesamtporenraum zu Volumen des Zementsteins definiert. Auf die Verteilung der Porengröße innerhalb des Zementsteins kann aus ihr noch nicht geschlossen werden.

Neben dem  $W_o/Z$ -Wert wird die Porosität des Zementsteins von der Erhärtungszeit, den Lagerungsbedingungen (Feuchte, Temperatur), der chemischen Zusammensetzung des Zements und dessen Mahlfeinheit, u.a.m. beeinflusst.

Den Einfluß des  $W_o/Z$ -wertes auf Struktur und Porosität zeigt schematisch Bild 2.3: Bei  $W_o/Z < 0,4$  ist eine vollständige Hydratation nicht möglich. Überschreitet der Wasserzementwert  $\sim 0,5$  bis  $0,55$ , so entsteht ein System zusammenhängender Kapillarporen.

Nach der geometrischen Form unterscheidet man folgende Porenarten:

- die offene Pore (mind. zwei Öffnungen nach außen)
- die Sackpore (nur eine Öffnung nach außen)
- die isolierte Pore (ohne Öffnung nach außen)
- die "Ink-Bottle"-Pore (Eingang besitzt einen niedrigeren Durchmesser als der Hauptporenraum)

Bei der Bestimmung der Porosität z.B. durch die Quecksilberdruckporosimetrie kann nur das offene Porensystem erfaßt werden.

Offene Poren und Sackporen findet man im Zementstein und Beton mit Durchmessern von einigen Millimetern bis zu einem Nanometer vor. Die isolierte Pore kommt nur im Mikrobereich vor, weil nur dort vollkommen kompakte Materie eine Pore umschließen kann [33]. Nach der Porengröße unterscheidet man heute allgemein (nach einem von Powers und Brownard [83] ab 1947 entwickelten Modell):

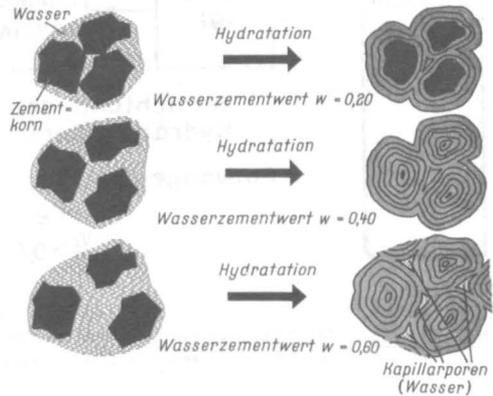


Bild 2.3: Hydratation von Zement bei verschiedenen Wasserzementwerten. Aus [131]

- Verdichtungsporen, die einen Durchmesser von mehreren Millimetern aufweisen können
- künstliche Luftporen mit Radien von einigen Zehnteln Millimetern
- Kapillarporen mit Radien  $r \geq 100 \text{ \AA}$  ( $10^{-8} \text{ m}$ )
- Gelporen, deren Porenradien im Nanometerbereich liegen

Über die Porengrößengrenzen zwischen Kapillar- und Gelporen werden im Schrifttum allerdings sehr unterschiedliche Angaben gemacht (s. [108]).



Mit steigendem  $W_0/Z$ -Wert entstehen dann, wie schon erwähnt, neben den Gelporen auch Kapillarporen. Der Gesamtporenraum eines Betons in Abhängigkeit vom  $W_0/Z$ -Wert  $w$  und dem Hydratationsgrad  $m$  kann nach Hilsdorf [42] und Rüsç (s. in [23]) unter der Voraussetzung, daß bei  $w = 0,4$  gerade noch keine Kapillarporen entstehen, wie unten angegeben abgeschätzt werden. Da im Normalbeton ein Stoffraum von 65 - 72 Vol.-% an Zuschlägen enthalten ist, muß für die Berechnung des Betonporenraums der Porenraum des Zementsteins um den Faktor  $(100 - 65 \div 72)$  reduziert werden. Damit ergibt sich die Gesamtporosität des Betons zu:

$$p_{\text{ges}} = p_V + p_{G1} + p_{Gw} + p_K \quad (2.1)$$

Der Anteil  $p_V$  wird von den Verdichtungs- und Luftporen erzeugt. Der Gehalt an Frischbetonporen eines Betons ohne künstliche Luftporen beträgt i.M. rd. 1,5 Vol.-%. Er wird bei Verwendung eines luftporenbildenden Betonzusatzmittels angehoben. Weiter bedeuten:

luftgefüllte Gelporen

$$p_{G1} = \frac{0,06 \cdot m}{w + 0,32} \cdot (100 - 65 \div 72) \text{ [Vol.-%]}$$

wassergefüllte Gelporen

$$p_{Gw} = \frac{0,15 \cdot m}{w + 0,32} \cdot (100 - 65 \div 72) \text{ [Vol.-%]}$$

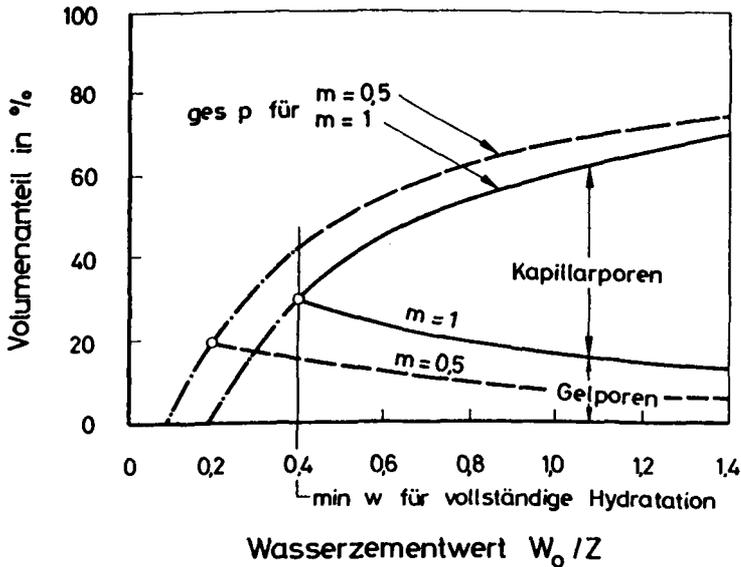
Kapillarporen

$$p_K = \frac{w - 0,40 \cdot m}{w + 0,32} \cdot (100 - 65 \div 72) \text{ [Vol.-%]}$$

$m$  = Hydratationsgrad (Anteil der nichthydratisierten Zementmenge zur Gesamtzementmenge)

Für Beton, der nach Herstellung dauernd unter Wasser lagert, stellt sich ein Hydratationsgrad  $m = 1$  ein; dabei sind sämtliche Poren mit Wasser gefüllt. Bei Probekörpern, die sofort nach der Herstellung versiegelt werden, so daß der Ausgangswassergehalt  $W_0$  unverändert bleibt, ist eine vollständige Hydratation nicht erzielbar:  $m < 1$ . Dabei sind nur die Porenanteile  $p_K$  und  $p_{Gw}$  i.w. wassergefüllt. (Einschränkung: Bei einem hohen  $W_0/Z$ -Wert ist wegen des in Kapillar- und anderen Poren gespeicherten Wasserüberschusses ein Hydratationsgrad  $m \sim 1$  möglich).

Für dickwandige Betonbauteile (z.B. Spannbetonbehälter für LNG-Lagerung) kann ein mittlerer Hydratationsgrad von  $m \approx 0,8$  angenommen werden. Auf Bild 2.5 sind die Gel- und Kapillarporositäten des Zementsteins nach Gl. (2.1) aufgetragen. Ab  $w = 0,4$  steigt die Kapillarporosität zunehmend an, während die Gelporosität sinkt. Für  $w < 0,4$  gelten die Linien nicht mehr.



**Bild 2.5:** Abhängigkeit der Porositäten des Zementsteins vom Wasserzementwert  $\geq 0,4$

Bild 2.6 zeigt (nach Rüsç, s. [23]) die Aufteilung der Volumina der Poren und der Gelfestmasse in auf das Gesamtvolumen bezogener Form.

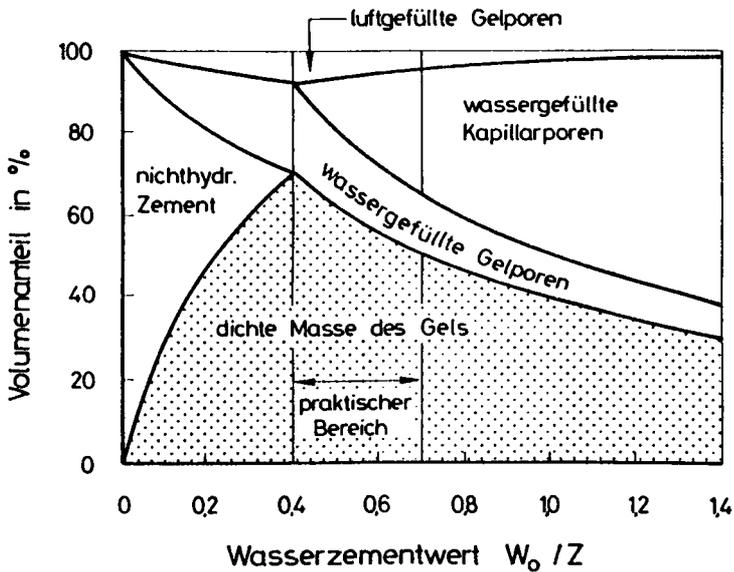


Bild 2.6: Volumetrische Anteile im Zementstein in Abhängigkeit vom Wasserzementwert (aus [23]) Hydratationsgrad  $m = 1$

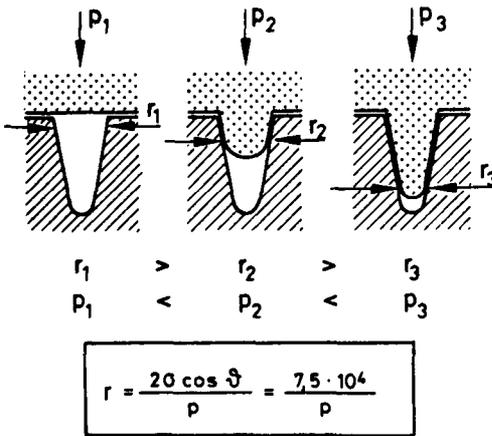
### 2.1.2.3 Porenradienverteilung

Die Fähigkeit des Zementsteins, Wasser aufzunehmen und wieder abzugeben, hängt nicht nur von seinem Gesamtporenvolumen sondern auch vom räumlichen Aufbau des Porensystems ab. Vor allem die Gel- und Kapillarporen sind wegen ihres kleinen Durchmessers und ihrer großen Anzahl für alle Feuchtigkeitstransportvorgänge von großer Bedeutung. In Poren mit Radien von etwa 10 bis  $100 \text{ \AA}$  sind die physikalischen Wechselwirkungen des Wassers mit den Wandungen der Poren des Zementsteins besonders stark [106].

Die Meßmethode, mit der die Porengrößenverteilung bestimmt werden kann, muß der jeweiligen Größe der Poren entsprechen. Bei der Untersuchung der feinen Kapillar- und Gelporen sind optische Methoden wegen beschränkten Auflösungsvermögens nicht mehr geeignet. Es muß deshalb auf indirekte Methoden zurückgegriffen werden. Die am häufigsten angewandten Verfahren zur Bestimmung der Mikroporen-

verteilung sind die Quecksilberporosimetrie und die Adsorptionsmessung. Auf beide Verfahren wird im folgenden knapp eingegangen, und zwar vor allem deshalb, weil die Veränderung der Porenradienverteilung zur Feststellung von Gefügeschädigungen infolge Tieftemperatur in dieser Arbeit eingesetzt wird, und da die Kenntnis der Versuchstechnik zur Deutung des Ergebnisses unerlässlich wird.

Für Poren mit Radien  $> 50 \text{ \AA}$  wird üblicherweise die Quecksilberdruckporosimetrie angewandt. Dieses Meßverfahren beruht auf der Eigenschaft des Quecksilbers, Feststoffoberflächen nicht zu benetzen. Durch äußeren Druck, der stufenweise gesteigert wird, wird Quecksilber in immer kleinere Hohlräume des offenen Porensystems eingepreßt, das vor dem Versuch entwässert werden muß. Der aufgewandte Druck und die eingedrungene Menge an Quecksilber werden gemessen. Über das Kelvin'sche Kapillargesetz ist der äußere Druck mit dem Porenradius verknüpft (s. Bild 2.7), so daß man für jede Druckstufe und mit der eingepreßten Menge  $H_g$  die Klassenbreite  $\Delta r$  und deren Teilvolumen  $\Delta V$  berechnen kann (s. [24], [70] und [61]).



$r$  = Porenradius in  $\text{\AA}$   
 $\sigma$  = Oberflächenspannung  $480 \text{ dyn/cm}$   
 $\varphi$  = Kontaktwinkel  $140^\circ$   
 $p$  = Hg-Druck in bar

**Bild 2.7:** Prinzip der Quecksilberporosimetrie

Inzwischen können mit der Hochdruckporosimetrie (3000 bis 6000 bar) Porenradien von  $r \geq 25 \text{ \AA}$  erschlossen werden. Während durch Drücke bis rd. 2000 bar vermutlich noch keine inneren Veränderungen der Porenstruktur auftreten ([66] und eigene Untersuchungen), ist bei sehr hohen Drücken mit Gefügestörungen zu rechnen, was zu einer Ergebnisverfälschung führt. Neben dem Druckeinfluß hängt das Meßergebnis auch davon ab, inwieweit die Poren entwässert werden konnten.

Eine übliche Methode zur Entwässerung der Poren ist die Trocknung der Proben, wobei bei hohen Trocknungstemperaturen die thermische Instabilität des Zementsteins zu beachten ist.

Die wichtigsten Trocknungsarten sind:

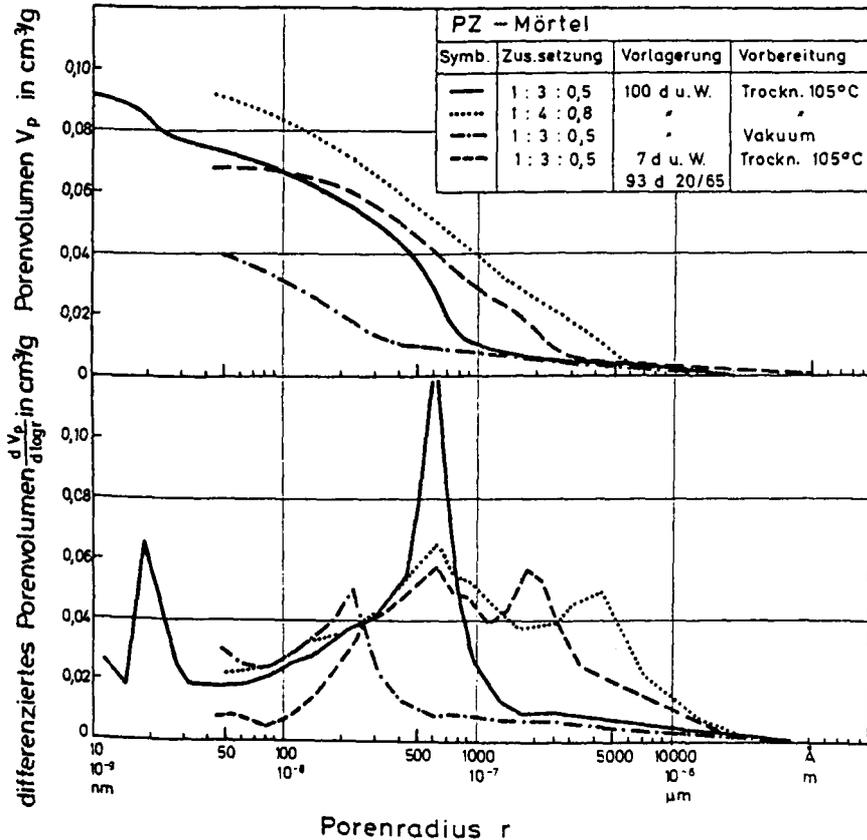
- a) Trocknung im Vakuumexsikkator (entspr. einem Wasserdampfdruck von  $8 \cdot 10^{-3}$  Torr)
- b) Trocknung bei  $20^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von Eis mit einer Temperatur von  $-79^{\circ}\text{C}$  (entspr. einem Wasserdampfdruck von  $0,5 \cdot 10^{-3}$  Torr, D-drying)
- c) Trocknung bei  $105^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank

Über die Auswirkung der verschiedenen Trocknungsarten auf die innere Oberfläche des Zementsteins haben Copeland und Verbeck [22] berichtet. Eigene Messungen zeigen ebenfalls den großen Einfluß der Art der Trocknung (s. Bild 2.8 und 2.9 und Erläuterungen dazu).

Mit der Methode der Adsorptionsmessung können noch wesentlich kleinere Poren als mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie bestimmt werden. Grundlage dieser Messung ist, daß das Adsorbat (z.B. Wasser oder Stickstoff), das vom Zementstein aufgenommen wird, im Gleichgewicht mit seiner Gasphase (z.B. Wasserdampf) steht. Bei niedriger Luftfeuchte enthalten nur die feinsten Poren kapillarkondensiertes Wasser. Mit steigender Feuchte sind auch die größeren Poren gefüllt. Es wurden verschiedene Modelle und Rechenmethoden entwickelt, mit deren Hilfe angegeben werden kann, welche Poren sich bei einer gegebenen relativen Feuchte gerade mit kapillarkondensierter Flüssigkeit füllen. Hieraus läßt sich dann über die Adsorptionsisothermen die Porengrößenverteilung berechnen. Die Berechnungsmethoden zur Porenverteilung sind in den letzten Jahren ständig verbessert worden. Setzer diskutiert in [106] die bekannten Methoden und erläutert die von ihm entwickelte "Thermodynamische Näherung".

Im folgenden sollen zum einen typische Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie, zum anderen aber auch Einflüsse unterschiedlicher Probenvorbereitung gezeigt werden.

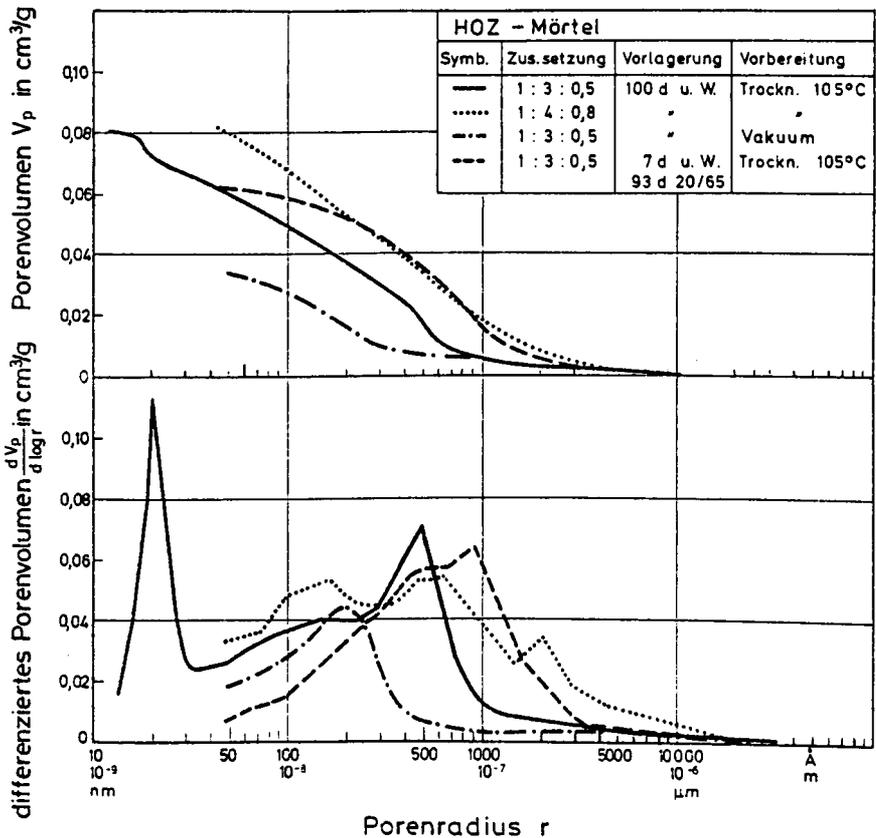
Die Bilder 2.8 und 2.9 zeigen die integrale und differentielle Porenradienverteilung verschiedener PZ- und HOZ-Mörtel. In der integralen Porenradienverteilung (jew. oberes Bild) stellt die Ordinate über einem bestimmten Porenradius  $r$  das Porenvolumen  $V_p$  (in  $\text{cm}^3$  Porenraum je g trockener Festmasse) aller Poren dar, die



**Bild 2.8:** Integrale und differentielle Porenradienverteilung verschiedener PZ-Mörtel

größer als dieser Radius sind. Der Gesamtporenraum ist bei  $r = 0$  ablesbar. Die Porenradienverteilung der Poren mit  $r > 50 \text{ \AA}$  wurde durch Quecksilberdruckporosimetrie, die Verteilung der Poren mit  $10 < r < 100 \text{ \AA}$  durch  $N_2$ -Adsorption bestimmt.

Bei der Darstellung der Porenradienverteilung in integraler Form ist ein Zementstein von hoher Festigkeit und großer Dichtigkeit durch eine Porenradienverteilungskurve gekennzeichnet, die im Bereich kleiner Poren besonders steil ansteigt. Eine Verschiebung



**Bild 2.9:** Integrale und differentielle Porenradienverteilung verschiedener HOZ-Mörtel

des Steilanstiegs in Bereiche mit größeren Poren hinein bedeutet also geringere Dichtigkeit und damit auch geringere Festigkeit. Die differentielle Porenradienverteilung (jew. unteres Bild) läßt an Hand der Lage der Maxima besonders deutlich erkennen, welche Porenradien besonders häufig vertreten sind.

Die durchgezogenen Linien in den Bildern 2.8 und 2.9 zeigen die Porenradienverteilung von Mörtelproben, die nach Herstellung 100 Tage unter Wasser gelagert hatten und vor Versuchsbeginn bei 105 °C getrocknet wurden. Bei dieser Art der Probenvorbereitung ergeben sich in der differentiiellen Porenradienverteilung zwei Porenhäufigkeitsmaxima: Ein Maximum tritt bei rd. 20 Å, ein weiteres bei rd. 600 Å auf. Andere Forscher bestätigen diese Meßergebnisse [33]. Die hier untersuchten PZ- und HOZ-Mörtel unterscheiden sich nur geringfügig.

Bei Proben mit höherem  $W_0/2$ -Wert (.....-Linie) oder Proben, die im Normklima 20/65 vorgelagert worden waren (-----Linie), stellt sich außerdem bei gleicher Probenvorbereitung ein weiteres Häufigkeitsmaximum bei  $r = 1000$  bis  $5000$  Å ein. Außerdem verändert sich die Gesamtporosität der Proben.

Proben, die vor der Untersuchung nur evakuiert worden waren, weisen eine wesentlich geringere Gesamtporosität auf und zeigen ein Häufigkeitsmaximum bei rd. 200 Å.

Neben den Unterschieden in der Porenradienverteilung, die sich aufgrund der Änderung der Zusammensetzung oder Lagerungsbedingungen der Probekörper ergeben, erkennt man hier den deutlichen Einfluß der Vorbereitung der Proben (Trocknung oder Evakuierung) auf das Meßergebnis. Es ist bislang nicht vollständig geklärt, ob durch eine Trocknung bei 105 °C die Porenstruktur ggf. bereits verändert wird (Zersetzung, Schwinden, Mikrorisse usw.) und ob bei der Evakuierung das Porenwasser auch vollständig ausgetrieben werden kann. Qualitative Veränderungen der Porenstruktur - hervorgerufen z.B. durch Tieftemperaturbeanspruchungen - lassen sich aber mit beiden Methoden der Probenvorbereitung feststellen.

Es muß nochmals betont werden, daß die Porenradienverteilung im Zementstein heute noch nicht mit letzter Sicherheit bestimmt werden kann. Auch die Meßgeräte und -methoden bedürfen noch einer Weiterentwicklung. Besonders die Einflüsse der Zementart, der Zusammensetzung des Mörtels, des Hydratationsgrades (Vorlagerung, Alter, Temperatur), der Zusatzmittel (Luftporenbildner, Verflüssiger usw.) u.a.m. auf die Porenradienverteilung müssen noch systematisch untersucht werden.

#### 2.1.2.4 Einflußgrößen der Porenradienverteilung

Im folgenden soll der Einfluß der Zementart, des  $W_o/Z$ -Wertes und der Lagerungsbedingungen auf die Porenradienverteilung nur qualitativ beschrieben werden.

##### Einfluß der Zementart

Der Einfluß der Zementart auf die Porenradienverteilung im Zementstein wurde von Romberg [89] untersucht. Die Porositätsmessungen zeigen einen systematischen Einfluß des Hüttensandgehaltes auf das Porengefüge im Zementstein. Während die Gesamtporosität der Zementsteine unter gleichen Bedingungen von der Zementart unabhängig ist, nimmt mit steigendem Hüttensandgehalt der Anteil der Poren mit kleineren Radien (Gelporosität) erheblich zu und entsprechend der Anteil der Poren mit größeren Radien (Kapillarporosität) ab. Die Kapillarporosität wird hier als Porenbereich mit  $r > 75 \text{ \AA}$  definiert.

##### Einfluß des $W_o/Z$ -Wertes

Wie bereits erwähnt, bilden sich mit steigendem  $W_o/Z$ -Wert neben den Gelporen zunehmend Kapillarporen. Dabei entsteht ein Beton geringerer Dichtigkeit und Festigkeit. Eine Erhöhung des  $W_o/Z$ -Wertes bedeutet also in der Porenradienverteilungskurve eine Verschiebung des Steilanstiegs in Bereiche mit größeren Porenradien (s. auch Bild 2.8 und 2.9). Betonverflüssiger dürften sich günstig (weniger Kapillarporen) auf die Porenradienverteilung auswirken, da bei gleicher Verarbeitbarkeit des Betons der  $W_o/Z$ -Wert herabgesetzt werden kann.

### Einfluß der Lagerungsbedingungen

Der vorteilhafte Einfluß einer feuchten Nachbehandlung auf die Druckfestigkeit von Beton ist seit langem bekannt [143]. Eine vollständige Hydratation kann nur stattfinden, wenn dem Beton eine ausreichende Menge Wasser zur Verfügung steht. Eine Verkürzung der Dauer der feuchten Nachbehandlung wirkt sich stets nachteilig auf Festigkeit und Porosität aus [108]. Die Bilder 2.8 und 2.9 zeigen, daß bei 7 Tage feucht und dann trocken gelagerten Proben das Porenhäufigkeitsmaximum bei größeren Poren liegt als bei dauernd wassergelagerten Proben. Nach der Trockenlagerung sind also noch wesentlich mehr Kapillarporen vorhanden als nach dauernder Feuchtlagerung.

### 2.2 Wasser im Festbeton

#### 2.2.1 Die Bindungsformen des Wassers

Wasser ist in verschiedenen Bindungsformen im Beton vorhanden. Eine genaue Unterscheidung nach der Bindungsart ist experimentell nicht möglich. Es hat sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, den Gesamtwassergehalt in verdampfbare und nichtverdampfbare Wasser zu unterteilen. Wie bereits erwähnt, werden vom Ausgangswassergehalt  $W_0$  rd. 25 % des Zementgewichtes chemisch in den Hydratphasen gebunden. Dieser Anteil wird als nichtverdampfbar bezeichnet. Der Gehalt an verdampfbarer Feuchtigkeit wird i. d. R. durch die massebezogene Feuchte angegeben:

$$u_m = \frac{G(t) - G_{tr}}{G_{tr}} \cdot 100 \text{ [M.-%]} \quad (2.2)$$

$G(t)$  ist das Feuchtgewicht zum Zeitpunkt  $t$  und  $G_{tr}$  ist das Trockengewicht nach vollständiger Austrocknung des verdampfbaren Wassers.

Aus praktischen Gründen wird üblicherweise das Trockengewicht nach Trocknung bei  $105^\circ\text{C}$  ermittelt, obwohl nicht gänzlich geklärt ist, ob bei dieser Wärmebehandlung das verdampfbare Wasser vollständig ausgetrieben ist oder ob der Zementstein sogar bereits Wasser abgibt, welches eigentlich dem chemisch gebundenen Wasser chem  $W$



Nach der Herstellung und dauernden Lagerung unter Wasser besitzt also Beton neben der Ausgangswassermenge  $W_0$  noch die in Verdichtungs- und Luftporen  $p_V$  und Gelporen  $p_{G1}$  zusätzlich aufgenommene Wassermenge:

$$W \approx W_V + 0,06 mZ \text{ [kg/m}^3\text{]}$$

Das verdampfbare Wasser ist auf folgende Arten gebunden:

Das Wasser, das in Verdichtungs- und Luftporen nach längerer Wasserlagerung eingespeichert wird, ist adsorptiv schwach gebunden und verdampft sehr leicht, und zwar bereits bei sehr hohen rel. Feuchten.

Das Kapillarwasser kann infolge der unterschiedlich kleinen Kapillardurchmesser nur verdampfen, wenn der Dampfteildruck der Umgebungsluft ausreichend niedrig ist. Es wird dem Beton bei relativen Luftfeuchten zwischen 100 und 40 % entzogen.

Das Gelwasser ist an den Oberflächen der Gelteilchen und in den feinsten Poren des Zementsteins adsorptiv gebunden. Die kleinen Radien der Poren erschweren die Verdampfbarkeit beträchtlich. Erst bei sehr niedrigen rel. Luftfeuchten kann dieses Wasser ausgetrieben werden.

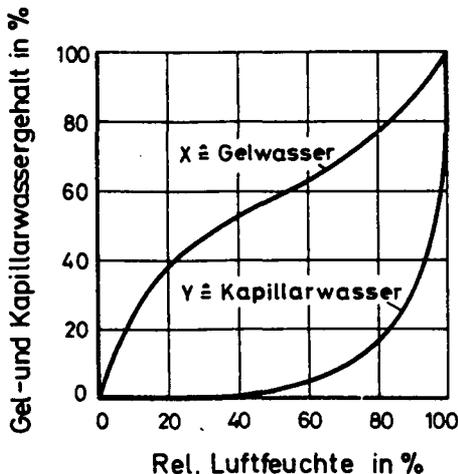


Bild 2.10 zeigt nach Versuchen von Hilsdorf [42], wie groß die Anteile an Gel- und Kapillarporenwasser sind, die nach Lagerung bis zur Gleichgewichtsfeuchte bei einer bestimmten relativen Luftfeuchte aus dem Zementstein ausgetrieben werden bzw. noch in ihm enthalten sind.

**Bild 2.10:** Gelwasser- und Kapillarwassergehalt von Zementstein in Abhängigkeit von der rel. Luftfeuchte [42]

### 2.2.2 Grundsätzliches zum Wassertransport in Poren

Die Austrocknung und die Feuchteaufnahme des Zementsteins oder Betons sind Ausgleichsprozesse (ebenso wie die Wärmeleitung), durch die das Feuchtgleichgewicht mit der Umgebung angestrebt wird. Die Feuchtigkeitsverteilung über den Querschnitt eines Bauteils kann stark von dem mittleren Feuchtigkeitsgehalt abweichen. Nach welcher Zeit sich ein Feuchtgleichgewicht mit der Umgebung einstellt, hängt nachhaltig von den Bauteilabmessungen, den Klimabedingungen (Temperatur, Feuchtigkeit und Windgeschwindigkeit) und der Porenstruktur (Größe, Form und Art der Poren) ab. Nach dem Richtungssinn des Feuchtstromes wird die Wasseraufnahme (Adsorption) und die Wasserabgabe (Desorption) unterschieden.

Zwei verschiedene Arten des Feuchtetransports treten im Zementstein meist gleichzeitig auf:

- a) Diffusion - Transport von Wasserdampf
- b) Kapillarleitung - Transport von flüssigem Wasser

Eine Leitung von Wasser durch Sickerströmung kann nur in vollständig wassergesättigten Körpern stattfinden, die sehr grobporig sind. Die Sickerströmung hat also für Zementstein keine Bedeutung.

Bild 2.11 zeigt vereinfachend, daß der Feuchtetransport in Betonporen je nach der relativen Luftfeuchte, der Ausgleichsfeuchte des Betons, der Bindungsart des Wassers u.a.m. nach mehreren einander überlagernden Mechanismen abläuft: Bei niedriger relativer Feuchte  $\varphi$  dringt das Wasser durch Wasserdampfdiffusion in den Beton ein und belegt schließlich die Porenwand mit einer dünnen Schicht adsorbierten Wassers. Ab  $\varphi = 0,4$  kondensiert Wasser in Kapillarporen mit sehr kleinen Porenradien. Bei größeren Feuchten wächst die Wasserschichtdicke an den Porenwänden größerer Poren und die Kapillarkondensation nimmt zu. Durch Oberflächendiffusion in flüssiger Phase kann eine größere Wassermenge transportiert werden. Bei hohen rel. Luftfeuchten ist das Porensystem zunehmend wassergefüllt. Der Wassertransport erfolgt durch eine laminare Strömung.

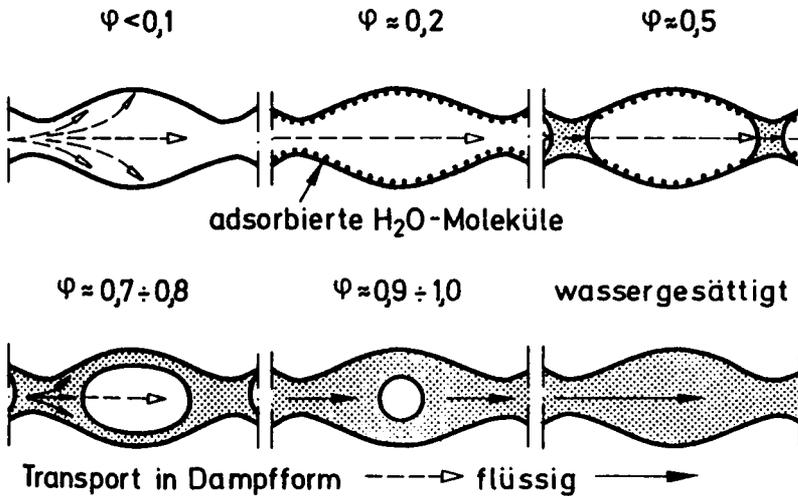


Bild 2.11: Feuchtetransport durch Betonporen [90], schematisch

Ist Beton ganz oder teilweise wassergelagert, findet je nach Größe der Porenradien ein mehr oder minder hohes und rasches Aufsteigen des Wasserspiegels im Inneren durch Kapillarität statt.

Der Transport von Wasser im Beton nimmt mit fallender rel. Luftfeuchtigkeit der umgebenden Luft, steigender Kapillarporosität des Betons (großer  $W_o/Z$ -Wert) und mit steigender Ausgleichsfeuchte zu. Äußerer Antrieb können ferner sein: Äußerer Druck, Wind, Temperatur u.a.m.

Im folgenden wird auf die Feuchteverteilung in Wänden eingegangen, deren Dicke mit 50 bis 70 cm ungefähr den Bauteilabmessungen von LNG-Tanks entspricht. Diese Betrachtungen haben vornehmlich das Ziel, die Betonfeuchte unter normalen Betriebsbedingungen abzuschätzen, da diese das Tieftemperaturverhalten nachteilig beeinflusst.

### 2.2.3 Feuchteverteilung in dickwandigen Betonbauteilen

Die eigenen Untersuchungen, über die später berichtet werden wird, haben gezeigt, daß der Feuchtigkeitsgehalt des Betons den entscheidenden Einfluß auf die Festigkeit und das Verformungsverhalten ausübt. Dies gilt sowohl für tiefe Temperaturen als auch für das Verhalten im Anschluß an Tieftemperaturwechsel.

Für den Entwurf der Spannbetonbauteile für LNG-Lagerbehälter muß das Materialverhalten des Betons unter den speziellen thermischen Bedingungen bekannt sein. Dabei stellt sich für die Materialprüfung an Proben üblicher Größe die Frage, unter welchen Klimabedingungen (insbes. rel. Luftfeuchte) die Proben vorgelagert werden müssen, damit ihr Feuchtegehalt zum Zeitpunkt von Tieftemperaturuntersuchungen dem des Konstruktionsbetons, ebenfalls zum Zeitpunkt einer planmäßigen oder unfallbedingten Abkühlung, entspricht. Es ist ganz offensichtlich, daß die Beantwortung der Frage schwerfällt, und zwar aus folgenden Gründen:

- a) Da sich die Verhältnisse Oberfläche/Volumen der Probekörper deutlich von denen realer Bauteile unterscheiden, werden die Trocknungszeitverläufe sehr verschieden sein.
- b) Das Betonalter eines Innentanks zur Lagerung des LNG ist zum Zeitpunkt erster Befüllung unbekannt, dürfte jedoch nicht weniger als zwei Jahre betragen.
- c) Das Betonalter eines Außenbehälters, der mehrfache Schutzfunktionen hat, ist zum Zeitpunkt einer ersten denkbaren Leckage des Innentanks unbekannt.

Die Innen- und Außenwände von Spannbetontanks haben eine Dicke von  $d > 50$  cm. Sie werden i.d.R. mit einer einseitigen Dichthaut belegt sein und deshalb nur einseitig und i.w. eindimensional austrocknen können. Sie sind hinsichtlich ihres Trocknungsverhaltens als dickwandig anzusprechen und als zweiseitig trocknende Platten mit der charakteristischen Dicke  $\bar{l} = 2V/O = 2d$  zu betrachten. Die Sohlplatten werden praktisch nicht austrocknen können.

Zunächst ist es sinnvoll, die denkbaren Grenzzustände der Betonfeuchte abzustecken:

- a. Bei unterirdischen Tankbauwerken, die in ständigem Kontakt mit Bodenfeuchte oder gar Grundwasser stehen, wird sich der Beton langfristig mit Wasser sättigen. Also stellt der wassersatte Beton den oberen Grenzzustand des Feuchtegehaltes dar.
- b. Bei einem Innentank, der im mitteleuropäischen Klima bei i.M. 20 °C und 65 % rel. Feuchte mehrere Jahre vor dem ersten Kaltfahren trocknen kann, wird sich im äußersten Randbereich an der trocknenden Seite eine Feuchte einstellen, die als unterer Grenzzustand anzusprechen ist.

Zwischen diesen Grenzzuständen bewegen sich die in der Praxis möglichen Betonfeuchten. Die eigenen Versuche haben gezeigt, daß die Betonschädigung infolge Temperaturwechsel zunimmt, je höher die Betonfeuchte bei Versuchsbeginn war. Von daher gesehen sind die Betonbereiche in einem Behälter in unmittelbarer Nachbarschaft zur Dichthaut als kritisch einzustufen, da sie nur langsam trocknen können. Um die Feuchte der Probekörper auf diesen Zustand abzustimmen, ist die Abschätzung der Feuchteverteilung in einer einseitig gelinerten Wand bei einseitiger Trocknung notwendig.

Eine Möglichkeit hierzu bietet die Diffusionstheorie des Trocknens. Einen Überblick über diese Theorie geben die Arbeiten von Pihlajavaara [79] und Hilsdorf [42]; hier kann von eindimensionaler Trocknung ausgegangen werden. Die orts- und zeitveränderliche Feuchte des Betons  $u(x,t)$  lautet in bezogener Form:

$$u(x,t) = \frac{W(x,t) - W_{\text{equ}}}{W_0 - W_{\text{equ}}} \quad (2.4)$$

Hierin bedeuten:

- $W(x,t)$  der Wassergehalt des Betons als Funktion von Ort und Zeit,
- $W_{\text{equ}}$  der der entsprechenden Temperatur und Luftfeuchtigkeit zuzuordnende Gleichgewichtswassergehalt,
- $W_0$  der Ausgangswassergehalt des Betons

Die Zeitzählung beginnt mit  $t = 0$ , dem Trocknungsbeginn; hierbei ist  $u = 1$  an jeder Stelle. Hat sich der Feuchtigkeitsgehalt nach abgeschlossenem Feuchtetausch mit dem Umgebungsklima  $[\vartheta, \varphi]$  auf den Gleichgewichtsgehalt  $w_{\text{equ}}$  eingestellt, so ist  $u = 0$ .

Der Trocknungsvorgang wird durch die Differentialgleichung in der Form nach [79] beschrieben:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(u) \frac{\partial u}{\partial x} \right) \quad (2.5)$$

In dieser Gleichung ist  $D$  der Transportkoeffizient, der keine Stoffkonstante ist, sondern vom Feuchtegehalt abhängt. Pihlaja-vaara [79] hat diese Abhängigkeit von  $u$  wie folgt formuliert:

$$D = D_0 (1 + b \cdot u^n) \geq D_0 \quad (2.6)$$

Hierdurch kommt zum Ausdruck, daß der wirksame Transportkoeffizient zu Beginn der Trocknung am größten ist und bei Annäherung an den Gleichgewichtszustand am geringsten, nämlich  $D_0$ , wird. Für den Grundwert  $D_0$  gibt Hilsdorf [42] an:

$$D_0 = 0,0086 \text{ cm}^2/\text{Tag} \quad \text{bei } 70 \% \text{ rel. Feuchte}$$

$$D_0 = 0,0172 \text{ cm}^2/\text{Tag} \quad \text{bei } 40 \% \text{ rel. Feuchte}$$

(Für Beton mit  $w_0/Z = 0,60$  und einem Zementgehalt von  $340 \text{ kg/m}^3$ )

Die Anfangsbedingung der Trocknung lautet:

$$t = 0, \quad u = 1$$

Die örtliche Randbedingung kann nach [91] analog zur Newton-Bedingung der Abkühlung formuliert werden. Es gilt an der Wandoberfläche  $x = d$ :

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=d} = -\frac{f}{D} u(d, t) \quad (2.7)$$

$f$  ist hierin die Feuchteübergangszahl, die der Wärmeübergangszahl  $\alpha_{\dot{u}}$  beim Wärmetausch entspricht und die den Übergangswider-

stand beschreibt, der sich dem Austreten der Feuchte an die Luft entgegenstellt. Ohne weitere Ableitungen ist nach [91]:

$$f = \alpha_{\bar{u}} \frac{1}{\gamma_1 c_1} \quad (2.8)$$

mit  $c_1$  spezifische Wärme der Umgebungsluft und  $\gamma_1$  deren Dichte. Normiert man Glg. 2.7 mit

$$\frac{x}{2d} = s,$$

so ist

$$\left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_{\frac{1}{2}} = -\frac{2fd}{D} \cdot u \left( \frac{1}{2}, t \right). \quad (2.9)$$

In [91] wurde gezeigt, daß sich die Feuchteübergangszahl  $f$  in folgenden Bereichen bewegt:

$$0,3 \leq f \leq 3 \text{ m/Tag für ruhende Luft}$$

$$1 \leq f \leq 12 \text{ m/Tag für bewegte Luft}$$

Hieraus erkennt man, daß der Quotient  $2fd/D(u)$  mit guter Näherung zu  $\infty$  gesetzt werden darf. Damit fällt sofort ab  $t = 0$  die Oberflächenfeuchte  $u(d, t)$  auf den Ausgleichswert  $u = 0$  ab. Der Feuchteübergangswiderstand spielt also praktisch keine Rolle.

Nun ist es möglich, mit gewählten Werten  $D_0$ ,  $b$  und  $n$  die Feuchteverteilungen  $u(x, t)$  über der Wanddicke  $d$  zu berechnen. Ein derartiges Vorgehen ist aber insofern unbefriedigend, weil eine Zuordnung der o.g. Größen zum Wasserzementwert, der die Porosität steuert, nicht möglich ist. Hier bietet sich eine Abhilfe an, indem man erst die mittlere Feuchte nach Hilsdorf [43] berechnet und dann  $D_0$ ,  $b$  und  $n$  so wählt, daß Übereinstimmung erzielt wird. Die mittlere Feuchte nach [43] lautet:

$$u_m = e^{-\alpha \left( \frac{t}{12} \right)^{\frac{1}{3}}} \quad (2.10)$$

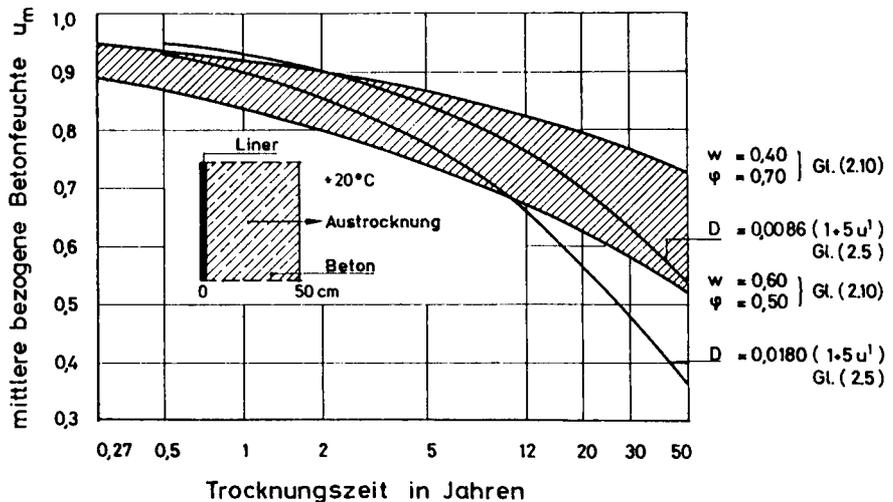
Hierin ist  $\alpha$  ein Koeffizient, der die Porosität und Permeabilität des Betons sowie die Klimabedingungen beschreibt:

$$\alpha = \frac{1,75}{100} \cdot \sqrt{1 - \varphi} \frac{1 + 15 \left( \frac{w_0}{Z} - 0,4 \right)^2}{m_a} \quad (2.11)$$

mit  $\varphi$  relative Luftfeuchte,  $\bar{l} = 2d$  in [m],  $m_a \approx 0,8$  mittlerer Hydratationsgrad und  $t$  in Tagen.

Die mittlere Feuchte nach Glg. (2.10) wurde mit Versuchen zufriedenstellend korreliert und kann deshalb als "Eichfunktion" für  $D$ ,  $b$  und  $n$  benutzt werden.

In Bild 2.12 ist die mittlere bezogene Betonfeuchte  $u_m$  einer 50 cm dicken Betonwand, die nur zu einer Seite hin austrocknen kann, über der Trocknungszeit aufgetragen. Die obere Begrenzungslinie des schraffierten Bereichs wurde nach Glg. (2.10) mit  $w = w_0/Z = 0,4$  und  $\varphi = 0,70$  berechnet. Es handelt sich hier also um einen Beton hoher Dichtigkeit, der wegen der hohen relativen Luftfeuchte an der Trocknungsseite nur langsam austrocknet. Die untere Begrenzungslinie hingegen gilt für einen poröseren Beton



**Bild 2.12:** Mittlere bezogene Betonfeuchte  $u_m$  in Abhängigkeit von der Trocknungszeit

( $w = 0,60$ ), der wegen der relativ trockenen Umgebungsluft ( $\varphi = 0,50$ ) auch rascher austrocknen kann. Zwischen diesen beiden Grenzlinien dürfte der Zeitverlauf der mittleren bezogenen Betonfeuchte  $u_m$  liegen.

Wird nun  $u_m$  nach Glg. (2.5) für die gleiche Wand berechnet, ergeben sich brauchbare Übereinstimmungen mit den nach Glg. (2.10) gefundenen Grenzlinien, wenn in Glg. (2.6)  $D_0$  zu  $0,0086$  bzw.  $0,0180 \text{ cm}^2/\text{Tag}$  und die Rechenwerte zu  $b = 5$  und  $n = 1$  gesetzt werden. Diese Werte wurden auch in [42] von Hilsdorf für  $D_0$  bzw. in [79] von Pihlajavaara für  $b$  und  $n$  vorgeschlagen.

Die Verteilung der bezogenen Betonfeuchte über den Wandquerschnitt ist in Bild 2.13 für den dichten Beton mit  $D_0 = 0,0086 \text{ cm}^2/\text{Tag}$  links und den poröseren Beton mit  $D_0 = 0,0180 \text{ cm}^2/\text{Tag}$  rechts (nach Glg. (2.5) berechnet)<sup>1</sup> dargestellt.

Aus der bezogenen Betonfeuchte  $u$  läßt sich der Wassergehalt  $W$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] des Betons an einem bestimmten Ort und zu einer bestimmten Zeit nach Hilsdorf [42] mit den Gleichungen

$$W(x,t) = u(x,t) [W_0 - W_{\text{equ}}] + W_{\text{equ}} \quad (2.4)$$

und

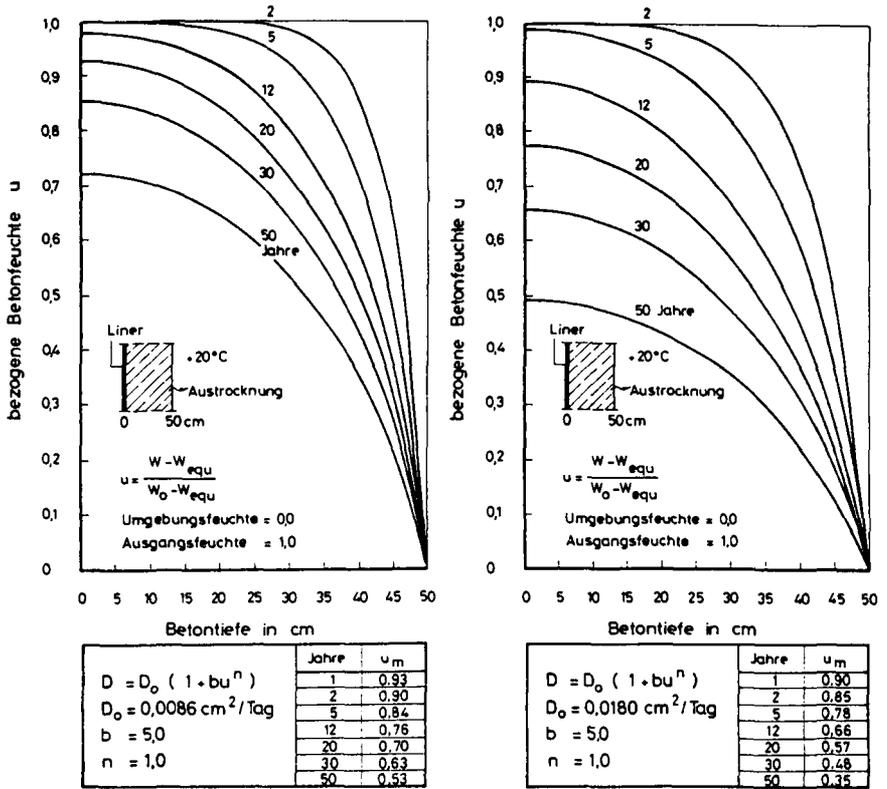
$$W_{\text{equ}} = 0,25 mZ + 0,21 mZ \cdot X + Z \cdot Y (W_0/Z - 0,40 m) \quad (2.12)$$

berechnen. In diesen Gleichungen bedeuten:

$Z$  = Zementgehalt;  $m$  = Hydratationsgrad;  $X$  = Verhältnis zwischen Gelwassergehalt bei einer gegebenen relativen Luftfeuchte und dem Gelwassergehalt einer gesättigten Probe;  $Y$  = Verhältnis zwischen Kapillarwassergehalt bei einer gegebenen relativen Luftfeuchte und dem Kapillarwassergehalt einer gesättigten Probe. Die Verhältniswerte  $X$  und  $Y$  wurden in [42] von Versuchswerten abgeleitet und sind in Bild 2.10 in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte dargestellt.

---

<sup>1</sup>) Das Rechenprogramm wurde von Prof. Schneider zur Verfügung gestellt.



**Bild 2.13:** Verteilung der bezogenen Betonfeuchte  $u$  in Abhängigkeit von der Trocknungszeit (nach Glg. (2.5))

Im folgenden wird beispielhaft der Wassergehalt des Betons am Liner in  $\text{kg/m}^3$  nach 12-jähriger Trocknungszeit nach Bild 2.13 rechts und den u.a. Kennwerten berechnet:

Kennwerte

Wasserzementwert

$w = W_0 / Z \approx 0,60$

Zementgehalt

$Z = 360 \text{ kg/m}^3$

Ausgangswassergehalt

$W_0 = 216 \text{ kg/m}^3$

Trocknungsbedingungen

$\phi = 50 \text{ \% rel. Feuchte}$

$\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Hydratationsgrad für dickwandige Bauteile

$m = 0,8$

Hieraus ergibt sich mit Glg. (2.12) und Bild 2.10

$$\begin{aligned}W_{\text{equ}} &= 0,25 \cdot 0,8 \cdot 360 + 0,21 \cdot 0,8 \cdot 360 \cdot 0,58 + 360 \cdot 0,02 \\ &\hspace{15em} (0,60 - 0,40 \cdot 0,8) \\ &= 109 \text{ kg/m}^3\end{aligned}$$

Die bezogene Betonfeuchte am Liner  $u_L$  beträgt nach 12 Jahren Trocknungszeit nach Bild 2.13 rechts

$$u_L = 0,89$$

Damit ergibt sich der Wassergehalt am Liner  $W_L$  nach Glg. (2.4) zu:

$$W_L = 0,89 (216 - 109) + 109 = 204 \text{ kg/m}^3$$

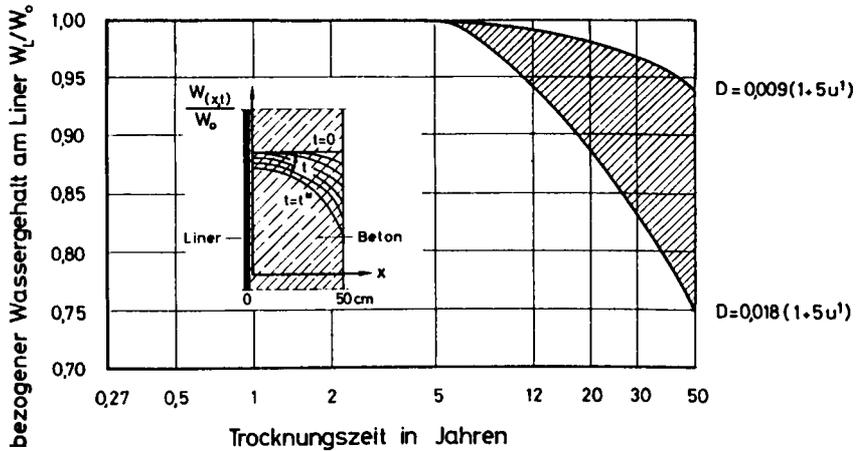
Der Wassergehalt am Liner  $W_L$ , bezogen auf den Ausgangswassergehalt  $W_0$ , beträgt:

$$\frac{W_L}{W_0} = \frac{204}{216} = 0,94$$

Der Beton am Liner besitzt also nach 12 Jahren Trocknungszeit noch 94 % seines Ausgangswassergehalts.

Um praxisbezogene Grenzwerte für den bezogenen Wassergehalt des Betons am Liner angeben zu können, wurden die entsprechenden Werte in Bild 2.14 sowohl für den dichten und langsam trocknenden Beton nach Bild 2.13 links (Annahmen:  $w = 0,40$ ;  $Z = 360 \text{ kg/m}^3$ ;  $\varphi = 0,70$ ) als auch für den rasch trocknenden Beton nach Bild 2.13 rechts (Annahmen:  $w = 0,60$ ;  $Z = 360 \text{ kg/m}^3$ ;  $\varphi = 0,50$ ) über der Trocknungszeit aufgetragen. In der Praxis dürften die Werte  $W_0/Z$  zwischen diesen Grenzkurven liegen. Man erkennt aus Bild 2.14, daß der Beton am Liner auch 5 Jahre nach der Herstellung noch seinen Ausgangswassergehalt besitzt.

Der Trocknungsvorgang in massigen Betonbauteilen verläuft also, abgesehen von einer relativ raschen Feuchteabgabe im Bereich einer sehr schmalen Randzone (s. Bild 2.13) bei Raumtemperatur außerordentlich langsam.



**Bild 2.14:** Bezogener Wassergehalt am Liner in Abhängigkeit von der Trocknungszeit

Der Innenbehälter eines LNG-Tanks dürfte frühestens nach rd. 2-jähriger Bauzeit erstmals befüllt werden. Nach dieser Zeit besitzt der Beton am Liner, wie Bild 2.14 zeigt, noch seinen vollen Ausgangswassergehalt, während der Beton an der freien Oberfläche mit der Umgebungsfeuchte (z.B.  $\varphi = 0,65$ ) im Gleichgewicht stehen dürfte. Um die Grenzwerte im Tieftemperaturverhalten zu erfassen, müssen also sowohl normalgelagerte als auch Probekörper untersucht werden, die während der Lagerung keine Feuchtigkeit abgeben konnten. Es bietet sich an, diese Körper nach der Herstellung versiegelt zu lagern.

Probekörper, die nach dem Ausschalen unter Wasser lagern, nehmen zusätzliche Feuchtigkeit auf (s. Kap. 2.2.1). Für Bauwerksbeton weisen diese Körper einen zu hohen Feuchtigkeitsgehalt auf, es sei denn, das Bauwerk wird unter Wasser oder im Erdreich errichtet. Aus diesem Grunde und auch um obere Grenzwerte des Tieftemperaturverhaltens zu ermitteln, werden auch wassergesättigte Probekörper untersucht.

Der Außenbehälter eines LNG-Tanks wird nur in Störfällen abgekühlt. Bei einer 30-jährigen Betriebsdauer für den LNG-Behälter

beträgt der Wert  $W_L/W_O$  des Außentanks mindestens noch 0,83 (s. Bild 2.14). Nach Glg. (2.12) und Bild 2.10 läßt sich nun ebenfalls bestimmen, bei welcher rel. Luftfeuchtigkeit ein Probekörper gelagert werden muß, damit bei der Prüfung der Gleichgewichtswassergehalt beispielsweise

$$W_{\text{equ}} = 0,83 W_O$$

beträgt.

Nach Glg. (2.12) ergibt sich wieder:

$$\begin{aligned} W_{\text{equ}} &= 0,83 W_O = 0,83 \cdot 216 = 179 = \\ &0,25 \cdot 0,8 \cdot 360 + 0,21 \cdot 0,8 \cdot 360 \cdot X + 360 \cdot Y \\ &\qquad\qquad\qquad (0,60 - 0,40 \cdot 0,8) = \\ &72 + 60,5 \cdot X + 100,8 \cdot Y \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist mit den X- und Y-Werten von Bild 2.10 nur für

$$\varphi \approx 96 \%$$

erfüllt.

Die Abschätzung zeigt, daß zur Prüfung der Eignung eines Behälterbetons in jedem Falle auch Probekörper untersucht werden müssen, die in einem Klima mit sehr hoher rel. Luftfeuchtigkeit ( $\varphi > 96 \%$ , bzw. versiegelte Körper) bis zur Ausgleichsfeuchte gelagert worden waren, da ja der Außentank im Katastrophenfall schon nach einigen Jahren schockartig abgekühlt werden kann.

### 2.3 Zum Gefrieren des Porenwassers

#### 2.3.1 Allgemeines

Reines Wasser gefriert bei Atmosphärendruck auf Meereshöhe bei  $0^\circ\text{C}$ . Dabei ist der Phasenübergang Wasser/Eis mit einer Volumenzunahme von 9,1 % verbunden. Die mechanischen und physikalischen Eigenschaften von Wasser bzw. Eis sind ausführlich in [54], [32], [44] und [144] beschrieben.

Im Vergleich zum Gefrierverhalten einer freien Wasserfläche kann die Gefriertemperatur des Porenwassers im Beton aber aus verschiedenen Gründen weit unter  $0^{\circ}\text{C}$  liegen. Diese Erniedrigung des Gefrierpunkts hat folgende Gründe:

a) Gefrierpunktserniedrigung durch gelöste Salze

Das Porenwasser des Betons ist chemisch nie rein, sondern enthält eine Reihe löslicher Substanzen in meist niedriger Konzentration, z.B. Alkalien, freier Kalk, Tausalze u.a.m.. Durch die Bildung von Solvathüllen um die dissoziierten Ionen verringert sich das chemische Potential bzw. der Dampfdruck über der Lösung, so daß der Gefrierpunkt von Salzlösungen unter dem von reinem Wasser liegt. Bild 2.15 zeigt am Beispiel der Kochsalzlösung, daß der Gefrierpunkt mit wachsender Salzkonzentration bis auf  $-21,2^{\circ}\text{C}$  erniedrigt werden kann [119]. Bei Betonen, die nicht mit Tausalz beaufschlagt sind, und deren Porenwasser also nur Alkalien in geringer Konzentration enthält, kann der Gefrierpunkt bis auf  $-5^{\circ}\text{C}$  absinken [128]. Im Gegensatz zur Unterkühlung sind bei Lösungen Gefrier- und Schmelzpunkt identisch.

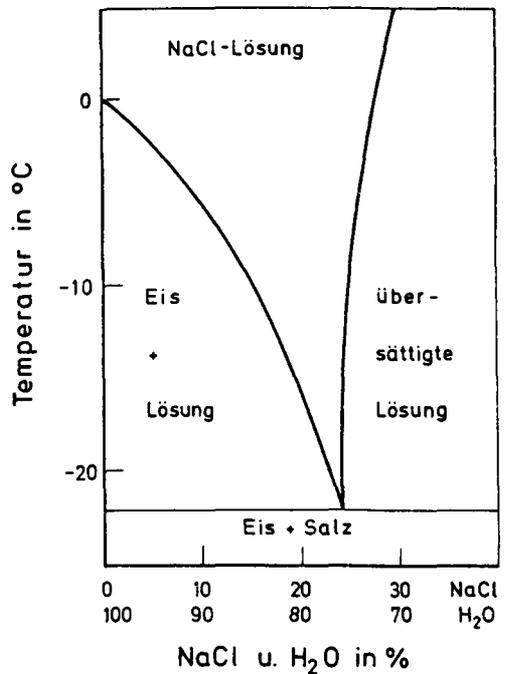


Bild 2.15: Phasendiagramm einer NaCl-Lösung aus [119]

#### b) Gefrierpunkterniedrigung durch Unterkühlungseffekte

Unter Unterkühlung versteht man die Erscheinung, daß Wasser bei der Abkühlung wegen fehlender Kristallisationskeime nicht bei  $0^{\circ}\text{C}$ , sondern durch spontane Keimbildung erst weit unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$  gefriert. Im Kontakt mit Eis kann Wasser nicht unter den Gefrierpunkt abgekühlt werden. Damit im Beton eine Unterkühlung auftreten kann, muß die Betonoberfläche also eisfrei sein. Durch Salzstreuung ist dies in der Praxis oft der Fall. Hohe Abkühlungsgeschwindigkeiten können aber auch im Inneren von Betonkörpern zu Unterkühlungseffekten führen, Eiskeime entstehen i.d.R. durch heterogene Keimbildung auf der Oberfläche von Festkörpern (Verunreinigungen, Behälterwand u.s.m.). Fehlen geeignete Festkörperoberflächen, so bildet sich die Eisphase durch homogene Keimbildung in der reinen Mutterphase, jedoch erst bei hinreichend grosser Unterkühlung. Die homogene Keimbildungstemperatur von Wasser liegt bei rund  $-40^{\circ}\text{C}$ ; tiefer kann Wasser nicht mehr unterkühlt werden [63].

Das in Betonporen unterkühlte Wasser gefriert allerdings bei höheren Temperaturen, wie Untersuchungen von Meier und Harnik [64] an wassersatten Zementsteinprobekörpern zeigten. Im Inneren dieser Probekörper begann das unterkühlte Porenwasser zwischen  $-11$  und  $-16^{\circ}\text{C}$  zu gefrieren und schmolz grundsätzlich nahe  $0^{\circ}\text{C}$ . In bezug auf eine evtl. Schädigung des Betons ist die Unterkühlung des Porenwassers als positiv anzusehen, solange kein Eis in den Poren entsteht. Bei einer spontanen Eisbildung können aber besonders große Drücke in den Poren auftreten, da Eis und Porenwasser nicht die Zeit finden, in andere Poren auszuweichen.

#### c) Gefrierpunktserniedrigung durch den Einflußbereich von Festkörperoberflächen

Aufgrund der Wirkung von van-der-Waals-Kräften und Wasserstoffbrückenbindungen durch die Festkörperoberfläche wird der Gefrierpunkt von Wasser in der Nähe der Festkörperoberfläche erniedrigt, erst in größerer Entfernung von dieser können die hier auftretenden Kräfte vernachlässigt werden. In Kapillarporen überlagern sich die Wechselwirkungskräfte der Festkörperoberflächen; das chemische Potential des Kapillarkondensats hängt damit zusätz-

lich vom gegenseitigen Abstand der Festkörperoberflächen ab [119]. Aus diesen Gründen gefriert das in den Poren des Zementsteins eingelagerte Wasser innerhalb eines weiten Temperaturbereichs. Die Gefriertemperaturen sind um so niedriger, je kleiner der Radius der Poren ist (vgl. Abschn. 2.3.3 und Bild 2.21).

Ursprünglich wurden Frostschäden lediglich mit der Expansion beim Phasenübergang und dem damit einhergehenden hydraulischen Druck erklärt. Heute weiß man, daß der Frostschaden durch eine Reihe von Mechanismen entsteht, die entweder voneinander unabhängig sind oder sich überlagern. Grundsätzlich kann man zwischen Schädigungen infolge von makroskopischen Spannungen und Schädigungen durch Veränderungen im mikroskopischen Zementsteingefüge unterscheiden. Im folgenden wird ein knapper Überblick über die heute bekannten Frostschadensmechanismen gegeben.

### 2.3.2 Entstehung makroskopischer Frostschäden

Makroskopische Frostschäden werden durch Wärmespannungen erzeugt und äußern sich in Form von Rissen und/oder Abplatzungen. Folgende Ursachen und Schadensarten sind bekannt:

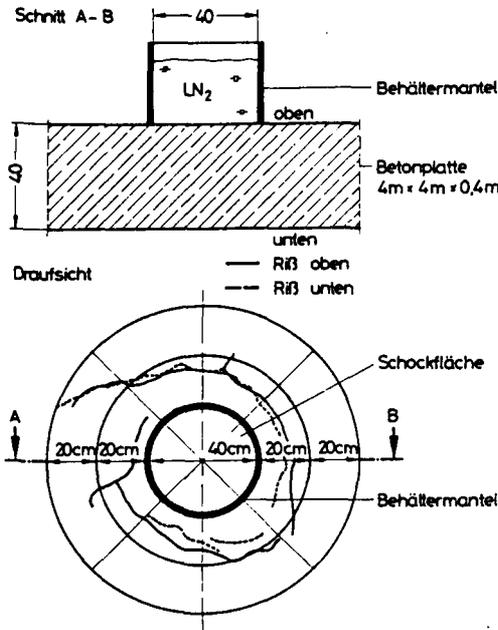
- Eigenspannungen und Risse infolge von örtlichen Temperaturgradienten
- Gefügespannungen und Risse infolge von Unterschieden in thermischer Dehnung und E-Modul von Zuschlag und Zementstein
- Sprengspannungen und Abplatzungen an der Oberfläche beim Einsatz von Tausalzen

Die Entstehung dieser Mechanismen wird nachfolgend dargestellt:

#### a) Eigenspannungen und Risse infolge von örtlichen Temperaturgradienten

Durch Tausalzaufstreuung auf eine 20 cm dicke vereiste Betonplatte erzeugten Harnik und Rösli [40] einen Temperaturgradienten von  $\Delta \vartheta = 14 \text{ }^\circ\text{C}$  über den Querschnitt der Platte und berechneten die entstehenden Eigenspannungen. Hiernach traten an der Oberfläche Zugspannungen zwischen 1 und  $4 \text{ N/mm}^2$ , d.h. in der Größenordnung

der Betonzugfestigkeit, auf. Diese Zugspannungen können Risse hervorrufen, die bei wiederholten Frost-Tau-Wechseln zu Abplatzungen führen können. Gerade die Oberflächen und die Schalungsflächen von Betonbauteilen sind besonders gefährdet, da beim Betonieren hier eine Anreicherung einer wasserreichen Matrix mit geringer Zugfestigkeit entsteht (Inhomogenität im Aufbau von Beton, vgl. [88]). Da nun Kernbeton und Randzone (infolge unterschiedlicher  $W_0/Z$ -Werte, E-Moduli, Temperaturdehnzahlen, Festigkeiten, Porosität usw.) auch unterschiedliche Eigenschaften besitzen, können bei Abkühlung Spannungen entstehen, die zu Mikrorissen und gegebenenfalls Abplatzungen beitragen können.



**Bild 2.16:** Bereichsweise, schockartige Abkühlung einer Betonplatte und entstandenes Rißbild [98]

Ein sehr großer Temperaturgradient kann auch auftreten, wenn z.B. bei der Leckage des Innentanks eines LNG-Behälters der Spannbeton-Außentank plötzlich bereichsweise abgekühlt wird. Untersuchungen von Rostásy, Wiedemann [98], Iványi, Schäper [46] und Biervliet, Mortelmans [126] an großen Betonplatten, die in einem kleinen Bereich schockartig auf  $-196^{\circ}\text{C}$  abgekühlt wurden, zeigten, daß um die Schockfläche herum an beiden Plattenoberflächen Risse entstehen (Bild 2.16). Die Temperaturmessungen lassen den großen Temperaturgradienten in der Platte im Bereich dieser Risse erkennen (Bild 2.17).

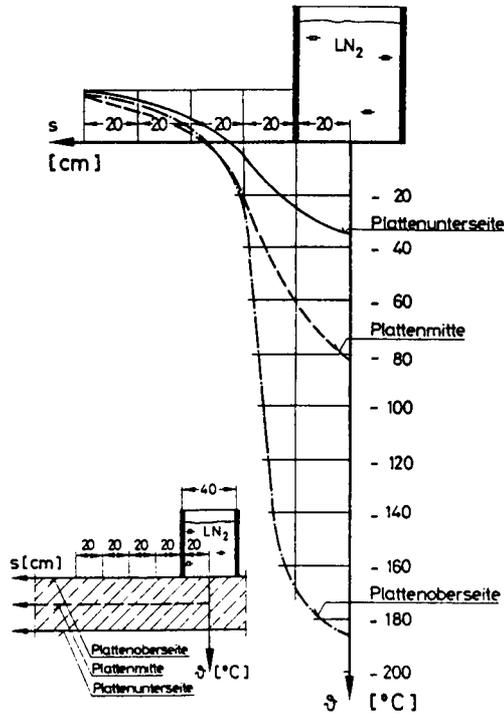
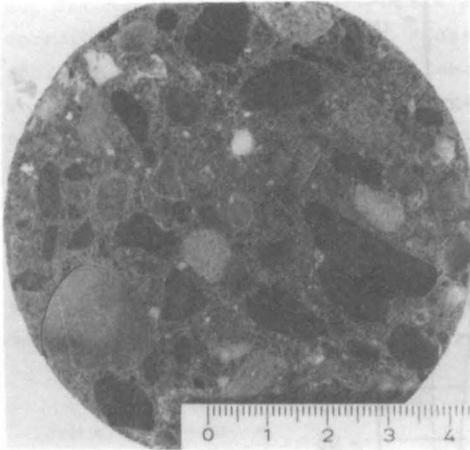


Bild 2.17: Temperaturverlauf in Plattenlängsrichtung 44 Stunden nach Stickstoffaufgabe [98]

b) Gefügespannungen und Risse infolge von Unterschieden in thermischer Dehnung und E-Modul von Zuschlag und Zementstein

Während die Zuschlagkörner bei der Abkühlung grundsätzlich eine Kontraktion erfahren, kann wassersatter Zementstein stark expandieren (s. Bild 5.12). Andererseits zieht sich trockener Zementstein stärker zusammen als die Zuschlagkörner (s. Tabelle 5.1). In wassersattem Beton können demnach radiale Spannungen um das Zuschlagkorn den Verbund mit dem Zementstein stören oder sogar zu Rissen führen. Bild 2.18 zeigt einen wassersatten Betonprobekörper nach mehrfachen schockartigen Frost-Tau-Wechseln. Man erkennt deutlich die um die Zuschlagkörner verlaufenden Risse. Trockener



Zementstein, der sich stärker zusammenzieht als das Zuschlagkorn, schrumpft praktisch auf dieses auf, wodurch im Extremfall die entstehenden tangentialen Spannungen Risse im Zementstein normal zur Oberfläche des Kornes hervorrufen können. Spannungsberechnungen wurden in [81] und [80] von Podvalnyi durchgeführt.

Bild 2.18: Risse infolge unterschiedlicher thermischer Dehnung von wasser-sattem Zementstein und Zuschlag

c) Sprengspannungen und Abplatzungen an der Oberfläche beim Ein-satz von Tausalzen

Springenschmid [114] zeigt, daß Abplatzungen an der Betonoberfläche auch durch das Konzentrationsgefälle von Tausalzen im Beton entstehen können. Bei hinreichend tiefen Temperaturen kann es vorkommen, daß das Porenwasser in der obersten Betonschicht trotz des hohen Tausalzgehaltes gefriert, während das Porenwasser in einer folgenden Schicht nicht gefriert, da die Temperatur höher ist und noch ausreichend Tausalze in den Poren angereichert sind. In einer dritten darunter liegenden Schicht ist die Temperatur zwar noch höher, aber es sind keine Tausalze mehr vorhanden, so daß das Porenwasser hier wieder gefrieren kann. Gefriert nun bei weiterer Absenkung der Temperatur auch das Wasser in der mittleren Schicht, können Abplatzungen in der obersten Schicht auftreten, da das Porenwasser der mittleren Schicht an der Expansion behindert ist.

### 2.3.3 Entstehung mikroskopischer Frostschäden

#### 2.3.3.1 Vorbemerkungen

Seit den fünfziger Jahren hat man die Ursachen, die im Mikrogefüge des Zementsteins Frostschäden hervorrufen, intensiver erforscht und Modellvorstellungen entwickelt. Dabei ging man zunächst von der bekannten Tatsache aus, daß sich Eis beim Gefrieren um 9 Vol.-% ausdehnt. Im nächsten Schritt wurde berücksichtigt, daß die Gefriertemperatur des Porenwassers um so niedriger ist, je kleiner die Poren sind. Weiter wurden dann auch die Oberflächenspannungen der adsorbierten Wasserschichten einbezogen. Schließlich hat Setzer [106] ein thermodynamisches Modell entwickelt, das die gleichzeitige Existenz von sowohl einer flüssigkeitsähnlichen, adsorbierten  $H_2O$ -Schicht als auch von Wasserdampf und Eis in den feinsten Poren berücksichtigt.

Die ersten wesentlichen Arbeiten zu diesem Thema wurden von Powers [82] und [85] verfaßt. Powers stellte fest, daß Frostschäden auch dann auftreten können, wenn der Porenraum des Zementsteins zu weniger als 91 % mit Wasser gefüllt ist, also genügend Ausdehnungsraum für das Porenwasser beim Gefrieren vorhanden ist. Beaudoin et al. [8] sowie Litvan et al. [57] erkannten, daß offensichtlich nicht sämtliche Frostschäden auf der Volumenzunahme bei Eisbildung beruhen können, da ähnliche Schäden auch an Zementstein und porösen Gläsern beobachtet wurden, die statt mit Wasser mit Benzol gefüllt waren, einer Flüssigkeit, die beim Gefrieren nur kontrahiert. Weitere Modellvorstellungen wurden von Everett und Haynes [28] und Litvan [60] entwickelt. Setzer gibt in [106] vor der Erläuterung seines thermodynamischen Modells eine Übersicht über die bestehenden Modelle zur Erklärung des mikroskopischen Frostschadens.

Von den Arbeiten, die in jüngster Zeit zu diesem Thema erschienen sind, sind in erster Linie zu nennen: Stockhausen [121], Zech [142], Badmann [4], Grübl [39], [36], Meier [63] sowie Rösli und Harnik [88].

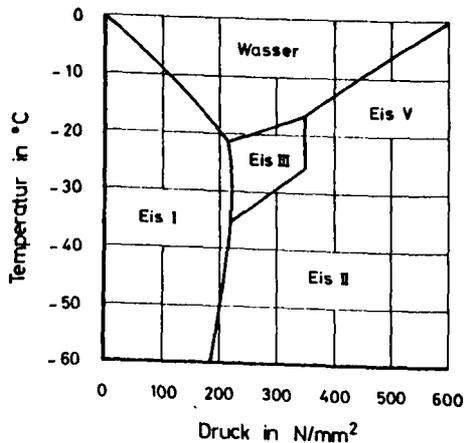
Im weiteren sollen nun die Effekte, die zum Frostschaden im Mikrogefüge des Zementsteins führen, und ihre Auswirkungen nach den neuesten Erkenntnissen zusammengefaßt werden. Die Effekte werden hier wie auch bei Rösli und Harnik in [88] unterteilt in:

- Hydrodynamischer Effekt (hydraulischer Druck)
- Kapillarer Effekt

Andere in der Literatur genannte Effekte lassen sich entweder hier einordnen oder liefern keinen nennenswerten Beitrag zum Frostschaden. Modellvorstellungen wie z.B. das thermodynamische Modell von Setzer [106] sind natürlich als geschlossene Darstellungen zu verstehen, in der nicht explizit in die beiden o.g. Effekte unterschieden wird.

### 2.3.3.2 Hydrodynamischer Effekt (hydraulischer Druck)

Bild 2.19 zeigt, daß die Gefriertemperatur von Wasser unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$  liegt, wenn das Wasser unter äußerem Druck steht. Umgekehrt treten entsprechend hohe Drücke auf, wenn Wasser in einem vollständig gefüllten und geschlossenen Gefäß gefriert und damit an



der Ausdehnung gehindert ist. Steht der erforderliche Ausdehnungsraum am Ort der Eisbildung nicht zur unmittelbaren Verfügung, wird Flüssigkeit durch das Porengefüge des Zementsteins gepreßt. Dieser Druck wird als hydraulischer Druck bezeichnet.

Mit Eis I, II, III und V sind in Bild 2.19 einige der vielen bekannten Eismodifikationen bezeichnet. Bei  $-22^{\circ}\text{C}$  entsteht theoretisch ein Maximaldruck von  $200\text{ N/mm}^2$ . Die Erfahrung

**Bild 2.19:** Aggregatzustandsdiagramm des Wassers (vgl. [44])

lehrt, daß der Eisdruck in den Poren von wassergesättigtem Zementstein aber wesentlich geringer sein muß, da sonst Betonbauteile Frost-Tauwechsel kaum überstehen würden. Rösli und Harnik [88] geben als Hauptgrund hierfür an, daß die Geschwindigkeit des Eiswachstums im Beton unter natürlichen Frostbedingungen begrenzt ist, da das Wasser weder schlagartig noch überall gleichzeitig gefriert, sondern nur so rasch, wie die dabei freiwerdende Schmelzwärme des Eises im Beton abgeleitet wird. Als Folge dieser begrenzten Wachstumsgeschwindigkeit kann Eis auch plastisch fließen. Dadurch kann es in wasserfreie Hohlräume sowie an die Betonoberfläche gepreßt werden, was zu einem Abbau des Drucks im Inneren führt. Dennoch muß damit gerechnet werden, daß lokal und kurzzeitig hohe Druckspitzen auftreten.

#### 2.3.3.3 Kapillarer Effekt

Aufgrund der Tatsache, daß das Porenwasser des Zementsteins bei Temperaturen gefriert, die um so niedriger sind, je kleiner der Radius der Poren ist, kann bei einer bestimmten konstanten Temperatur im Zementstein ein Zustand existieren, bei dem neugebildetes Eis (z.B. in Kapillarporen) und flüssiges Wasser (z.B. in Gelporen) nebeneinander vorhanden sind. Wegen des ungleichen Dampfdruckes von Eis und Wasser herrscht ein thermodynamisches Ungleichgewicht, wodurch ein Transport von Wasser aus den Gelporen zum Eis in den Kapillarporen stattfindet [58], [60]. Wegen des größeren Durchmessers der Kapillarporen gefriert das Wasser hier unmittelbar. Trotz konstanter Temperatur wächst also das Eisvolumen und damit der Eisdruck auf die umgebenden Porenwände. Dieser Diffusionsvorgang kann sich im Zementstein natürlich nur auf sehr engem Raum abspielen. Wenn bei schneller Abkühlung keine Diffusion stattfinden kann, können große Drücke entstehen, da das Wasser jetzt in den noch vollständig gefüllten Gelporen schlagartig gefriert.

Mit dem kapillaren Effekt werden die beiden eingangs erwähnten Phänomene erklärt, daß Frostschäden auch auftreten können, wenn der Zementstein zu weniger als 91 % mit Wasser oder gar statt Wasser mit Benzol gefüllt ist, das beim Gefrieren nur kontrahiert.

Im folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse und Ergebnisse aus den neueren Veröffentlichungen zusammengefaßt.

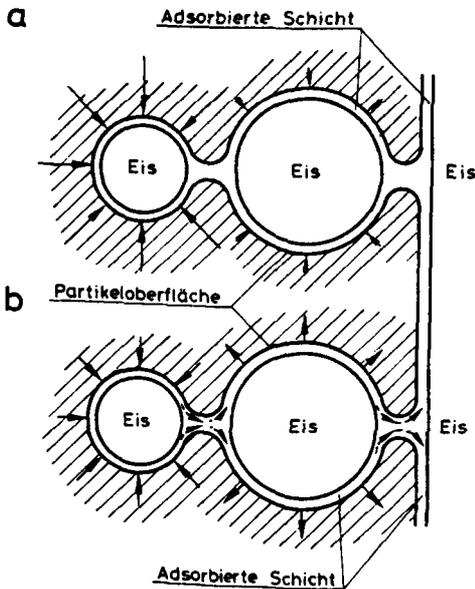
#### 2.3.3.4 Das Thermodynamische Modell von Setzer

In seinem "Thermodynamischen Modell" führt Setzer [106] Frostschäden im Mikrogefüge des Zementsteins auf Oberflächenspannungen zurück, die an den Grenzflächen zwischen Porenwand, dem verbleibenden flüssigen Wasserfilm und dem Poreneis wirken und Druckunterschiede zwischen unterschiedlich großen und teilweise mit Eis gefüllten Poren erzeugen. Mit der von Setzer abgeleiteten Gleichung

$$\Delta p_{\text{Gefr}} \approx -1,22 \cdot \Delta T \quad [\text{N/mm}^2] \quad (2.13)$$

können diese Druckunterschiede abgeschätzt werden.

Hiernach entstehen bei -25 bis -30 °C, einer Temperatur, unter der nach Setzer auch das Wasser "in den feinsten Gelporen" gefriert, maximale Druckunterschiede von 30 bis 37 N/mm<sup>2</sup>, die zu erheblichen Schädigungen im Mikrogefüge führen können.



**Bild 2.20:** Schematische Darstellung zweier Mikroporen, die mit Eis und adsorbierter Schicht gefüllt sind. Die Pfeile zeigen die Druckdifferenz an, die durch die Oberflächenspannung adsorbierter Schicht - Eis entsteht.

- a) Gleichgewicht - wird bei langsamem Abkühlen erreicht.
- b) Quasigleichgewicht mit Diffusionsprozeß (gestr. Pfeile) bei schnellem Abkühlen. (Aus [106])

Bild 2.20 zeigt, daß der Druckunterschied zwischen verschiedenen großen Poren bei langsamer Abkühlung zu einem Unterdruck in der kleineren Pore führt (Kontraktion) und bei schneller Abkühlung zusätzlich ein Überdruck in den großen Poren entsteht, da Porenwasser wegen der Volumenausdehnung beim Gefrieren und wegen der Oberflächen-

kräfte und der daraus resultierenden Druckunterschiede aus den feinen Poren in die größeren hineingedrückt wird. Diffusionsprozesse sind nach Setzer nur in dem zwischen Porenwand und Eis verbleibenden adsorbierten, flüssigen Wasserfilm möglich, dessen Dicke noch mit sinkender Temperatur abnimmt. Wasserwanderungen sind bei hinreichend tiefer Temperatur also sehr begrenzt.

### 2.3.3.5 Porenstruktur und Phasenumwandlungen beim Gefrieren

Von Stockhausen wird in [121] von der Kelvingleichung ausgehend, eine Radius-Gefrierpunktbeziehung sowohl für Zylinderporen als auch für Spaltsporen angegeben (Bild 2.21). Die Kelvingleichung muß um einen Korrekturterm ergänzt werden, der dem Einfluß des

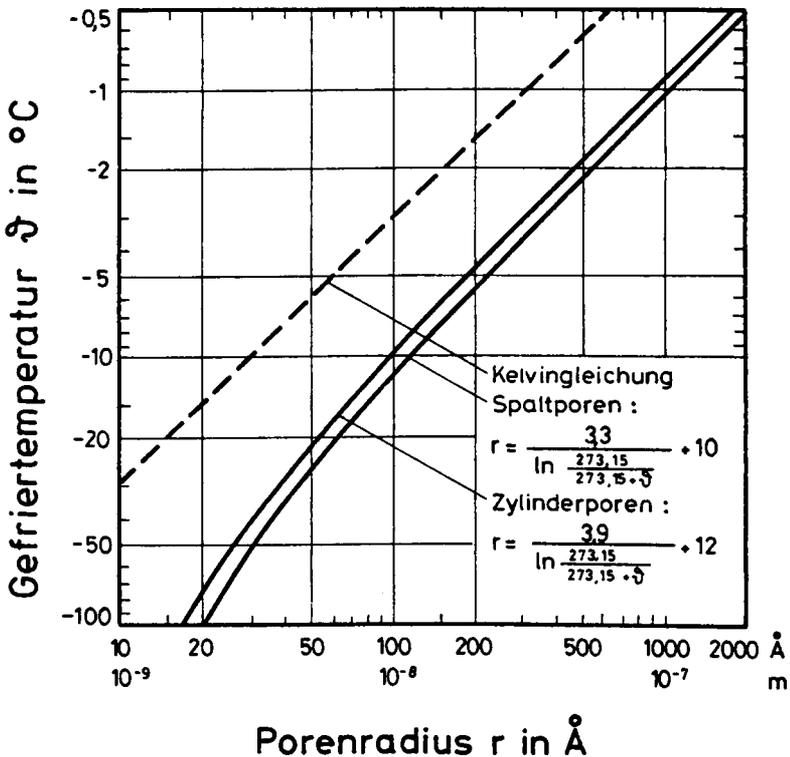


Bild 2.21: Gefrierpunktserniedrigung des Porenwasser (nach [121])

adsorbierten Wasserfilms auf den Porenwänden Rechnung trägt. Bild 2.21 zeigt, daß das Wasser in Zylinderporen mit einem Radius von 30 Å erst bei rd.  $-50^{\circ}\text{C}$  gefriert.

Bei langer Lagerung einer Zementsteinprobe eines bestimmten Hydratationsgrades  $m$  bei  $20^{\circ}\text{C}$  und bei einer rel. Luftfeuchte  $\varphi$  stellt sich die Gleichgewichtsfeuchte ein, die aus der Sorptionsisotherme ablesbar ist. Dabei ist bei Anwendung der Kelvingleichung angebar, welche Zylinderporen mit bestimmtem Radius mit Wasser gefüllt sind. Auf dieser Basis ordnet Stockhausen zur Luftfeuchtigkeit des Lagerungsklimas die Gefriertemperatur zu (siehe Bild 2.22).

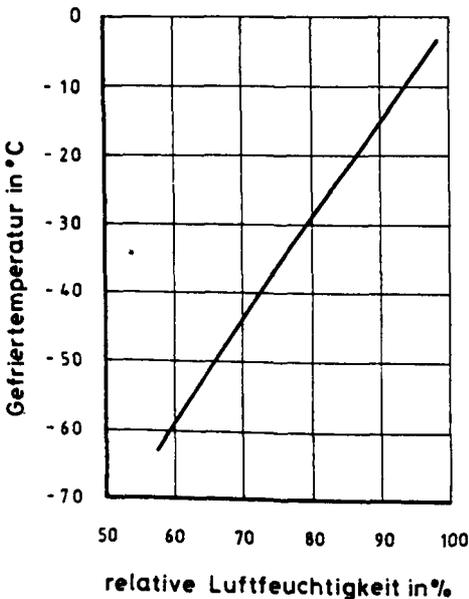


Bild 2.22: Zusammenhang zwischen dem Gefrierpunkt des Wasser in kleinen Poren und der relativen Feuchte, bei der in den entsprechenden Poren Kapillarkondensation eintritt ( $\bar{d} = 20^{\circ}\text{C}$ ). (aus [121])

Zech fand in [142] mit Hilfe der Messung der Dielektrizitätskonstanten, daß das Wasser in den Gelporen des Zementsteins, die bei Lagerung in einem Klima mit  $20^{\circ}\text{C}$  und 60 bis 90 % rel. Feuchte gefüllt werden, im Temperaturbereich zwischen  $-30$  und  $-45^{\circ}\text{C}$  gefriert. Das Wasser in den größeren Poren, die bei extremer Feuchtlagerung gefüllt werden, gefriert zwischen  $-10$  und  $-20^{\circ}\text{C}$ , wobei Unterkühlungseffekte u.a. auftreten.

Stockhausen, Dorner, Zech und Setzer führten Untersuchungen der Gefriervorgänge in Zementstein mit Hilfe der Differentialthermoanalyse durch. Über die Ergebnisse wird in [119] berichtet. Bild 2.23 aus dieser Arbeit

zeigt, daß bei Zementsteinproben, die in einem Klima bis zu einer rel. Luftfeuchte von ca. 60 % gelagert wurden, kein meßbarer Phasenübergang (Entstehung von Eis) stattfand. Bei Proben, die im Feuchtigkeitsbereich  $60 \% < r.F. < 90 \%$  lagerten, bildet sich bei rd.  $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein exothermer Peak aus, der die Strukturumwandlung Wasser/Eis anzeigt. Sowohl Höhe als auch Fläche dieses Peaks nehmen mit steigendem Wassergehalt der Proben zu. Bei in einem Klima  $+20\text{ }^{\circ}\text{C} / 97\text{ } \%$  rel. Feuchte gelagertem Zementstein zeigt sich bereits bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Phasenumwandlung.

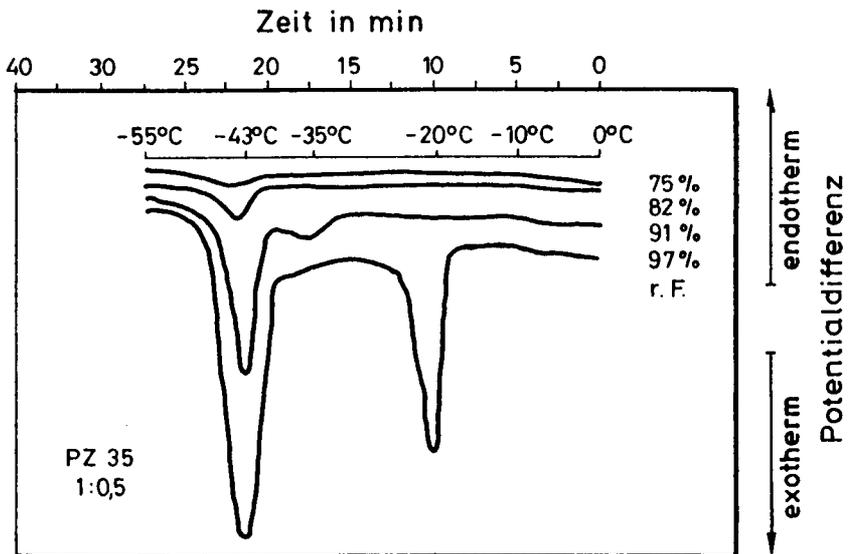


Bild 2.23: DTA-Diagramme von unterschiedlich feucht gelagertem Zementstein bei der Abkühlung (nach [119]).

Aufgrund der Untersuchungen unterscheiden die Autoren folgende Arten von Wasser und Gefrierphänomene:

1. Bulk-Wasser

Das Bulk-Wasser befindet sich in Poren mit Radien  $r > 1000\text{ } \text{Å}$ , die bei Lagerung in  $> 99\text{ } \%$  rel. Feuchte oder bei Wasserlagerung gefüllt werden. Es wird nur in sehr geringem Maße unterkühlt.

## 2. Kapillarkondensiertes Wasser

Dieses kondensiert in Poren mit Radius  $> 100 \text{ \AA}$ , die bei rel. Feuchten zwischen 90 und 99 % gefüllt werden. Die Gefrierpunktserniedrigung erfolgt bis auf  $-10$  bis  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 3. Strukturiertes Wasser

Darunter versteht man Wasserfilme auf Festkörperoberflächen bzw. in Poren mit Radien  $30 \text{ \AA} < r < 100 \text{ \AA}$ . Diese Poren werden bei Lagerung zwischen etwa 60 und 90 % r.F. gefüllt. Das strukturierte Wasser gefriert bei  $-43 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4. Adsorbiertes Wasser

Das adsorbierte Wasser stellt etwa ein bis zweieinhalb  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülschichten auf Festkörperoberflächen dar. Dementsprechend füllt es Poren mit Radien  $r < 30 \text{ \AA}$ . Nach den DTA-Untersuchungen in [119] erfährt dieses Wasser bis  $-160 \text{ }^\circ\text{C}$  keine Strukturumwandlung. Von Übelhack [124] und Zech [142] wird gezeigt, daß dieses Wasser zwischen  $-60$  und  $-130 \text{ }^\circ\text{C}$  "gefriert".

Es muß eingeräumt werden, daß zwischen den einzelnen Autoren Unterschiede bezüglich der Art des Wassers und dem Gefrierverhalten bestehen, die letztlich zeigen, daß eine endgültige Klärung der komplexen Vorgänge noch aussteht.

### 2.3.3.6 Wasserwanderungen beim Phasenübergang

Grübl beschreibt in [36] eine Modellvorstellung, die erklärt, warum künstliche Luftporen im Beton dessen Widerstandsfähigkeit gegen Frost- und Tausalzbeanspruchung erhöhen. Bild 2.24 zeigt, daß zuerst das Wasser in den künstlichen Luftporen gefriert und die Eismenge hier stetig zunimmt, da die kleineren Poren durch Diffusion oder Kapillartransport Wasser verlieren. Bei weiterer Abkühlung gefriert auch das Wasser in den kleineren Poren. Es kann hier kein Eisdruck entstehen, da jetzt genügend Ausdehnungsraum vorhanden ist. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Rasterelektronenmikroskopie in Graz gelang es, langsam gewachsene Eiskörper in einer künstlichen Luftpore im Zementmörtel (Bild 2.25) sichtbar zu machen.

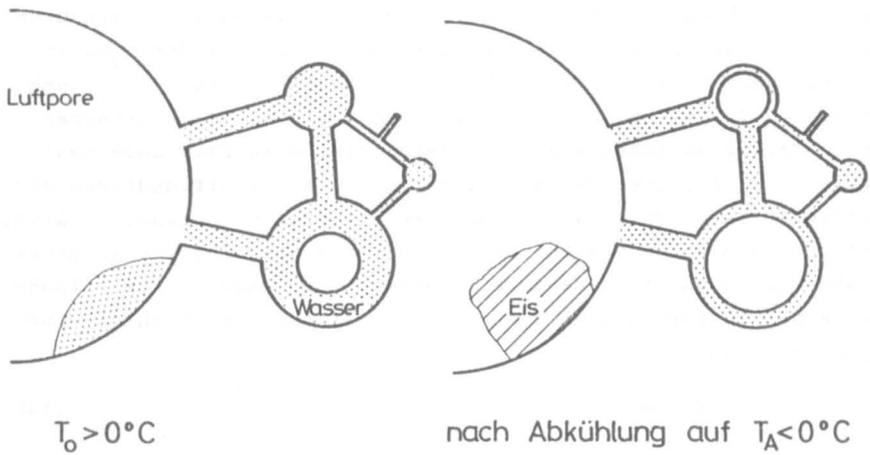


Bild 2.24: Modell von Poren in Zementstein in der Nachbarschaft einer künstlich eingeführten Luftpore (aus [36])

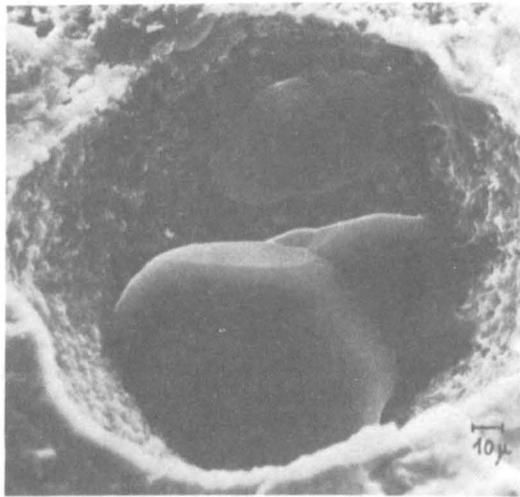


Bild 2.25: Eis in einer künstlich eingeführten Luftpore im Zementstein ( $w_0/z = 0,70$ ) (aus [36])

Thermische Längenänderungen bei der Wiedererwärmung erklärt Grübl mit folgender Modellvorstellung nach Bild 2.26: Da der  $\alpha_3$ -Wert von Eis sehr viel größer als der von Zementstein ist (vgl. auch Abschn. 5.1.3.1), zieht sich vorhandenes Eis in einer größeren Pore stärker zusammen als der Zementstein, woraufhin noch mehr Wasser aus kleineren Poren in die größere hineindiffundieren und gefrieren kann. Wird das tiefgefrorene System nun wieder erwärmt, dehnt sich das Eis stärker aus als der Zementstein, was zu einer Zugbeanspruchung im Zementstein führt. Grübl kann in REM-Aufnahmen Risse in Porenwänden zeigen und schätzt rechnerisch die Zugspannungen zu

$$\tau = 0,36 \Delta \vartheta \text{ [N/mm}^2\text{]} \quad (2.14)$$

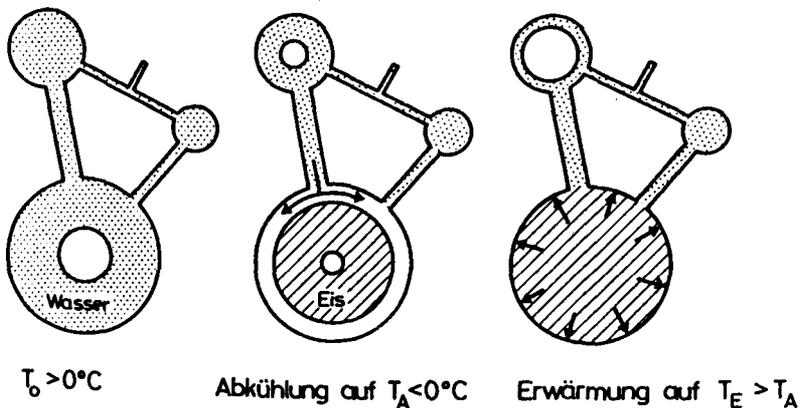


Bild 2.26: Modell von Poren im Zementstein, die bei Raumtemperatur mit Wasser fast vollständig gefüllt sind, während der Abkühl- und Erwärmungsphase (aus [36])

### 2.3.3.7 Die Definition des Frost-Tausalz-Widerstandes

Der Wassersättigungsgrad  $S$  eines Betons ist natürlich von großer Bedeutung für die Entstehung des hydraulischen Drucks und damit für die Frostbeständigkeit [88]:

$$S = \frac{V_w}{V_p} \quad (2.15)$$

$V_w$  = bei 105 °C verdampfbares Wasservolumen des Betons

$V_p$  = durch Vakuumsättigungsverfahren bestimmtes offenes Kapillarporenvolumen vor dem Gefrieren, einschließlich von Luftporen, Verdichtungs-poren usw.

Der Wert S berücksichtigt aber nur den Wassergehalt und noch nicht die Porengrößenverteilung. Deshalb ist der Frost-Tausalz-Widerstand F definiert als:

$$F = S_{krit} - S_{kap} \quad (2.16)$$

Den kritischen Sättigungsgrad  $S_{krit}$  und den kapillaren Sättigungsgrad  $S_{kap}$  erhält man durch Versuche: Oberhalb eines bestimmten Wertes von S, der als  $S_{krit}$  bezeichnet wird, nehmen Verluste z.B. am E-Modul infolge von Frostzyklen überproportional zu. Werden Betonproben in Wasser gelagert, geht die anfangs rasche Wasseraufnahme von einem bestimmten Zeitpunkt an merklich langsamer vor sich. Der diesem Zeitpunkt entsprechende Sättigungsgrad wird als  $S_{kap}$  bezeichnet.

Der Frost-Tausalz-Widerstand F (Glg. 2.16) ist umso größer, je größer die Differenz zwischen dem kritischen Sättigungsgrad  $S_{krit}$  und dem größtmöglichen zu erwartenden Sättigungsgrad  $S_{kap}$  ist. Zur Herstellung eines Frost-Tausalz-beständigen Betons werden in zunehmendem Maße Luftporenbildner (LP) eingesetzt. Die zusätzlich eingeführten Luftporen sollen die Wasseraufnahmegeschwindigkeit und das -aufnahmevermögen des Betons reduzieren sowie Expansionsraum für die Ausdehnung des gefrierenden Wassers schaffen. Powers [84] hat berechnet, daß der hydraulische Druck die Zugfestigkeit des Gefüges nicht überschreitet, also auch keine Zerstörungen auftreten, wenn das Gefüge so viele Luftporen enthält, daß im Mittel kein Punkt im Gefüge weiter als 0,25 mm vom Rand der nächsten Pore entfernt ist.

3. UMFANG DER EIGENEN VERSUCHE

3.1 Versuchsprogramm

Aus den Temperaturzuständen des Regelbetriebs und des Störfalls eines LNG-Behälters erheben sich für den Beton folgende werkstoff-technischen Fragen:

1. Wie verändert sich das Festigkeits- und Verformungsverhalten bei Tieftemperatur?

Regelbetrieb: langsame, geregelte Abkühlung

Störfall: schockartige Abkühlung

2. Welchen Einfluß üben ein- oder mehrmalige Temperaturwechsel aus?

Regelbetrieb: langsame, geregelte Abkühlung und Erwärmung

Störfall: schockartige Abkühlung und Erwärmung bei 20 °C

Diese Temperaturzustände müssen im Versuch simuliert werden.

Bild 3.1 zeigt die Temperaturbeanspruchungen, die den Versuchen zugrunde gelegt werden.

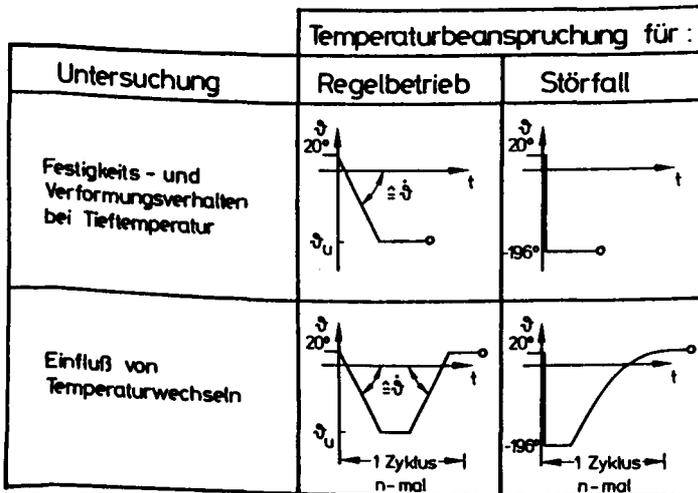


Bild 3.1: Temperaturfälle zur Simulation der Zustände in Regelbetrieb und Störfall

Das Programm der Versuche, mit denen die zuvor gestellten Fragen geklärt werden sollen, ist in Bild 3.2 schematisch dargestellt. Es wurde Zementstein, Mörtel und Beton untersucht, um die Schädigungen infolge Frierens des Porenwassers getrennt von zusätzlichen Schädigungen, die durch Unterschiede in Wärmedehn-, Wärmeleitzahl, E-Modul u.a.m. von Betonzuschlag und Matrix herrühren, erfassen zu können. Nach Herstellung und Lagerung der Probekörper (siehe Abschn. 3.2 und 3.3) wurden diese der Temperaturbeanspruchung unterworfen und anschließend untersucht.

Die durchgeführten Untersuchungen lassen sich in 3 Versuchsabschnitte gliedern:

1. Thermische Dehnung

bei geregelter oder stufenweiser Abkühlung und Erwärmung  
Versuchsergebnisse s. Abschn. 5.1

2. Festigkeit und Verformung bei Tieftemperatur

Nach geregelter oder schockartiger Abkühlung wurden bei konstanter Tieftemperatur folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Druckfestigkeit
- Spaltzugfestigkeit
- Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Versuchsergebnisse s. Abschn. 5.2

3. Festigkeit, Verformung und Strukturuntersuchungen nach Tieftemperaturzyklen

Nach geregelten oder schockartigen Tieftemperaturzyklen wurden bei Raumtemperatur sowohl die unter 2. aufgeführten Untersuchungen durchgeführt als auch die Materialschädigungen in der Struktur der Probekörper mit Hilfe von Porositäts- und Ultraschallmessungen bestimmt.

Versuchsergebnisse s. Abschn. 5.3.

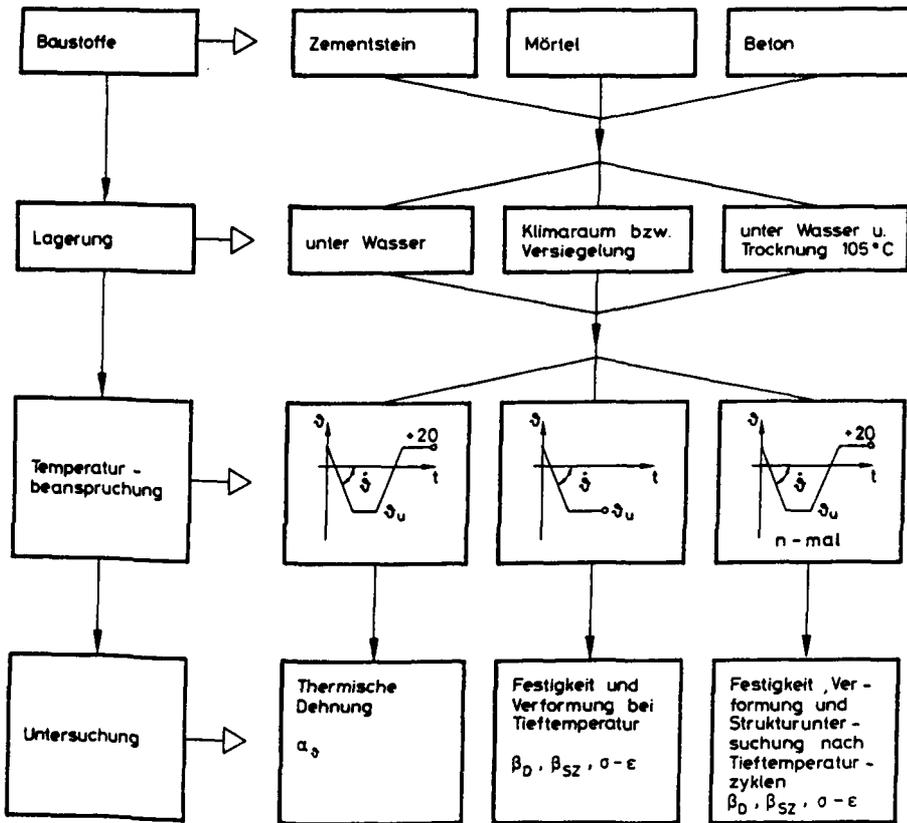


Bild 3.2: Versuchsprogramm

Mit einigen Versuchsreihen wurden außerdem folgende Einflüsse studiert:

- Abkühlgeschwindigkeit  $\dot{\delta}$
- Zyklanzahl  $n$
- Tieftemperatur  $\delta_u$
- Dauertieftemperatur (3, 6 Monate)
- Vorlast (Druckspannung) vor Temperaturbeanspruchung

Aus der Vielzahl der durchgeführten Untersuchungen werden für diese Arbeit die wichtigsten und weitgehend abgesicherten Ergebnisse ausgewählt, um die Auswirkungen von Tieftemperaturbeanspruchungen auf die Eigenschaften von Betonbaustoffen aufzeigen zu können.

3.2 Untersuchte Baustoffe

a) Zement

Als Bindemittel kamen in der Regel die in Tab. 3.1 aufgeführten, in der Praxis häufig verwendeten Zemente zur Anwendung.

Art und Festigkeitsklasse	Portlandzementklinker [%]	Hochofenschlacke [%]	Gips-Anhydritgemisch [%]	Mahlfeinheit (Blaine) [cm <sup>2</sup> /g]	Erstarrungsbeginn ende		Wasseranspruch [Gew.-%]	2 7 28 Tage Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]			Klinkerphasen			
					[Std.]	[Std.]					C,S	C,S	C,A	C,AF
PZ 35 F HOZ 351	95,5	-	4,5	3077	2,3	3,3	24,5	22,1	34,4	47,0	66,9	8,6	10,5	5,3
NWHSNA	22	71	7	3046	3,5	5,0	27,5		26,9	44,0				

Tabelle 3.1: Verwendete Zemente  
Werk: Teutonia  
Misburger Portland-Cementwerk  
3000 Hannover

Für einzelne vergleichende Untersuchungen wurde aber auch PZ 35 F, PZ 45 F und PZ 55 aus dem Werk Alemannia der Nordcement AG Hannover verwendet.

b) Zuschlag

Für die Mörtelproben wurde grundsätzlich Normsand nach DIN 1164 (Größtkorn 2 mm) verwendet. Vergleichend wurde aber auch Kalksteinsand 0/2 mm in die Untersuchung einbezogen.

Für die Beton-Probekörper wurden die Zuschlagstoffe (Kies aus Sonnenberg bei Braunschweig) als trockene Körnung in 3 Korngruppen in folgender Zusammensetzung zugegeben:

0/2: 34 %;      2/8: 26 %;      8/16: 40 %

c) Zusammensetzung der Betone

Die Zusammensetzung der Betone in den Gewichtsteilen Zement : Zuschlag : Wasser wird stets in den Darstellungen angegeben.

d) Betonzusatzmittel und Armierungsfasern

In einigen Versuchsreihen wurde der Einfluß von

- Stahlfasern
- Luftporenbildnern
- Betonverflüssigern

studiert.

3.3 Herstellung und Lagerung der Probekörper

Um eine möglichst homogene Temperaturverteilung innerhalb des Probekörpers zu gewährleisten und um die Wärmespannungen infolge Temperaturgradienten klein zu halten, wurde ein zylindrischer Probekörper gewählt. Die Probekörper wurden in Stahlschalungen hergestellt, die das gleichzeitige Herstellen und Verdichten von 8 Mörtel- bzw. 20 Betonprobekörpern erlaubten. Nach dem Ausschalen wurden die Probekörper durch Sägen und planparalleles Schleifen in Abschnitte für die Einzeluntersuchungen unterteilt (Bild 3.3). Anschließend erfolgte die Lagerung bis zum Versuchsbeginn, wobei folgende Lagerungsarten gewählt wurden:

Lagerungsart	Temperatur [°C]	rel. Feuchte [%]
Wasserlagerung	20	-
versiegelte Lagerung	20	-
Klima-Lagerung	20	97
	"	90
	"	86
	"	79
	"	65
Ofentrocknung	vor Versuch 105	

Tabelle 3.2: Lagerungsarten der Probekörper

Probekörper, die nach der Herstellung unter Wasser gelagert werden, nehmen zusätzlich Feuchtigkeit auf (s. Abschn. 2.2.1). Bei der versiegelten Lagerung (PVC-Folie bzw. Betonage in PVC-Rohr) verändert sich der Ausgangswassergehalt  $W_0$  der Probekörper nicht. Bei der Lagerung im Klima bestimmter Temperatur und Luftfeuchte wurden die Probekörper im Klima-

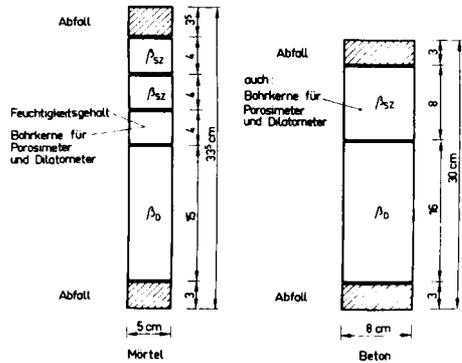


Bild 3.3: Geometrie der Mörtel- und Betonprobekörper

Schrank bzw. im geschlossenen Behälter über einer gesättigten Salzlösung gelagert. Im letzteren Fall stellt sich bei einer konstanten Temperatur von 20 °C je nach verwendetem Salz über dem Spiegel der Lösung eine bestimmte Luftfeuchtigkeit ein. Die Stirnflächen der zylindrischen Probekörper waren versiegelt, so daß die Körper nur über ihre Mantelfläche Feuchtigkeit aufnehmen oder abgeben konnten. Die Körper wurden bis zur Gewichtskonstanz gelagert. Aufgrund von rechnerischen und experimentellen Voruntersuchungen kann man davon ausgehen, daß sich in den Betonprobekörpern nach rd. 6 Monaten Lagerungszeit ungefähr die Ausgleichfeuchte  $u_m$  eingestellt hat. Die Ausgleichfeuchte ergibt sich aus der Beziehung:

$$u_m = \frac{\text{Gewicht nach Lagerung} - \text{Gewicht nach } 105^\circ\text{C Trocknung}}{\text{Gewicht nach } 105^\circ\text{C Trocknung}} \cdot 100 \text{ M.-%}$$

Das Alter der Proben bei Versuchsbeginn betrug, wenn nicht anders angegeben, zwischen 3 und 6 Monaten und entspricht damit praktischen Verhältnissen, da LNG-Tanks eine sehr lange Bauzeit aufweisen. Das Betonalter wurde also als Parameter ausgeschlossen.

#### 4. PRÜFEN UND MESSEN BEI TIEFTEMPERATUR

##### 4.1 Allgemeines

Da es für Tieftemperaturuntersuchungen an Baustoffen noch keine Prüfvorschriften gibt, werden die Versuchseinrichtungen und Meßmethoden beschrieben, die bei den eigenen Versuchen angewandt wurden. Dies ist außerdem auch deshalb notwendig, um die eigenen Ergebnisse mit denen aus der Literatur vergleichen zu können.

##### 4.2 Aufbringen der Temperaturbeanspruchung

Die Temperaturbeanspruchung der Probekörper erfolgt in einer Tiefkühlkammer, in der mit einstellbaren Abkühl- bzw. Erwärmungsgeschwindigkeiten beliebige Temperaturen zwischen  $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erzeugt werden können. Die Anlage (s. Bild 4.1) besteht aus folgenden Teilen:

- a) Tiefkühlkammer
- b) Temperaturmeß- und -regelgerät
- c) Programmgeber für Temperatur-Zeitverläufe
- d) Dewar-Gefäß für flüssigen Stickstoff
- e) Linienschreiber zur simultanen Registrierung der Temperatur-Zeitverläufe in Kammer und in Prüfkörper

Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur werden in der Kammer durch dosierte Injektionen mit verflüssigtem Stickstoff erzeugt, der mit einem Propeller verteilt wird. Zur Erwärmung der Kammer ist ein Heizungselement eingebaut. Mit Hilfe des Meß- und Regelgerätes und des Programmgebers können von der Anlage bestimmte Temperaturzyklen (s. Bild 4.2) automatisch durchfahren werden.

Zur Temperaturmessung in der Kammer werden Thermoelemente Fe-Konstantan nach DIN 43 710 mit angeschweißter Thermoperle verwendet.

Bild 4.2 zeigt die Temperaturverläufe während eines Temperaturzyklus ( $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und einer Temperaturänderungsgeschwindigkeit von  $2\text{ K/min}$ . Die Temperaturen wurden in der Achse des Betonzylinders, an seiner Oberfläche und in der Kammer

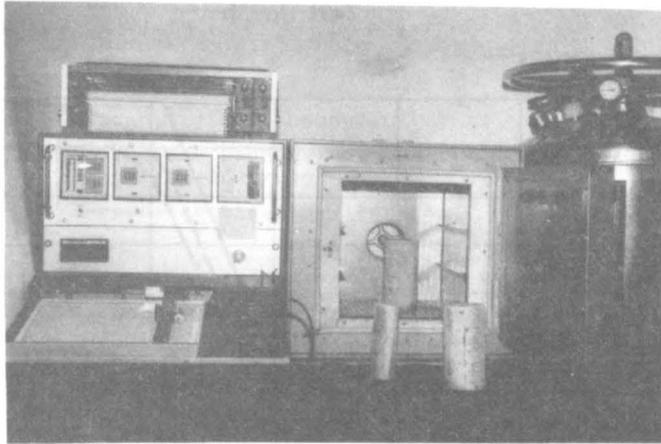


Bild 4.1: Tiefkühlkammer für Temperaturen von  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Meß- und Regelgeräten

gemessen. Man erkennt, daß die Differenz zwischen Mitten- und Oberflächentemperatur immer kleiner als  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist. Bei tiefen Temperaturen ist sie wegen der angestiegenen Wärmeleitfähigkeit des Betons sehr gering. Damit sind auch thermische Spannungen, die während eines Temperaturzyklus im Probekörper auftreten, klein, wie in [31] nachgewiesen wurde. Nach der Abkühlung bzw. Erwärmung auf die gewünschte Temperatur, wird diese solange konstant gehalten, bis sie homogen über den Querschnitt verteilt ist.

Die Probekörper sind in der Tiefkühlkammer in eine Polyäthylenfolie diffusionsdicht eingewickelt und verklebt, damit sie bei Temperaturzyklen während der Haltezeit bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  keine Feuchtigkeit abgeben können.

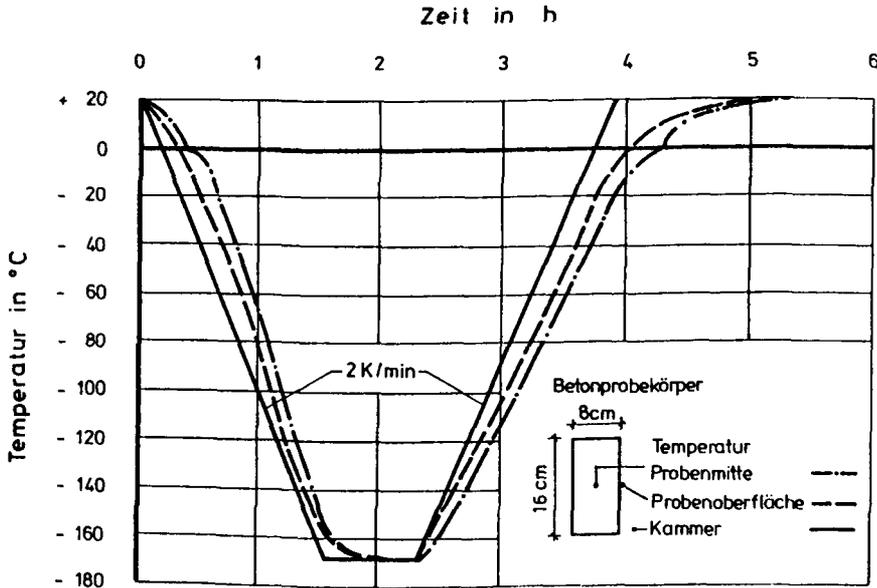


Bild 4.2: Temperaturzyklus, gemessen mit Thermoelementen

#### 4.3 Bestimmung des Festigkeits- und Verformungsverhaltens bei Tieftemperatur

Bei der Prüfung der Druckfestigkeit der eingefrorenen Probekörper und zur Aufnahme der Spannungs-Dehnungs-Linien, befinden sich die Körper in einer Temperaturkammer (s. Abschn. 4.2). Sie werden von den Hauptern der Druckprüfmaschine aus über Stahl-Druckstempel, die durch Öffnungen im Boden und der Decke der Kammer geführt sind, belastet (Bild 4.3). Ein Kugelgelenk zwischen dem oberen Stahlstempel und dem Probekörper sorgt für zentrische Lasteintragung. Die Prüfmaschine wird weggesteuert gefahren, um vollständige  $\sigma$ - $\epsilon$ -Linien mit fallendem Ast aufnehmen zu können. Die lastabhängige Dehnung wird auf dem Probekörper mit 3 elektrischen Dehnmeßstreifen (im Winkel von  $120^\circ$ ) gemessen. Die Prüfung erfolgt stets im stationären Temperaturzustand des Probekörpers (isothermischer Versuch), so daß bei der Widerstandsänderung des DMS

$$\frac{\Delta R}{R} = k (\epsilon_{\text{mech}} + \epsilon_T)$$

mit	
$\epsilon_{\text{mech}}$	lastabhängige Dehnung
$\epsilon_T$	scheinbare Dehnung des Streifens bei Temperaturänderung
k	temperaturabhängiger Faktor

die temperaturabhängige scheinbare Dehnung nicht berücksichtigt werden braucht. Da die Temperaturen der Meßstreifen aber wegen der diskontinuierlichen Einspritzung des flüssigen Stickstoffs geringfügig schwanken können, wurde zur Temperaturkompensation ein weiterer Probekörper mit 3 DMS unmittelbar neben den Prüfling in die Kammer gestellt. Ferner sollten unbedingt nur solche DMS verwendet werden, die von Hause aus eine kleine temperaturabhängige scheinbare Dehnung aufweisen. Wie Bild 4.4 zeigt, ändert sich der Dehnungsmeßwert bei geringer Temperaturänderung bei CrNi-DMS im Vergleich zu Konstantan-DMS nur unwesentlich. Daher sind diese für Tieftemperaturuntersuchungen erheblich besser geeignet. Die temperaturabhängige Änderung des k-Faktors, die in die Untersuchungswerte eingerechnet werden muß, ist für die bei uns verwendeten CrNi-DMS in Bild 4.5 angegeben.

Vergleichende Messungen mit einem Setzdehnungsmesser und induktiven Wegaufnehmern am Prüfkörper sowie zwischen den Hauptern der Prüfmaschine haben die Richtigkeit der mit DMS bei Tieftemperatur ermittelten Meßkurven bestätigt.

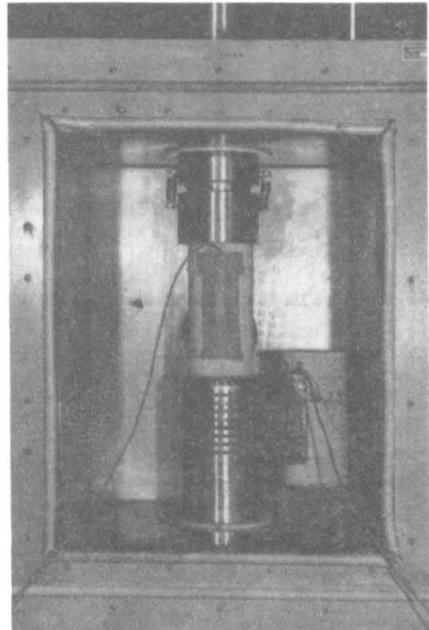
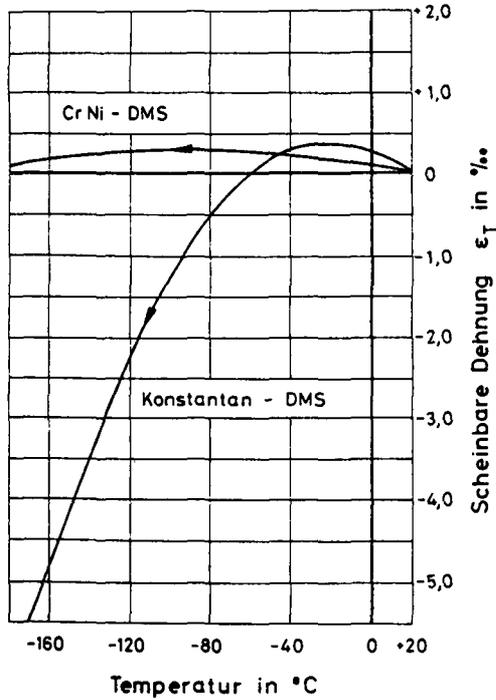


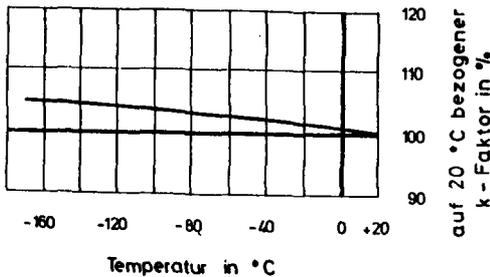
Bild 4.3: Tiefkältekammer in einer Druckprüfmaschine



**Bild 4.4:** Scheinbare Dehnung  $\epsilon_T$  von Dehnmeßstreifen als Funktion der Temperatur (vgl. [53], [41])

Der Druckelastizitätsmodul ist hier grundsätzlich als Sekanten-

Modul zwischen dem Ursprung und etwa einem Drittel der Festigkeit definiert. Die später dargestellten  $\sigma$ - $\epsilon$ -Linien enden an jenen Dehnungswerten, an denen die DMS infolge von Ribbildung im Beton, bzw. durch Ablösen ausfielen.



**Bild 4.5:** Relative Änderung des k-Faktors mit der Temperatur (nach [53]) für einen CrNi-DMS

#### 4.4 Messung der thermischen Dehnung

Zur Messung des thermischen Dehnverhaltens von Werkstoffen wie Metall, Keramik oder Mörtel sind industriell gefertigte Dilatometer für kleine Probekörperabmessungen (z.B.  $\phi/h = 12/40$  mm) auch für den Tieftemperaturbereich entwickelt worden. Bild 4.6 zeigt die schematische Darstellung des Meßplatzes. Die Längenänderung des Probekörpers wird von einem Quarzglas-Meßsystem auf einen induktiven Wegaufnehmer übertragen. Die Kühlung der Probe erfolgt über die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Wände der Prüfkammer, die zur Verringerung des Wärmeübergangswiderstandes mit Helium gefüllt werden kann. Zwischentemperaturen werden durch elektrisches Gegenheizen eingestellt. Wegen der kleinen Probekörperabmessungen kann der gesamte Temperaturbereich relativ schnell durchfahren werden. Nachteilig ist, daß das Verhalten dieser kleinen Proben als nicht repräsentativ für Beton angesehen werden kann.

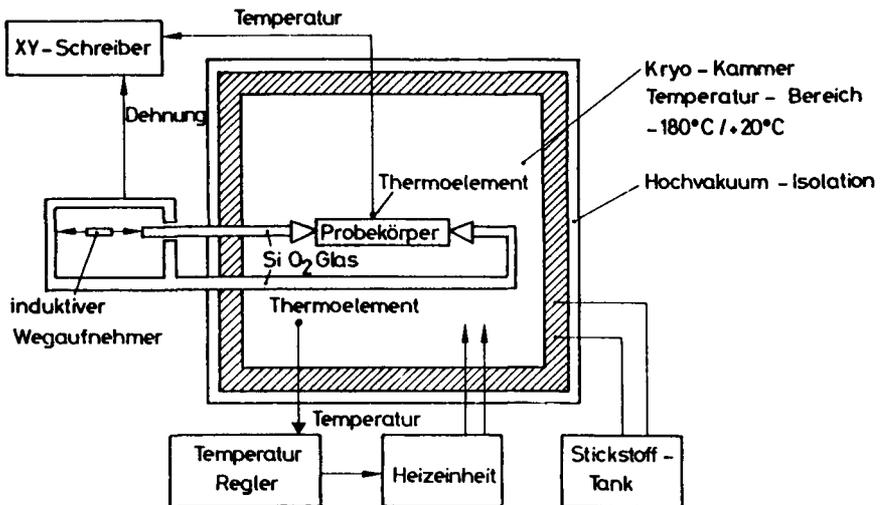
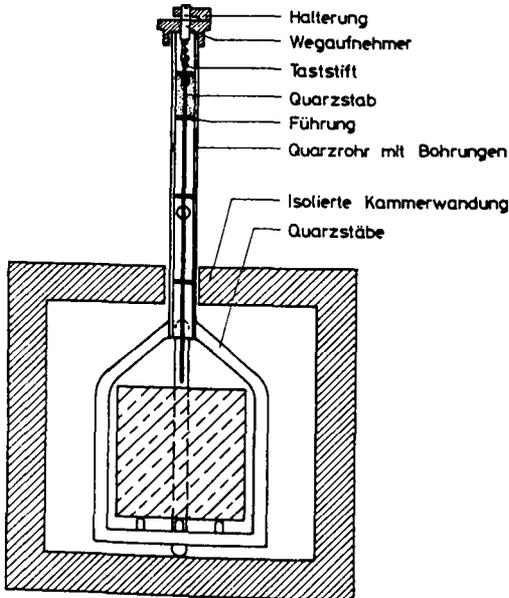


Bild 4.6: Temperaturdehnungsmessung mit einem Tieftemperatur-Dilatometer industrieller Herkunft

Für große Betonprobekörper, z.B.  $\varnothing/h = 8/16$  cm oder auch 15 cm Würfel, wurde das im folgenden beschriebene Dilatometer entwickelt (Bild 4.7): Ein Rohr aus Quarzglas wird durch eine zylindrische Öffnung in die Tiefkühlkammer (s. Abschn. 4.2) geführt.



Frontansicht mit 15 er Würfel

Bild 4.7: Schematische Darstellung eines Tieftemperatur-Dilatometers für Betonprobekörper

Bei der Abkühlung der Tiefkühlkammer wurden nun lediglich Dehnungswerte aufgezeichnet, die bedenkenlos vernachlässigt werden konnten (max.  $\pm 0,01$  ‰).

Die in beiden oben beschriebenen Dilatometern ermittelten Meßkurven müssen um die Eigendehnung des Übertragungsstabes aus Quarz entsprechend der Probekörperlänge korrigiert werden. Die allerdings sehr geringe thermische Dehnung von Quarz im Temperaturbereich von  $+20$  bis  $-180$  °C ist in Bild 4.8 dargestellt.

Am oberen Ende des Rohres ist auf einer Halterung ein induktiver Wegaufnehmer befestigt. An das untere Ende des Rohres ist ein verschweißter horizontaler Rahmen aus Quarzglasstäben angeschweißt, auf dem dreipunktgelagert der Probekörper steht. Ein Quarzglasstab, der mittig in dem Rohr geführt wird, tastet die obere Stirnfläche des Betonzylinders an und überträgt dessen Längenänderung auf den induktiven Wegaufnehmer.

Zur Überprüfung der Meßgenauigkeit wurde statt des Betonprobekörpers ein Zylinder aus Quarzglas in das Gerät einge-

Mit den beschriebenen Meßapparaturen lassen sich bei stufenweiser Abkühlung und jeweils stationärer Temperaturverteilung im Probekörper Einzelmeßwerte der Längenänderung aufnehmen. Das thermische Dehnverhalten kann aber auch kontinuierlich gemessen werden, wenn die Kammer programmiert mit einer bestimmten Abkühlgeschwindigkeit gefahren wird. Wegen der instationären Temperaturverteilung im Probekörper (z.B. Oberfläche kälter als Probenmitte) ergibt sich dann aber eine je nach Abkühlgeschwindigkeit temperaturversetzte Dehnungsmeßkurve. Das Thermoelement zur Temperaturmessung befindet sich, wenn bei den dargestellten Ergebnissen nicht anders angegeben, unmittelbar unter der Oberfläche des Prüfkörpers.

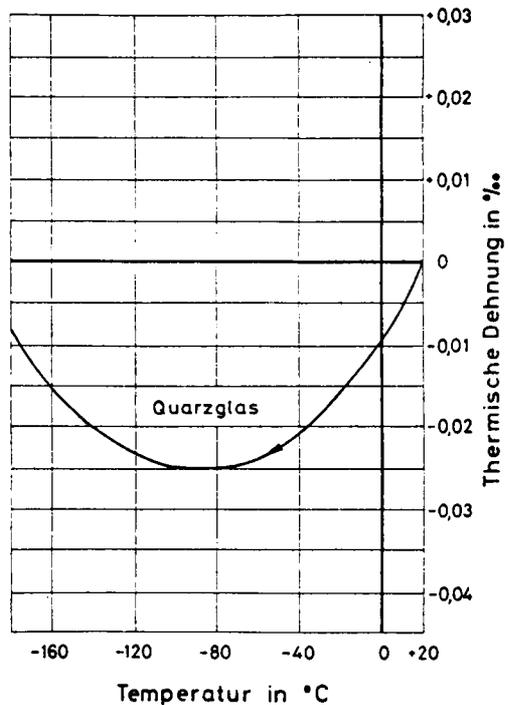


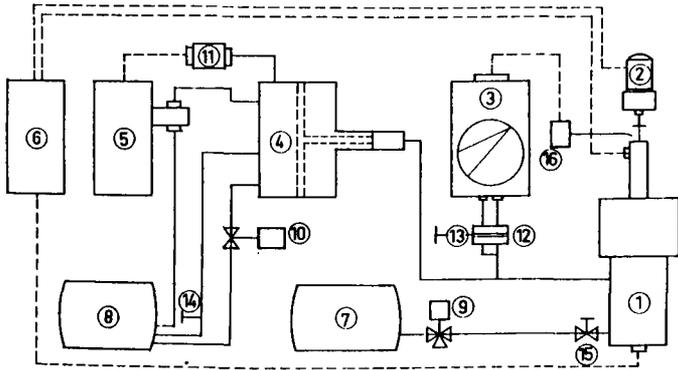
Bild 4.8: Temperaturdehnverhalten eines Stabes aus Quarzglas

#### 4.5 Strukturuntersuchungen

##### 4.5.1 Porositätsmessungen

Wie bereits in Abschn. 2.1.2.3 erwähnt, eignet sich die Quecksilberdruckporosimetrie zur Bestimmung der Veränderungen der Porosität und Porenradienverteilung infolge von Temperaturbeanspruchung. Bild 4.9 zeigt das hier eingesetzte Druckporosimeter für maximale Drücke bis 2000 bar. Für die Untersuchungen wurden aus den Zement-

stein- und Mörtelprobekörpern Bohrkerne von  $\varnothing/h = 12/40$  mm gezogen. Die Kompressibilität des Quecksilbers wurde in einem Leer-versuch ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt. Zur Meß-methode wurden wegen des besseren Verständnisses weitere Erläute-rungen schon in Abschn. 2.1.2.3 gegeben.



- |                   |   |
|-------------------|---|
| 1 Autoklav        | 9 elektrisches Alkohol -Auslaßventil    |
| 2 Kontaktmotor    | 10 elektrisches Öl -Auslaßventil        |
| 3 Meißschreiber   | 11 Umschaltventil                       |
| 4 Druckverstärker | 12 automatisches Unterbrecherventil     |
| 5 Pumpe           | 13 Hochdruck -Sicherheitsventil         |
| 6 Relais          | 14 Niederdruck -Sicherheitsventil       |
| 7 Alkoholbehälter | 15 Hochdruck -Handventil                |
| 8 Ölbehälter      | 16 Motor für Registrierstreifenverschub |

Bild 4.9: Quecksilberdruckporosimeter

#### 4.5.2 Ultraschallmessungen

Eine mittelbare Möglichkeit, Auskunft über das Auftreten von Mikro-rissen in Betonen und Mörteln durch die Tieftemperaturbehand-lung zu erhalten, bietet die Messung der Schallgeschwindigkeit sowie der Absorption von Schallenergie (Intensitätsmessung). Durch Änderung der Schallgeschwindigkeit können die einsetzenden Gefüge-zerstörungen bereits zu einem Zeitpunkt qualitativ nachgewiesen werden, an dem andere Verfahren noch keine Anhaltspunkte liefern. Bild 4.10 zeigt in einem Blockschaltbild das Prinzip einer Ultra-schall-Impulslaufzeitmessung (Schallgeschwindigkeitsmessung) und

einer Intensitätsmessung (Energieverlustmessung). Durch die Intensitätsmessung kann die Aussagekraft der Ultraschallanalyse gesteigert werden. Dabei muß vorausgesetzt werden, daß eine reproduzierbare Ankoppelung der Schallprüfköpfe an den Prüfkörper gelingt (vgl. [71]).

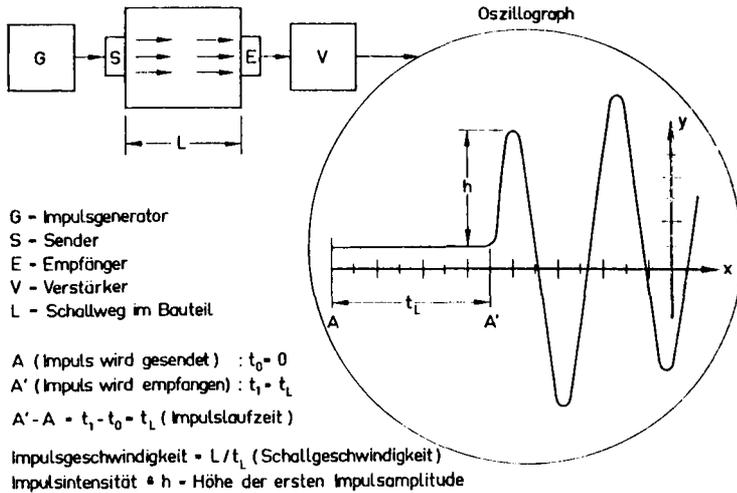


Bild 4.10: Meßwertanzeige auf dem Bildschirm eines Ultraschall-Oszillografen (aus [71])

## 5. VERSUCHSERGEBNISSE

### 5.1 Thermisches Dehnverhalten

#### 5.1.1 Grundsätzliches zum thermischen Dehnverhalten von Stahl und Beton

Das prinzipielle thermische Dehnverhalten von Spannstahl, normalgelagertem und wassersatttem Beton ist vergleichend in Bild 5.1 dargestellt. Stähle dehnen sich im Temperaturbereich +20 bis -170 °C nahezu linear, wobei Beton- und Spannstahl unterschiedlicher Güte sich nur geringfügig voneinander unterscheiden (vgl.

Abschn. 5.1.5 und [99]). Trockene und normalgelagerte Betone (s. Abschn. 5.1.3.1) zeigen ein qualitativ ähnliches Verhalten. Die Größe der thermischen Dehnung von Beton hängt aber deutlich von Art und Menge des Zuschlags, geringfügig auch von Zementart, Feuchtigkeitsgehalt,  $w_o/z$ -Wert usw. ab. Sehr feuchte und wassersatte Betone (s. Abschn. 5.1.3.1) weisen ein grundsätzlich anderes Verhalten auf. Ihre Temperaturdehnkurve läßt sich in drei typische Bereiche unterteilen:

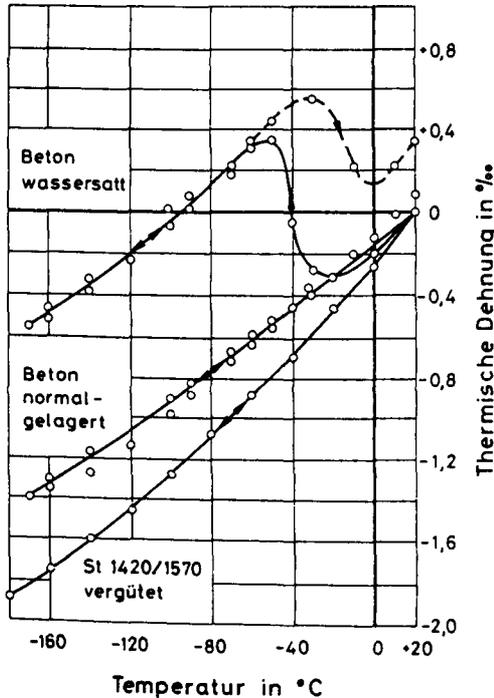


Bild 5.1: Thermische Dehnung von Spannstahl, normalgelagertem und wassersatttem Beton bei stationärer Temperaturverteilung über den Probekörper

Im ersten Bereich (+20 bis -20 °C) findet bei der Abkühlung eine Kontraktion statt. Im zweiten Bereich (-20 bis -60 °C) dehnt sich der Beton aus. Diese Expansion ist auf die Volumen-

vergrößerung des Porenwassers beim Gefrieren (vgl. Abschn. 2.3.3) zurückzuführen. Die Expansion ist umso ausgeprägter, je höher der Feuchtigkeitsgehalt und der  $W_o/Z$ -Wert des Betons ist. Ferner hängt sie auch von der Beschaffenheit der Porenstruktur (Zementart, Festigkeitsklasse, Erhärtingsbedingungen usw.) ab. Nachdem bei weiterer Abkühlung das Porenwasser, das beim Gefrieren diese Expansion hervorgerufen hat, vollständig zu Eis umgewandelt ist, ergibt sich im dritten Bereich (-60 bis -170 °C) eine nahezu lineare Kontraktion - wie beim trockenen Beton. Diese drei Bereiche werden beim Erwärmen rücklaufend durchfahren, wobei aber die Ausdehnung des Auftauens die des Gefrierens übertrifft und eine irreversible Gefügeaufweitung hinterläßt. Die Expansion in der thermischen Dehnkurve hat sich als guter Indikator für zu erwartende Schädigungen infolge Temperaturzyklen erwiesen. Nähere Erläuterungen zum thermischen Dehnverhalten von Zementstein, Mörtel und Beton werden in den folgenden Abschnitten gegeben. An dieser Stelle sei aber noch nachdrücklich betont, daß infolge des Unterschieds im thermischen Dehnverhalten zwischen Bewehrungsstahl und Beton zusätzliche Spannungen im Stahl (Selbstvorspannung bei  $\alpha_{\text{Stahl}} > \alpha_{\text{Beton}}$ ) und Zwangsbeanspruchungen des Verbundes auftreten.

### 5.1.2 Versuchsbedingte Einflüsse auf die Meßergebnisse

#### 5.1.2.1 Vorbemerkungen

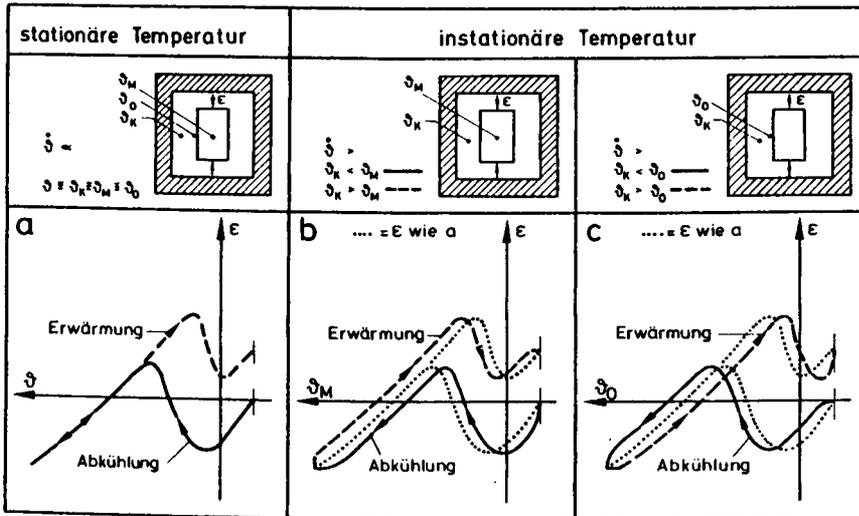
Probekörper für eine repräsentative Betonprüfung müssen zwangsläufig gewisse Mindestabmessungen aufweisen, die z.B. in Abhängigkeit vom Durchmesser des Größtkorns des Zuschlags gewählt werden. Aus dieser Tatsache heraus stellen sich bei der Messung des thermischen Dehnverhaltens versuchsbedingte Effekte ein, die sich im Meßergebnis niederschlagen.

#### 5.1.2.2 Stationäre und instationäre Temperaturverläufe

Bei den relativ großen Abmessungen von Betonprobekörpern ist eine annähernd konstante und homogene Temperaturverteilung nur durch eine extrem langsame oder stufenweise Abkühlung mit langen Haltezeiten zu erreichen. Dies ist nachteilig wegen des hohen Kühlmittelverbrauchs und der hieraus folgenden hohen Versuchskosten.

Bei Probekörpern bis 8 cm Durchmesser hat sich daher aus Kostengründen eine konstante Abkühl- und Erwärmungsgeschwindigkeit von 2 K/min, bei der Dehnung und Temperatur kontinuierlich aufgezeichnet werden, als versuchstechnisch sinnvoll erwiesen. Die Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Mitte des Probekörpers, die sich bei dieser Abkühlgeschwindigkeit einstellt, ist nie größer als 20 °C, wodurch thermische Eigenspannungen klein bleiben (vgl. Abschn. 4.2 und Bild 4.2).

Wie bei einer gewählten Abkühlungsgeschwindigkeit der Ort der Temperaturmessung in das Ergebnis eingeht, ist in Bild 5.2 dargestellt. Bei stationärer Temperatur (Abkühlung und Erwärmung extrem langsam bzw. mit Homogenisierung) besteht Identität zwischen den Temperaturen in Kammer, Rand und Mitte des Probekörpers. Bei instationärer Abkühlung bzw. Erwärmung tritt sowohl bei Temperaturmessung am Rand als auch in Mitte ein Temperaturversatz der



**Bild 5.2:** Thermische Dehnungen in der Achse eines wassersatten Betonprobekörpers bei stationärer und instationärer Temperaturverteilung über den Querschnitt (schematisch)

Dehnmeßkurve gegenüber der stationären Messung auf, der mit dem Wärmeleitprozeß verknüpft ist. Bei Messung der Temperatur in Körpermitte (Bild 5.2 b) ist die Dehnmeßkurve bei der Abkühlung zu höheren und bei der Wiedererwärmung zu tieferen Temperaturen hin versetzt. Bei der Messung der Temperaturen am Rand ergeben sich umgekehrte Verhältnisse. Der Grund für den Temperaturversatz der Dehnmeßkurve liegt darin, daß die in der Mittelachse gemessene Dehnung einzig und allein von der mittleren Körpertemperatur abhängt, während in Bild 5.2 b und c die Dehnung auf eine an einem bestimmten Körperpunkt gemessene Temperatur bezogen wird.

Im Bereich sehr tiefer Temperaturen ( $-80$  bis  $-170$  °C) kann der doppelte Temperaturversatz direkt zwischen der Abkühl- und der Erwärmungskurve abgelesen werden. Eine Korrektur der Meßkurven für eine stationäre Temperaturverteilung ist möglich, indem die Meßkurve in diesem Bereich in die Mitte zwischen Abkühl- und Erwärmungskurve gelegt wird. In den anderen Temperaturbereichen ist die Kurve dann entsprechend Bild 5.2 zu verschieben.

In den folgenden Bildern sind die Meßkurven aber unkorrigiert, also wie gemessen, aufgetragen. Das heißt:

- a) Die dargestellte Temperatur entspricht der Oberflächentemperatur (Ausnahme: s. Bild 5.3)
- b) Die Abkühlgeschwindigkeit beträgt 2 K/min (Ausnahmen: siehe Bild 5.1 und 5.3)
- c) Wenn in den Bildern nicht anders angegeben, beträgt die Probekörpergröße für Zementstein und Mörtel  $\varnothing$  5/15 cm für Beton  $\varnothing$  8/16 cm gemäß Bild 3.3.

#### 5.1.2.3 Abkühlgeschwindigkeit und Probekörpergröße

Bild 5.3 zeigt die thermischen Dehnungen von wassersatten Mörtelkörpern, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten  $\dot{\vartheta}$  abgekühlt bzw. erwärmt wurden. Man erkennt, daß mit zunehmender Geschwindigkeit  $\dot{\vartheta}$  der Versatz zwischen der Abkühl- und Erwärmungskurve größer wird. Darüber hinaus verändert sich aber auch der Kurvenverlauf während des Gefrierens des Porenwassers (0 bis  $-60$  °C), und

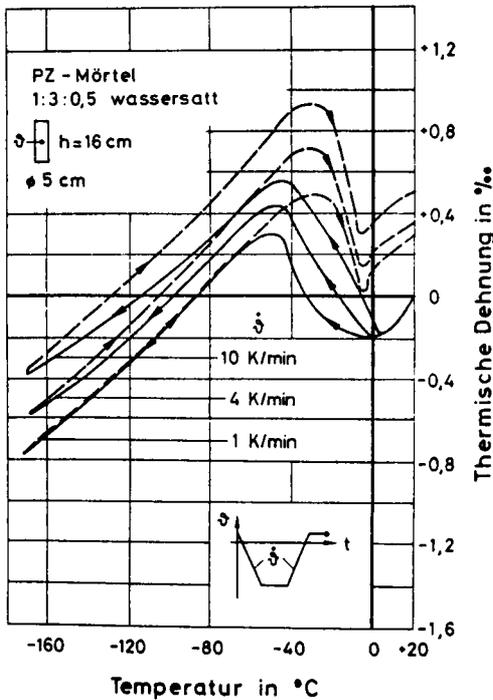


Bild 5.3: Thermische Dehnung von unter Wasser gelagertem Mörtel bei unterschiedlichen Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeiten

proben "Ausgleichsprozesse" stattfinden können, desto geringer wird der innere Druck sein. Bei schneller Abkühlung hingegen werden die Wasserbewegungen behindert oder gar unterbunden. Hieraus resultieren größere Drücke und folglich größere Expansionen.

Bei einigen wassergesättigten Mörtel- und Zementsteinprobekörpern sehr kleiner Abmessungen ( $\varnothing/h = 1,2/4,0$  cm), die im industriell gefertigten Dilatometer (vgl. Abschn. 4.4) untersucht wurden, trat während der Abkühlung im Temperaturbereich zwischen  $-5$  und  $-10$  °C eine sprunghafte Dehnung der Probe ein. Unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit konnte diese plötzliche Dehnung nur bei einigen Proben (nicht reproduzierbar) beobachtet werden. Auch in [36],

die dabei auftretende Expansion erreicht mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit höhere Werte. Das gleiche gilt auch für die irreversible Restdehnung nach dem Temperaturzyklus. Diese Phänomene können nur mit Wasserumlagerungen auf engstem Raum in dem kapillarporösen Gefüge bei der Abkühlung erklärt werden. Wenn ausreichende Zeit für die Wasserbewegungen zur Verfügung steht, also bei langsamer Abkühlung, kann das gerade entstehende Eis Wasser in freie Räume verdrängen, bzw. Wasser diffundiert aus vollen Poren zu Eis in anderen Poren, wodurch Ausdehnungsraum für das Eis entsteht (nähere Erläuterungen vgl. Abschnitt 2.3.3). Je un-

[37] und [144] wurde ein derartiges Verhalten beobachtet. Bei größeren Probekörpern ( $\emptyset$  5 bzw.  $\emptyset$  8 cm) trat dieser Expansionsprung jedoch nicht auf.

Wie weit nun aber Abkühlgeschwindigkeit, Abkühlungsart, Probekörpergröße, Feuchtigkeitsgehalt,  $W_o/Z$ -Wert, eine evtl. Versiegelung der Probe usw. für diese sprunghafte Dehnung verantwortlich sind, ist letztlich noch nicht geklärt. Gerade eine vollständige Versiegelung der Körperoberfläche beeinträchtigt sicherlich Wasserbewegungen in den Oberflächenbereichen. Andererseits geben die Proben bei unmittelbarem Kontakt mit der trockenen Stickstoffatmosphäre besonders bei Temperaturzyklen sehr schnell Feuchtigkeit ab oder umgedreht schlägt sich viel Luftfeuchtigkeit an den kalten Körpern nieder, wenn diese langsam bis zur Raumtemperatur wiedererwärmt werden. Aus diesem Grunde wurden die Proben bei den eigenen Versuchen in PVC-Folie eingewickelt. Ein Einfluß der Folie auf das thermische Dehnverhalten konnte bei großen Mörtel- und Betonprobekörpern nicht festgestellt werden. Bei kleinen Körpern mit großem Verhältnis Oberfläche zu Volumen machen sich geringe Feuchtigkeitsverluste natürlich relativ stark bemerkbar. Andererseits kann eine vollständige Versiegelung hier auch zu einer Vergrößerung der Expansion führen. Zur endgültigen Klärung dieser Fragen sind weitere Versuche notwendig.

Die mancherorts geäußerte Vermutung, daß Expansionen nur bei schneller Abkühlung auftreten und insbesondere, wenn die Körper versiegelt sind, konnte durch weitere Versuche widerlegt werden: Unversiegelte wassersatte Betonprobekörper wurden mit 0,1 K/min abgekühlt. Die dabei aufgetretenen Expansionen entsprachen näherungsweise den in Bild 5.1 dargestellten.

Eine Verkleinerung bzw. Vergrößerung der Probekörperdurchmesser wirkt sich in erster Linie wie eine Veränderung der Abkühlgeschwindigkeit aus, da die Körper schneller bzw. langsamer durchkühlen.

Bei zylindrischen Probekörpern mit großer Höhe können aber Unterschiede in der thermischen Längs- und Querdehnung auftreten, wenn die Körper schnell abgekühlt werden, da die Eisfront in beiden

Meßrichtungen unterschiedlich schnell vordringt. Auch nach vollständiger Durchkühlung wurden hier noch unterschiedliche Längs- und Querdehnungen gemessen.

Wasserbewegungen bei der Abkühlung - wie oben und in Abschn. 2.3.3 beschrieben - könnten auch die Ursache dafür sein, daß die Ausdehnung beim Auftauen die beim Abkühlen übertrifft. Die bisher durchgeführten Untersuchungen konnten dieses Phänomen aber noch nicht völlig klären.

#### 5.1.2.4 Einfluß der Dauer der Temperatureinwirkung

Um zu untersuchen, ob mit der Zeit eine Entspannung der inneren Drücke und damit ein Rückgang oder eine Zunahme der Expansion eintritt, wurden Probekörper über 6 Monate in einer Tiefkältetruhe bei const.  $-70^{\circ}\text{C}$  gelagert. Es konnte während dieser Zeit keine meßbare Veränderung der thermischen Dehnung festgestellt werden.

Weiterhin wurde an versiegelten Probekörpern über 3 Monate bei Raumtemperatur die Restdehnung nach 4 Temperaturzyklen bis  $-170^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Auch hier wurde keine Veränderung festgestellt.

#### 5.1.2.5 Einfluß einer Vorlast

In einem Spannbetonbehälter ist der Beton infolge Vorspannung vordrückt, ehe er abgekühlt wird. Aus diesem Grunde muß das thermische Dehnverhalten auch unter konstanter äußerer Last bzw. konstanter äußerer Dehnung studiert werden. Entsprechende Untersuchungen, die experimentell schwierig sind, werden zur Zeit durchgeführt.

### 5.1.3 Materialbedingte Einflüsse auf die Meßergebnisse

#### 5.1.3.1 Einfluß des Feuchtigkeitsgehalts

Wie bereits in Abschn. 5.1.1 erläutert, ist der Feuchtigkeitsgehalt der Probekörper von entscheidendem Einfluß auf das thermische Dehnverhalten. Zur Erklärung der Gefriervorgänge in wassersattem Zementstein muß auch die thermische Dehnung von Eis bekannt sein.

Zur Messung wurde ein Eisprobekörper bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  in das Dilatometer eingebaut. Diese Temperatur wurde zunächst solange konstant gehalten, bis sie über den gesamten Körperquerschnitt homogen und gleich verteilt war. Der Eiskörper wurde dann mit  $2\text{ K/min}$  abgekühlt. Die Dehnmeßkurve wurde später in den Ursprung ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}/0\text{ }^{\circ}/\text{oo}$ ) extrapoliert (s. Bild 5.4). Im Vergleich zu trockenem Zementstein, Mörtel und Beton erfährt Eis die größte thermische Dehnung, und zwar nur Kontraktion. Bei  $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$  ergeben sich folgende Werte (vgl. auch die folgenden Abschnitte):

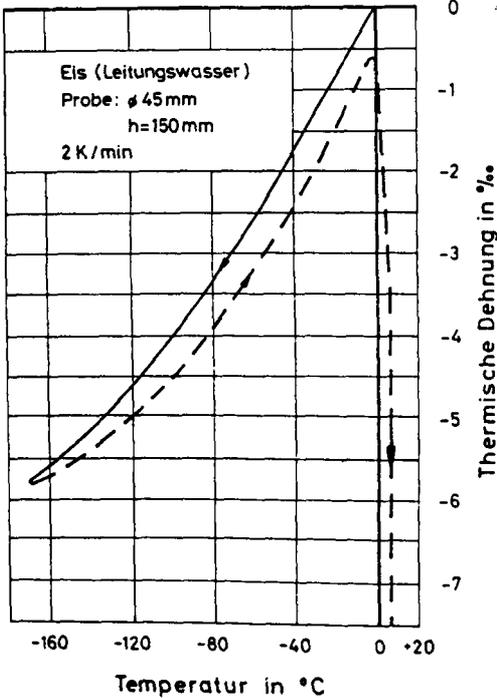
Stoff	thermische Dehnung bei $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $\text{ }^{\circ}/\text{oo}$
Eis	-5,8
Zementstein, trocken	-2,0 bis -2,5
Mörtel, trocken mit Quarzsand	-1,8 bis -2,0
Beton, trocken mit überwiegend quarzitischen Zuschlägen	-1,4 bis -1,8

Tabelle 5.1: Thermische Dehnung von Eis und trockenem Zementstein, Mörtel bzw. Beton bei  $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Mittelwerte)

Das in einer Pore bereits vorhandene Eis zieht sich bei weiterer Abkühlung also mehr zusammen als der umgebende Zementstein. In den entstehenden Hohlraum kann Wasser aus anderen Poren hineindiffundieren (vgl. Abschn. 2.3.3 und 5.1.2.3).

Trockene und normalgelagerte Betone zeigen bei der Abkühlung keine Expansion (vgl. Bild 5.1). Ab welchem Feuchtigkeitsgehalt bzw. nach welchen Lagerungs- und Trocknungsbedingungen Expansionen bei der Abkühlung auftreten, darüber sollen die nächsten Bilder Auskunft geben.

Bild 5.5 zeigt das thermische Dehnverhalten von Betonprobekörpern, die nach dem Ausschalen 8 Tage unter Wasser und danach rd. 6 Monate

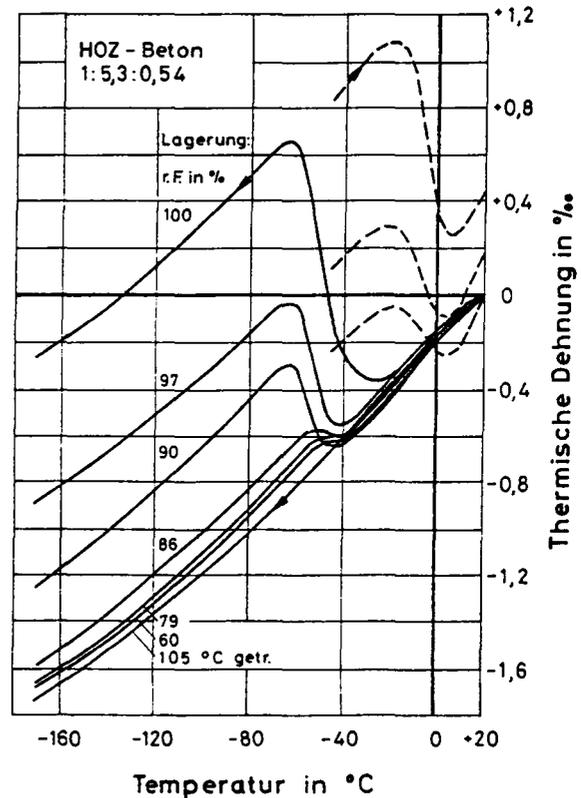
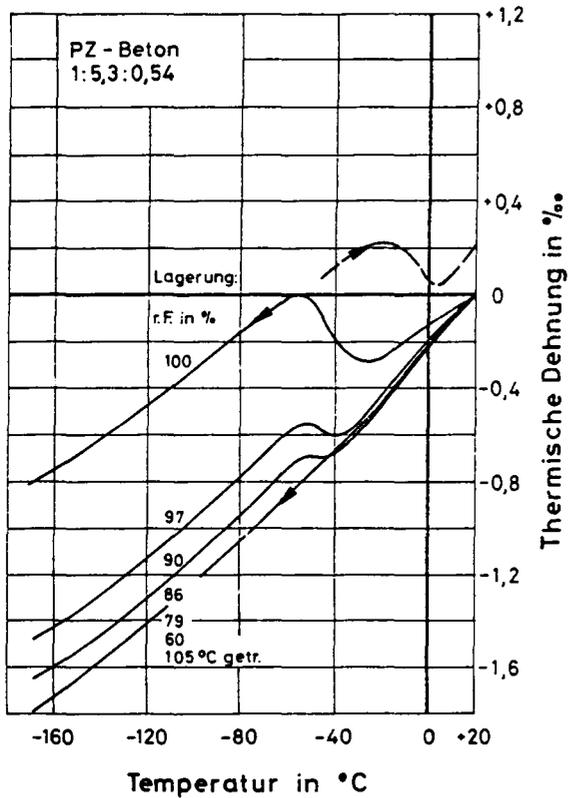


**Bild 5.4:** Thermische Dehnung von Eis bei Atmosphärendruck

Probekörpern an, die in einem Klima  $> 60\%$  rel. Feuchte gelagert hatten, wird aber auch erst ab  $86\%$  deutlich bemerkbar. Wurden die Probekörper dauernd wassergelagert, so beginnt die Ausdehnung schon bei  $-20\text{ °C}$ , bei trockenen Körpern erst ab  $-40\text{ °C}$ . Nur wenn eine deutliche Expansion im Temperaturbereich zwischen  $-20$  und  $-70\text{ °C}$  auftritt, wird auch eine positive, irreversible Restdehnung nach dem Temperaturzyklus gemessen.

Probekörper, die nach dem Ausschalen rd. 100 Tage in Folie versiegelt lagerten und somit keine Feuchtigkeit aufnehmen oder abgeben konnten, zeigten bei der Abkühlung nur eine sehr geringe Expansion (Bild 5.6). Wurden sie allerdings nach dem Ausschalen 7 Tage unter Wasser und danach in Folie versiegelt gelagert, zeigt sich

bei  $20\text{ °C}$  und der angegebenen relativen Luftfeuchtigkeit lagerten. Der Wasserzementwert und die Betonzusammensetzung blieben konstant. Die Erwärmungskurven wurden der Übersichtlichkeit wegen nur im Bereich von  $-40$  bis  $+20\text{ °C}$  gezeichnet und auch nur dann, wenn sie sich wesentlich von der Abkühlungskurve unterschieden. Sowohl beim PZ als auch beim HOZ-Beton ist eine deutliche Expansion der Probekörper bei der Abkühlung nur bei den Proben zu beobachten, die in einem Klima mit rel. Luftfeuchte  $> 86\%$  gelagert hatten. Der hier untersuchte HOZ-Beton zeigt eine deutlich größere positive Dehnung. Sie deutet sich bereits bei Pro-



**Bild 5.5:** Temperaturdehnverhalten von wassersatten Betonen mit unterschiedlichem  $w_o/z$ -Wert

eine deutliche Ausdehnung, da der Beton während der kurzen Wasserlagerung zusätzliche Feuchtigkeit aufgenommen hat (vgl. Abschn. 2.2.1).

Das thermische Dehnverhalten von Mörtel nach unterschiedlichen Lagerungs- und Trocknungsbedingungen zeigt Bild 5.7. Probekörper, die nach dem Ausschalen 100 Tage lang versiegelt, aber über eine offene Stirnfläche im Klima 20/65 austrocknen konnten, zeigten keine Expansion. Lagerten sie aber zuerst 7 Tage unter Wasser und dann 93 Tage unter gleichen Bedingungen, ist eine deutliche Expansion vorhanden. Die Feuchtigkeit, die während der kurzen Wasserlagerung aufgenommen wurde, konnte während der rd. 100tägigen Lagerung nicht vollständig über die Stirnfläche abgegeben werden. Noch ausgeprägter ist die Expansion, wenn die Wasserlagerungszeit 72 Tage und die Stirnflächentrocknung nur 28 Tage andauerte.

Eine Möglichkeit, das Verhalten von Beton in dickwandigen, einseitig trocknenden Bauteilen (Spannbeton LNG-Behältern) zu untersuchen, bietet die im folgenden beschriebene Methode:

Ein dickwandiges unten geschlossenes PVC-Rohr wird mit Beton gefüllt. Dann lagert die nicht ausgeschaltete Probe im Versuchsklima (z.B. 20/65); die Austrocknung kann also nur über eine Stirnfläche erfolgen. Nach der entsprechenden Lagerungszeit wird die Probe ausgeschalt und durch trockenes Ansägen und Brechen in Abschnitte unterteilt, an denen die thermische Dehnung gemessen wird. Bild 5.8 zeigt Ergebnisse für einen HOZ-Mörtel. Geringe positive Dehnungen bei Abkühlung treten nur bei jenen Probenabschnitten auf, die sich am geschlossenen Ende des Rohres befanden und somit die längsten Diffusionswege besaßen. Die Probenabschnitte 1 und 2 an der Trocknungsfläche zeigten keine Expansion.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurden die Probekörper bis zum Versuchsbeginn in einem definierten und gleichbleibenden Klima gelagert. Die sich dabei bildende Porenstruktur ist unmittelbar Funktion der Lagerungsbedingungen gewesen. In der Praxis werden die Bauteile wechselnden Lagerungsbedingungen ausgesetzt sein. Trocknung und Wiederbefeuchtung folgen aufeinander. Aufgrund erster Versuche ist zu vermuten, daß Probekörper, die einmal ge-

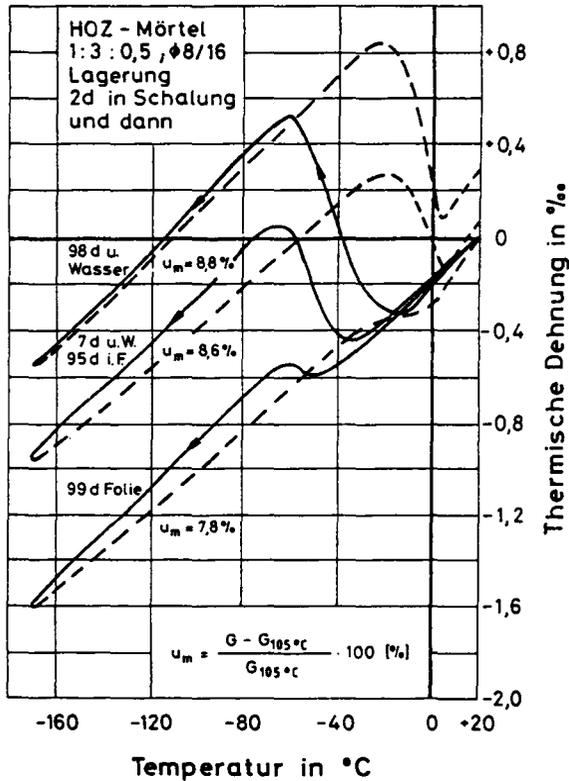


Bild 5.6: Thermische Dehnung unterschiedlich vorgelagerter Mörtel

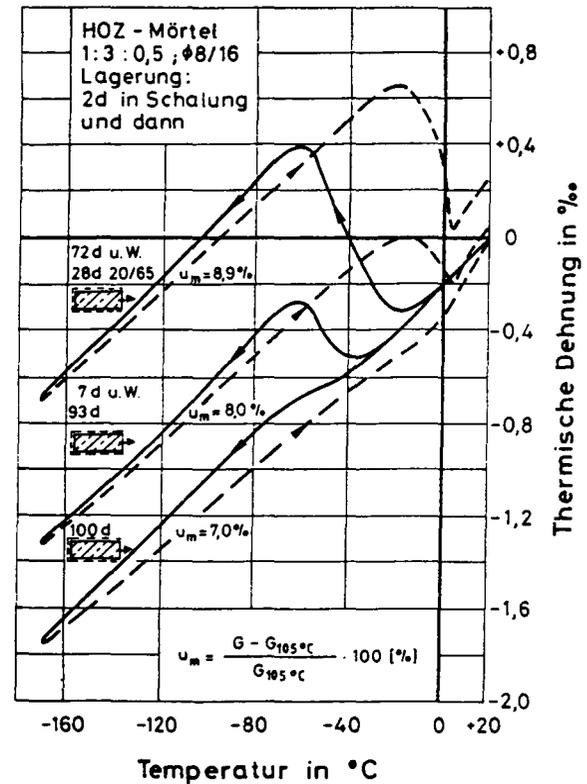


Bild 5.7: Thermische Dehnung von Mörtel nach unterschiedlichen Lagerungs- und Trocknungsbedingungen

trocknet und dann wiederbefeuchtet wurden, im Vergleich zu Körpern, die dauernd unter Wasser lagern, ein deutlich besseres Tief-temperaturverhalten zeigen (geringere Expansion).

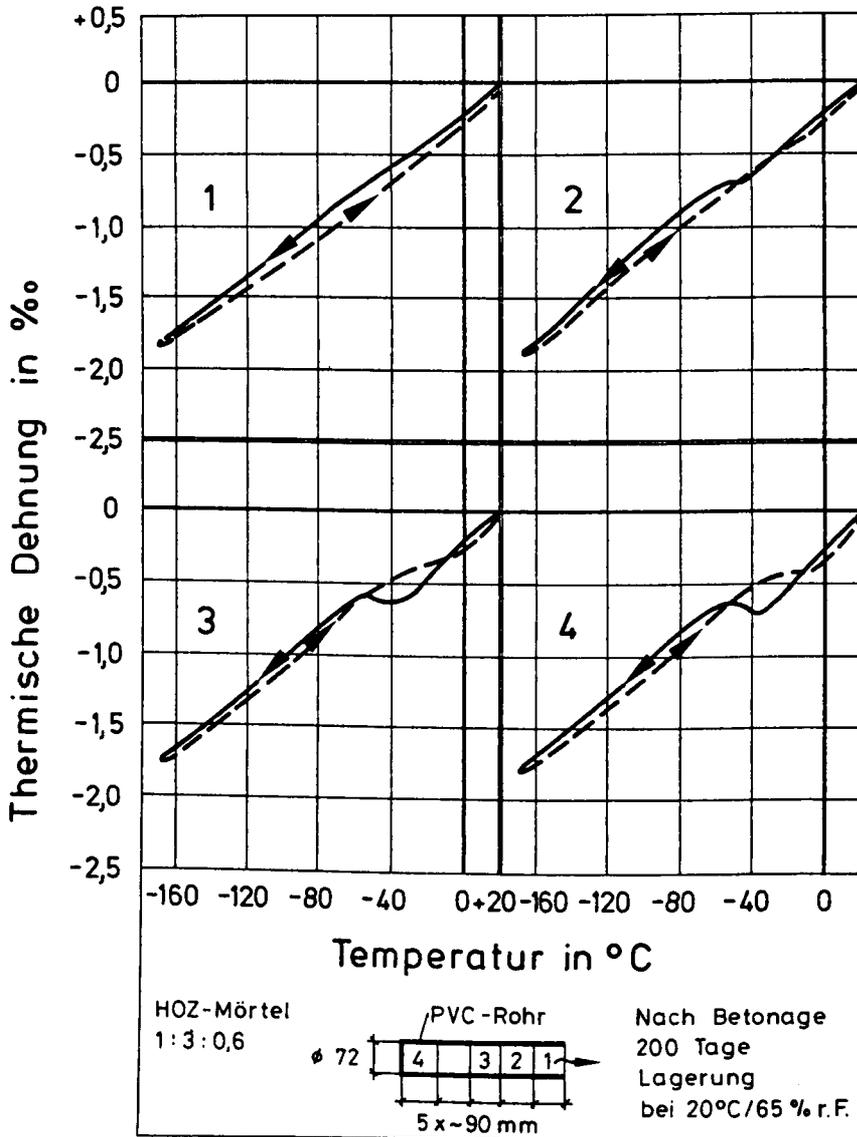


Bild 5.8: Thermische Dehnung von HOZ-Mörtel-Probekörpern nach Herstellung und Lagerung in einseitig offener Schalung

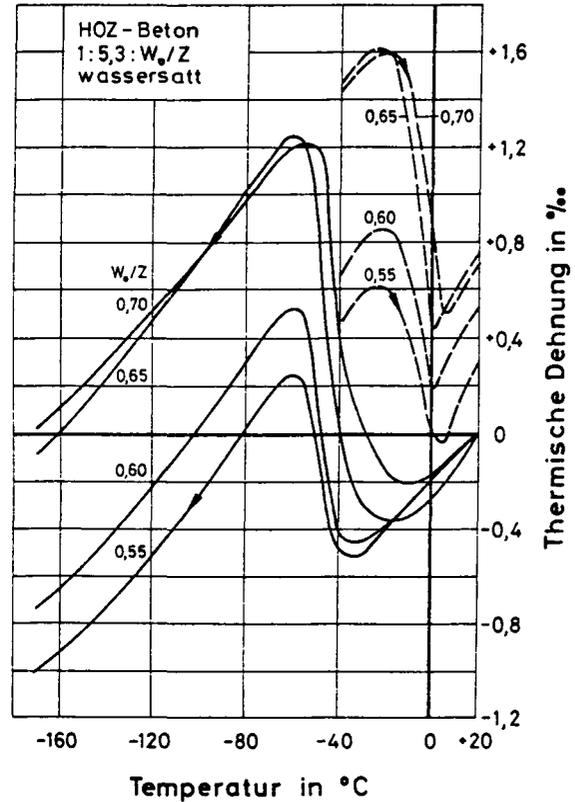
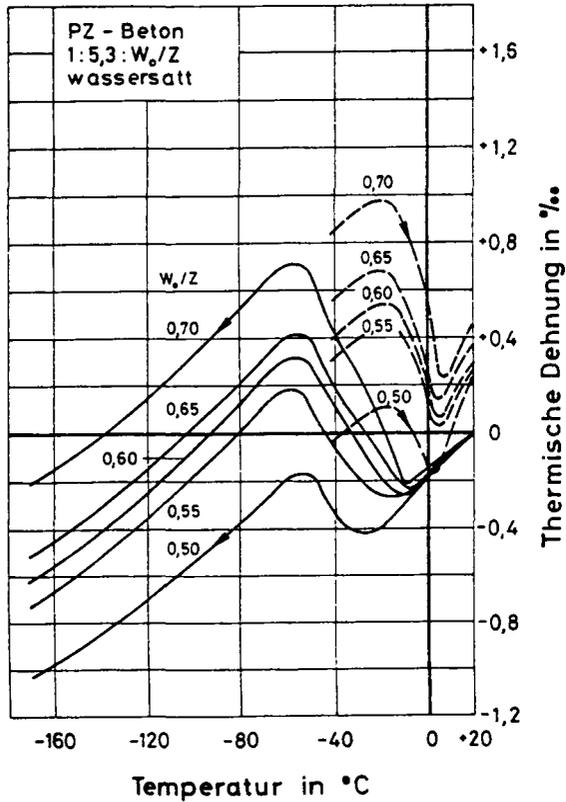
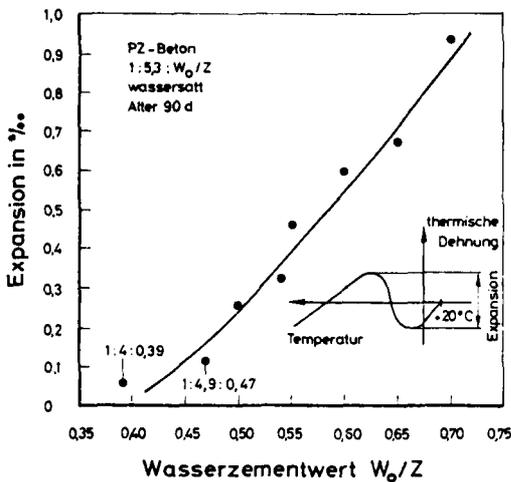


Bild 5.9: Thermische Dehnung unterschiedlich feuchter Betone

### 5.1.3.2 Einfluß des Wasserzementwerts

Den großen Einfluß des  $W_o/Z$ -Werts auf das thermische Dehnverhalten von wassersatten Betonen zeigt Bild 5.9. Mit steigendem  $W_o/Z$ -Wert nimmt auch die Expansion der Probekörper bei der Abkühlung zu. Bei den Betonen mit hohem  $W_o/Z$ -Wert beginnt die Expansion bereits bei  $-20^\circ\text{C}$ . Dieser Punkt verschiebt sich um so mehr zu tieferen Temperaturen, je niedriger der  $W_o/Z$ -Wert ist. In der größten Porenstruktur des Betons mit hohem  $W_o/Z$ -Wert setzen die Gefriervorgänge, die die Expansion bewirken, also schon bei höheren Temperaturen ein.

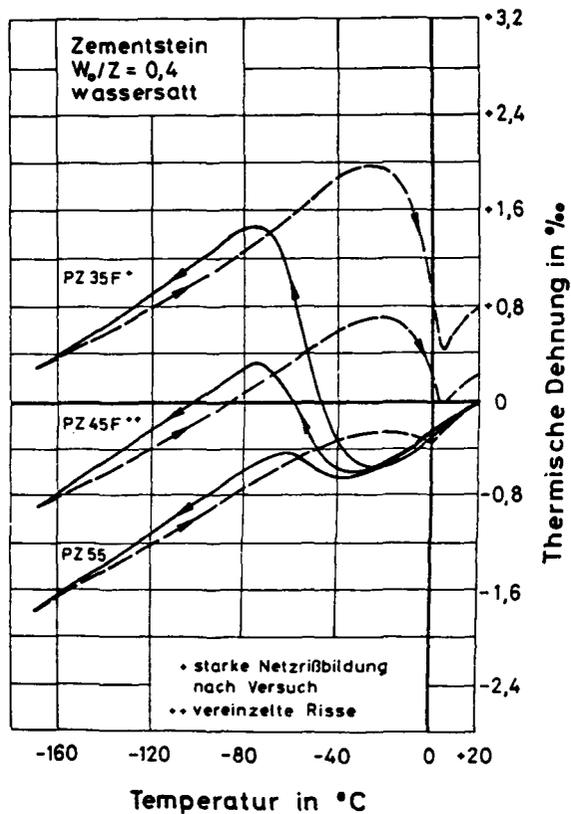
In Bild 5.10 ist die Expansion bei der Abkühlung wassersatter Betonprobekörper über dem  $W_o/Z$ -Wert aufgetragen. Es ergibt sich ein



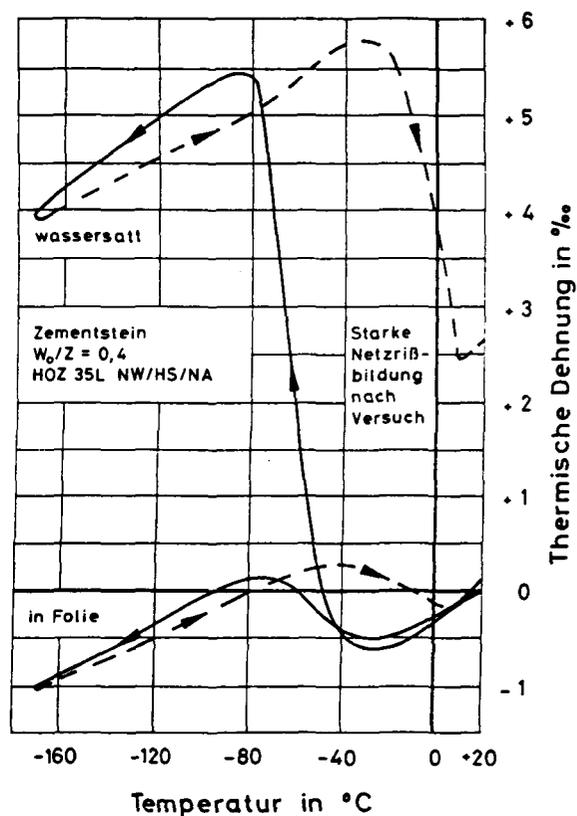
nahezu linearer Zusammenhang. Bei niedrigen aber durchaus baupraktischen  $W_o/Z$ -Werten zwischen 0,4 und 0,5 beträgt die Expansion trotz Wasserlagerung nur 0,1 bis 0,2 ‰. Die Betonwände eines LNG-Behälters können aber maximal den Ausgangswassergehalt  $W_o$  des Frischbetons besitzen. Eine Wassersättigung ist also nicht gegeben, so daß bei Abkühlung nicht mit nennenswerten Expansionen zu rechnen ist.

**Bild 5.10:** Abhängigkeit der gesamten Expansion bei Abkühlung vom Wasser/Zement-Wert

Neben dem Feuchtigkeitsgehalt haben aber auch Zementart, Zuschlagart und -menge einen Einfluß auf das thermische Dehnverhalten (s. folgende Abschn.).



**Bild 5.11:** Thermische Dehnung von unter Wasser gelagertem Zementstein aus unterschiedlichen Zementen



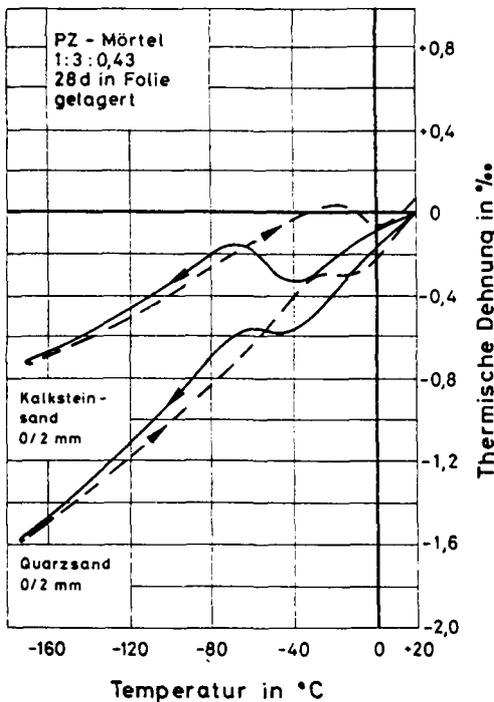
**Bild 5.12:** Thermische Dehnung von unter Wasser bzw. in Folie gelagertem Zementstein aus Hochofenzement

### 5.1.3.3 Einfluß der Zementart

Wassersatter Zementstein zeigt bei der Abkühlung eine stärkere Expansion als wassersatter Mörtel und Beton. Die größten Expansionen ergeben sich bei Zementen niedriger Festigkeitsklasse und bei Hochofenzement (Bild 5.11 und 5.12). Nach dem Tieftemperaturzyklus zeigte der Probekörper aus PZ 35 F eine starke Netzrißbildung. Einige Probekörper aus HOZ 35 L waren sogar völlig zerstört.

### 5.1.3.4 Einfluß der Art und Menge des natürlichen Zuschlags

Bild 5.13 zeigt das thermische Dehnverhalten von versiegelt gelagertem Mörtel mit Kalkstein- bzw. Quarzsand. Die Expansion bei der Abkühlung ist beim Kalksteinmörtel größer als beim Quarzsandmörtel.



Außerdem zeigt die Neigung der Dehnmeßkurve im Bereich von  $-80$  bis  $-170$  °C, daß die Temperaturdehnzahl des kalksteinmörtels deutlich geringer ist als die des Quarzsandmörtels. Das thermische Dehnverhalten von Kalksteinbeton unterscheidet sich also noch stärker vom Beton- oder Spannstahl als das von quarzitischem Beton, was zu hohem inneren Zwang und evtl. zu Verbundlockerungen führen kann. Der Einfluß der Zuschlagmenge läßt sich aus der Tatsache ableiten, daß trockener Zementstein bei der Abkühlung stärker kontrahiert als trockener Mörtel und dieser mehr als trockener Beton (vgl. Tab. 5.1). Mit steigendem Zuschlaggehalt ver-

Bild 5.13: Thermische Dehnung von in Folie gelagertem Mörtel mit Kalkstein bzw. Quarzsand-Zuschlag

ringert sich also die Temperaturdehnzahl der trockenen Baustoffe.

Bei der Abkühlung schrumpft der Zementstein aufgrund seiner geringen Temperaturdehnzahl praktisch auf die Zuschlagkörner auf. Bei großen Unterschieden in der Temperaturdehnzahl von Zuschlag und Zementstein und besonders bei wiederholten Temperaturwechseln können Risse senkrecht zur Oberfläche des Zuschlags im Zementstein entstehen (vgl. Abschn. 2.3.2 b).

#### 5.1.3.5 Betonzusatzmittel und Armierungsfasern

Beim Einsatz eines Betonverflüssigers (BV) kann bei gleich guter Verarbeitbarkeit des Frischbetons der  $W_o/Z$ -Wert erniedrigt werden. Ein niedriger  $W_o/Z$ -Wert wiederum verringert die Expansion von wassersattem Beton bei Abkühlung (vgl. Bild 5.9 und 5.10). Negative Einflüsse des Betonverflüssigers auf die Tieftemperatureigenschaften von Beton wurden nicht festgestellt.

Bei Verwendung eines Luftporenbildners (LP) werden durch Einführung kleiner gleichmäßig verteilter Luftporen die Kapillaren unterbrochen und so Ausdehnungsräume für das entstehende Eis geschaffen. Luftporenbildner haben sich besonders im Straßenbau bewährt. Das Tieftemperaturverhalten von Beton mit LP ist allerdings noch nicht hinreichend erforscht. Das gleiche gilt auch für alle anderen gebräuchlichen Betonzusatzmittel.

Durch die Zugabe von Stahlfasern kann bekanntlich das Festigkeits- und besonders das Verformungsverhalten von Beton verbessert werden. Erste Versuche haben gezeigt, daß beim Faserbeton im Vergleich zu Beton gleicher Zusammensetzung ohne Fasern bei der Abkühlung geringere Expansionen auftreten.

#### 5.1.4 Thermische Dehnungen bei Temperaturzyklen

Den Einfluß von zyklischen Tieftemperaturwechseln auf die thermische Dehnung von wassersattem Mörtel zeigt Bild 5.14. Jeder Temperaturzyklus vergrößert die bleibende Dehnung. Nach 9 Zyklen beträgt diese bei dem hier untersuchten Mörtel 2,7 ‰. In Bild 5.15 ist über der Anzahl der Zyklen der von der Temperaturachse

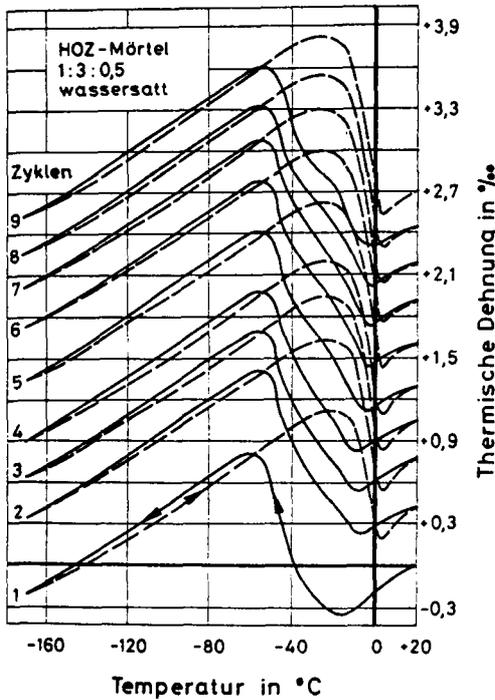
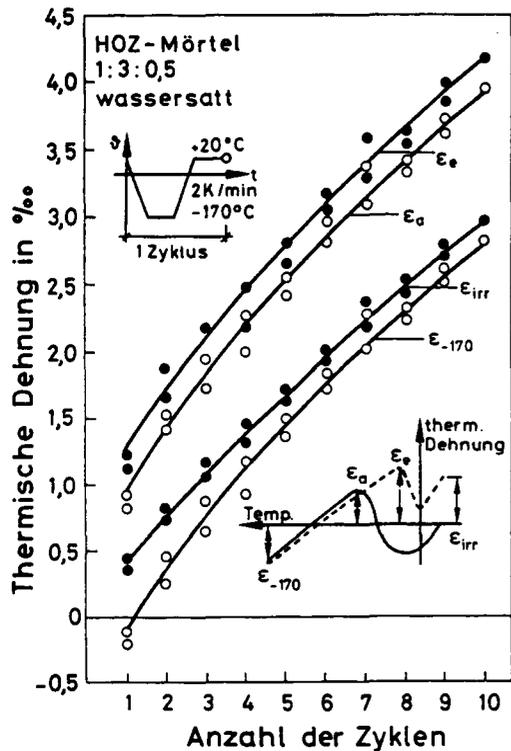


Bild 5.14: Thermische Dehnung von wassersatttem HOZ-Mörtel bei 9 Tief-temperatur-Zyklen

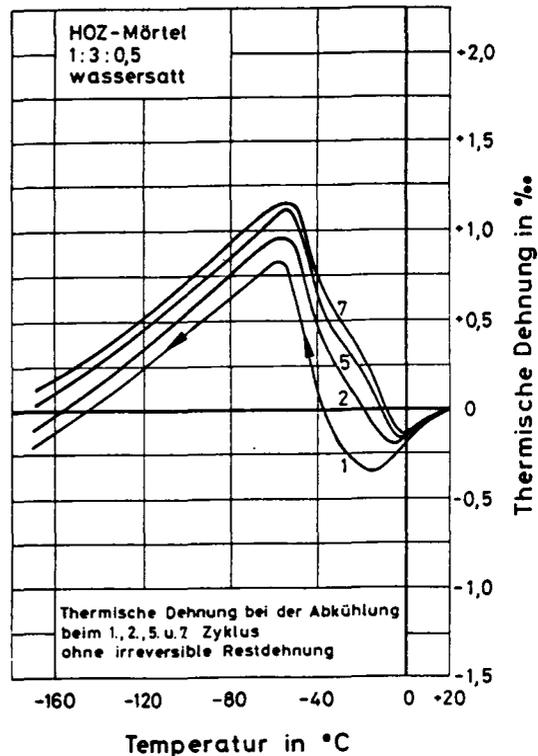
aus gemessene Dehnungswert des Abkühlmaximums, des Erwärmungmaximums, der Wert bei  $-170^{\circ}\text{C}$  und der Wert der irreversiblen Dehnung aufgetragen. Man erkennt mit steigender Zyklenanzahl eine stetige Zunahme dieser Werte.

In Bild 5.16 sind die Abkühlungskurven aus Bild 5.14 - ohne die bleibenden Dehnungen - bei  $+20^{\circ}\text{C}$  und  $0\text{ ‰}$  beginnend aufgetragen. Mit steigender Zyklenanzahl verändert sich neben dem Verlauf der Dehnungskurve während des Gefrierens des Porenwassers auch die Größe der Expansion. Die Tieftemperaturzyklen führen bei wassersattten Betonen zu einer Porenvergrößerung (siehe Abschn. 5.3). Diese innen

Strukturveränderungen und die daraus folgenden Umlagerungen des Porenwassers und Kapillardruckveränderungen dürften die Ursache für das oben geschilderte Verhalten sein; denn das in aufgeweiteten Poren gelagerte Wasser gefriert nun bei höheren Temperaturen als das Wasser in den vorher kleineren Poren (Rückverschiebung des Gefrierpunkts bzw. ein Rückgängigmachen der Gefrierpunktserniedrigung).



**Bild 5.15:** Charakteristische thermische Dehnungswerte in Abhängigkeit von der Anzahl der Tieftemperaturzyklen



**Bild 5.16:** Thermische Dehnung von unter Wasser gelagertem Mörtel bei der 1., 2., 5. und 7. Abkühlung (ohne irreversible Restdehnung)

### 5.1.5 Temperaturdehnzahl

Für ingenieurmäßige Berechnungen wird die Temperaturdehnzahl gewöhnlich als Sekantenmodul mit dem Ursprung bei +20 °C definiert:

$$\alpha_{\vartheta}(\vartheta) = \frac{\epsilon_{\vartheta}(\vartheta)}{\vartheta - 20^{\circ}\text{C}}$$

Bild 5.17 zeigt für Beton- und Spannstähle ein geringes allmähliches Abnehmen der Temperaturdehnzahl im Tieftemperaturbereich. Der Streubereich ist klein. Trockener Beton mit geringem  $W_o/Z$ -Wert zeigt qualitativ gleiches Verhalten aber mit geringeren Temperaturdehnzahlen, die in einem weiten Streubereich angesiedelt sind. Innerhalb dieses Bereichs besitzt Beton mit Quarzgestein die größten und Beton mit Kalkstein die kleinsten Werte. Dazwischen liegen die anderen Zuschlaggesteine wie Porphyry, Granit, Basalt usw.

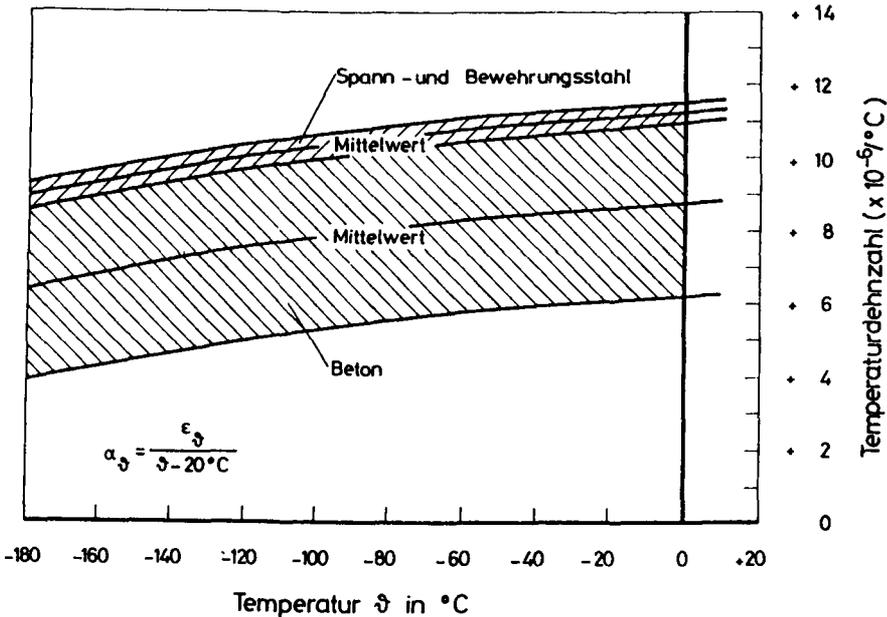


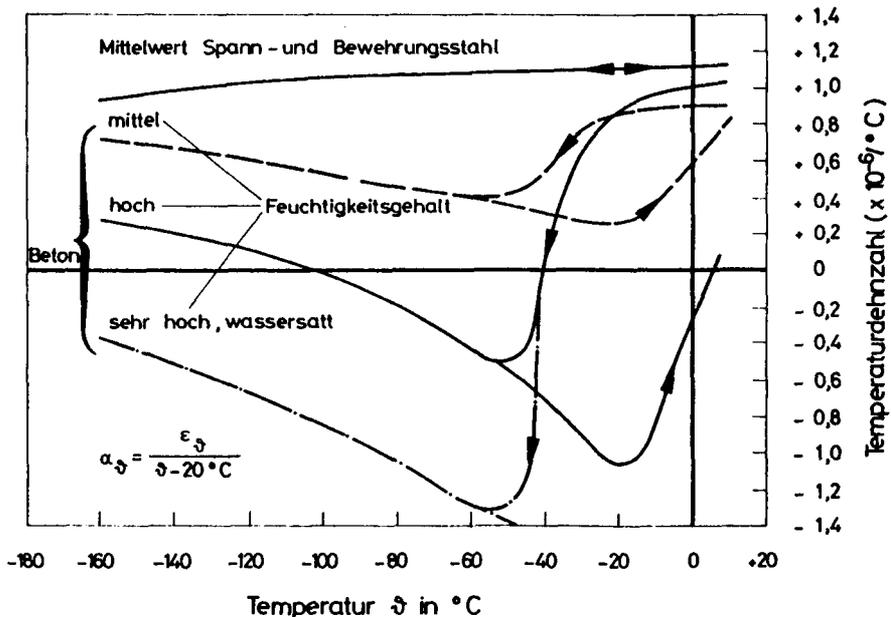
Bild 5.17: Temperaturdehnzahl von Stahl und trockenem bzw. normalgelagertem Beton

Außerdem ist natürlich auch der Feuchtigkeitsgehalt und der Zementgehalt von Einfluß. Grundsätzlich läßt sich sagen:

$\alpha_{\vartheta}$  wird mit zunehmendem Feuchtegehalt geringfügig kleiner  
(Lagerung bei r.F. < 85 %)

$\alpha_{\vartheta}$  wird mit zunehmendem Zementgehalt geringfügig größer

Die Temperaturdehnzahl von Beton, der in sehr feuchtem Klima (r.F. > 85 %) gelagert wurde, kann sich beträchtlich von Stahl unterscheiden. Bild 5.18 zeigt zum Vergleich (nach Bild 5.5 ermittelt) die  $\alpha_{\vartheta}$ -Werte von Stahl, feuchtem ( $\varphi \approx 85\%$ ), sehr feuchtem ( $\varphi \approx 95\%$ ) und wassersatttem Beton in Abhängigkeit von der Tieftemperatur (HOZ-Beton). Man erkennt, daß bei den sehr feuchten Betonen der  $\alpha_{\vartheta}$ -Wert sein Vorzeichen umkehrt, wenn der Beton infolge des Eisdruckes expandiert.

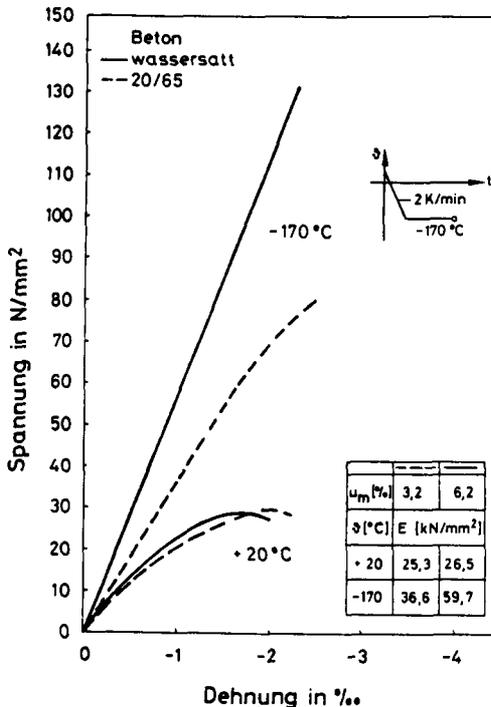


**Bild 5.18:** Temperaturdehnzahl von Stahl und feuchtem bzw. wassersatttem Beton

## 5.2 Festigkeit und Verformung bei Tieftemperatur

### 5.2.1 Zum grundsätzlichen Verhalten

Bild 5.19 zeigt das grundsätzliche Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Beton unter zentrischem Druck, der bis zur Prüfung unter Wasser bzw. im Normklima 20/65 gelagert worden war, jeweils bei Raumtemperatur und bei  $-170^{\circ}\text{C}$ . Sowohl die Druckfestigkeit als auch der E-Modul steigen mit sinkender Prüftemperatur an. Dieser Anstieg ist umso ausgeprägter, je höher der Feuchtigkeitsgehalt ist. Wassersatter Beton zeigt bei  $-170^{\circ}\text{C}$  ein ausgeprägtes linear-elastisches und sprödes Verhalten. Der im Normklima 20/65 gela-



gerte Beton zeigt im letzten Beanspruchungsdrittel ein leichtes Abkrümmen von der Hookeschen Geraden. Die Bruchdehnungen bei  $-170^{\circ}\text{C}$  sind etwa gleich groß wie bei Raumtemperatur, was bedeutet, daß sich das Arbeitsvermögen - wohl nur elastischer Natur - gegenüber Raumtemperatur stark vergrößert hat. Der Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf das Festigkeits- und Verformungsverhalten bei Tieftemperatur ist von untergeordneter Bedeutung. Bei schockartiger Abkühlung ergab sich in der Regel eine geringfügig niedrigere Druckfestigkeit als nach Abkühlung mit 2 K/min. In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Einflüsse auf das Festigkeits- und Verformungsverhalten bei Tief-

**Bild 5.19:** Spannungs-Dehnungs-Linien von Beton bei  $+20^{\circ}\text{C}$  und  $-170^{\circ}\text{C}$  bei unterschiedlichem Feuchtigkeitsgehalt

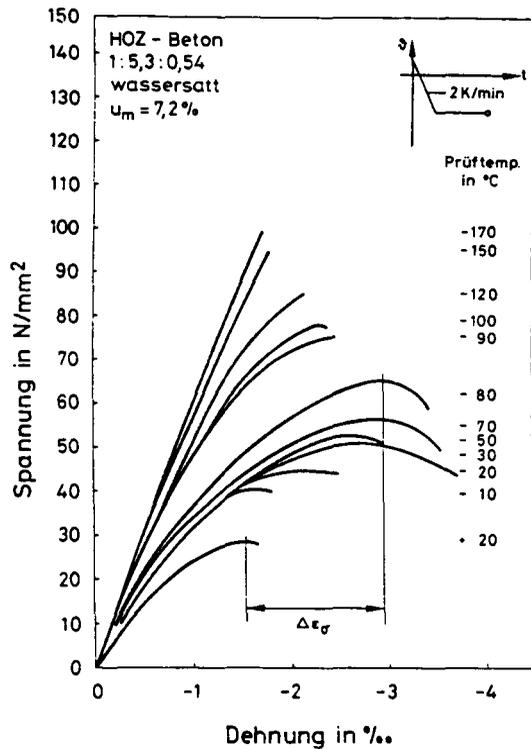
temperatur erläutert. Ferner werden in Abschnitt 5.2.2 die Gefriervorgänge in wassersattem porösen Zementstein und die hieraus resultierenden Veränderungen der mechanischen Eigenschaften an Hand eines einfachen Modells erklärt.

### 5.2.2 Einfluß der Tieftemperatur

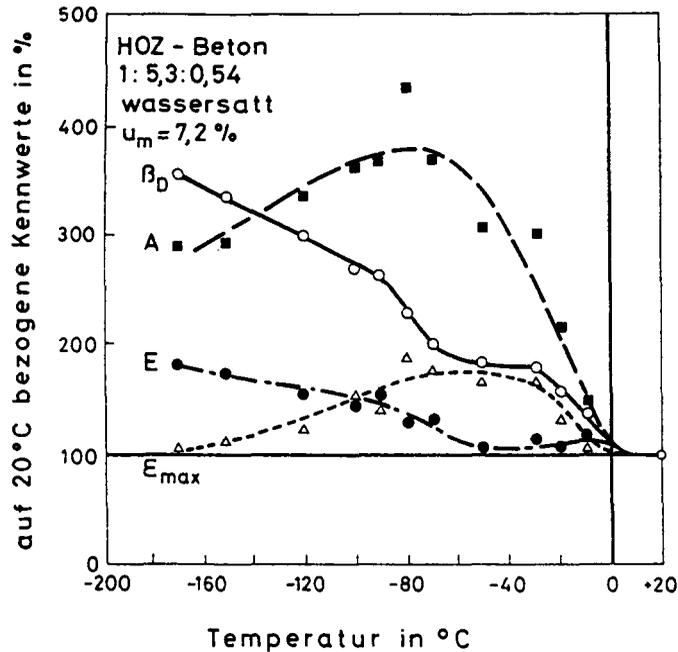
Bild 5.20 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Linien wassersatten Betons bei unterschiedlichen Tieftemperaturen. In Bild 5.21 sind die aus Bild 5.20 ermittelten Betonkennwerte (bezogen auf 20 °C) in Abhängigkeit von der Tieftemperatur aufgetragen. Es ist bemerkenswert, daß Druckfestigkeit und E-Modul mit abnehmender Temperatur weder linear noch kontinuierlich ansteigen. Im Temperaturbereich zwischen rd. -30 und -60 °C ist eine nur geringfügige Zunahme zu verzeichnen. Im Bereich zwischen -60 und -90 °C hingegen findet ein ausgeprägter Anstieg statt, dem dann eine nahezu geradlinige Zunahme bis -170 °C folgt. Ebenso verblüfft zunächst, daß die Dehnung unter der Höchstspannung mit sinkender Temperatur zunächst ansteigt, dann im Temperaturbereich zwischen rd. -30 und -80 °C ein Maximum aufweist und schließlich nahezu geradlinig mit fallender Temperatur auf einen Wert abfällt, der der Bruchdehnung bei Raumtemperatur entspricht.

Die Formänderungsarbeit  $A$  - Fläche unter der  $\sigma$ - $\epsilon$ -Linie bis zur Zylinderdruckfestigkeit - weist ein Maximum bei rd. -70 °C auf. Sie ist aber auch noch bei -170 °C rd. dreimal so groß wie bei Raumtemperatur.

Im folgenden soll nun versucht werden, mit Hilfe eines einfachen Porenmodells die Gefriervorgänge in wassersattem Zementstein und deren Auswirkungen auf die thermische Dehnung sowie das Festigkeits- und Verformungsverhalten bei Tieftemperatur zu erklären. Hierzu wurden in Bild 5.22 sowohl die thermischen Dehnungen von wassersattem und trockenem Beton als auch die Druckfestigkeit und die Bruchdehnung über der Tieftemperatur aufgetragen. Anhand dieser Kurvenverläufe werden nun fünf Temperaturbereiche bei der Abkühlung und vier bei der Erwärmung unterschieden, innerhalb derer das Verhalten des Betons durch die Gefriervorgänge bzw. durch die Poreneisbildung unterschiedlich verändert wird. Es muß aber be-

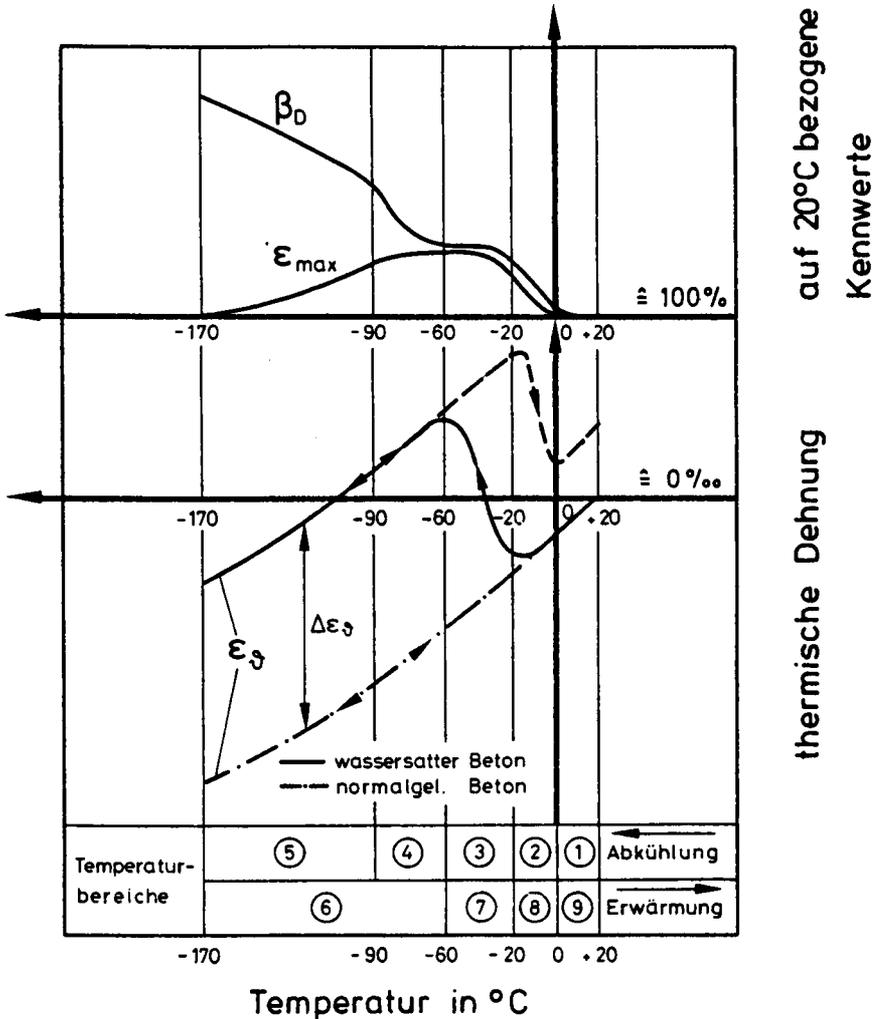


**Bild 5.20:** Spannungs-Dehnungs-Linien wassersatten Betons bei +20 °C und verschiedenen Tieftemperaturen



**Bild 5.21:** Betonkennwerte (bezogen auf 20 °C) in Abhängigkeit von der Tieftemperatur

tont werden, daß die einzelnen Gefriervorgänge sich nicht nur innerhalb eines Temperaturbereichs abspielen und nacheinander ablaufen, sondern sich durchaus überlappen können.



**Bild 5.22:** Druckfestigkeit und Bruchdehnung bezogen auf die Werte bei +20 °C sowie thermische Dehnung in Abhängigkeit von der Tieftemperatur (schematisch)

Das gewählte Porenmodell besteht aus zwei größeren Kugelporen mit einer dazwischenliegenden kleineren Kugelpore. Diese drei Poren sind durch sehr kleine Poren miteinander verbunden (s. Bild 5.23). Das Modell stellt wohlgermerkt nur eine qualitative Vorstellung der sehr komplexen Porenradienverteilung in einer Zementstein-

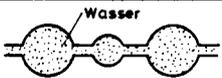
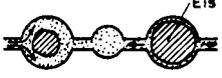
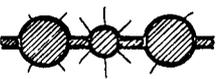
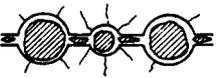
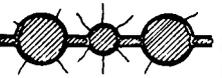
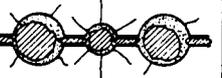
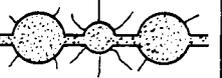
Temperaturbereich [°C]	Vorgänge, Zustand	Symbol	Auswirkung
Abkühlung	① +20 0 • alle Poren wassergefüllt		$\epsilon_3$ - Kontraktion $\beta_D$ - — $\epsilon_a$ - —
	② 0 -20 • Eis in größeren Poren • Eis verdrängt Wasser • Eis zieht sich stärker zus. als Matrix • Wasser wandert zum Eis		$\epsilon_3$ - Kontraktion $\beta_D$ - starker Anstieg $\epsilon_a$ - starker Anstieg
	③ -20 -60 • Eis in kleineren Poren • Ausdehnung behindert • Spannungen, Risse		$\epsilon_3$ - Expansion $\beta_D$ - geringer Anstieg als ② wegen Rissen und Zugspannungen $\epsilon_a$ - Maximum
	④ -60 -90 • Eis zieht sich stärker zus. als Matrix • Entspannung • Eis in sehr kleinen Poren und Rissen • Matrix schrumpft auf Zuschl.		$\epsilon_3$ - Kontraktion $\beta_D$ - starker Anstieg (keine Zugspannung) $\epsilon_a$ - langsam zurück
	⑤ -90 -170 • Eis zieht sich stärker zus. als Matrix, löst sich von Porenwand ab • Matrix schrumpft auf Zuschlag		$\epsilon_3$ - Kontraktion $\beta_D$ - geringerer Anstieg als ④ $\epsilon_a$ - Abfall
Erwärmung	⑥ -170 -60 • Matrix dehnt sich aus • Eis dehnt sich stärker als Matrix aus • Eis füllt Poren		$\epsilon_3$ - Expansion
	⑦ -60 -20 • Eis dehnt sich stärker als Matrix aus • wegen Wasserwanderung in ② Expansion jetzt größer als in ③		$\epsilon_3$ - Expansion
	⑧ -20 0 • Eis schmilzt • Druckabbau		$\epsilon_3$ - Kontraktion
	⑨ 0 +20 • Eis geschmolzen • Matrix dehnt sich aus		$\epsilon_3$ - Expansion

Bild 5.23: Gefriervorgänge in wassergesättigtem Beton (modellhafte Vorstellung)

matrix dar. Es wird bewußt auf die übliche Unterteilung in Gel- oder Kapillarporen bzw. Mikro-, Meso- und Makroporen verzichtet, da auch dieser Unterscheidung eine gewisse Willkür anhaftet. Durch die hier dargestellten Unterschiede in den Porengrößen kann der über einen weiten Temperaturbereich stattfindende Phasenübergang Wasser - Eis und umgekehrt sowie die daraus resultierenden inneren Kräfte und Verformungen als Folge von Wechselwirkungskräften dargestellt werden. Die angestellten Überlegungen sollen lediglich Phänomene erklären helfen, die bei wassersattem Beton während bzw. nach der Abkühlung festgestellt werden. Modellvorstellungen, die von Powers, Litvan, Setzer u.a. entwickelt wurden (s. Abschn. 2.3.3), bleiben hiervon natürlich unberührt. Im folgenden Text werden die Gefriervorgänge und ihre Auswirkungen auf den Beton in den einzelnen Temperaturbereichen ausführlich erläutert, Bild 5.23 enthält eine stichwortartige Zusammenfassung.

#### Temperaturbereich 1

Alle Poren sind wassergefüllt. Da in diesem Bereich noch kein Phasenübergang stattfindet, zieht sich die Betonprobe bei Abkühlung zusammen.

#### Temperaturbereich 2

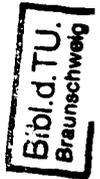
Bei weiterer Abkühlung entsteht zunächst Eis in größeren Poren und verdrängt Wasser in Luftporen bzw. in nur teilweise gefüllte Poren. Hat das Eis die größeren Poren schließlich ganz ausgefüllt, dann zieht es sich bei weiterer Abkühlung stärker zusammen als die Matrix ( $\alpha_{\text{Eis}} > \alpha_{\text{Matrix}}$ ). Hierdurch entsteht ein Spalt zwischen Eis und Porenwand, in den Wasser aus anderen Poren hineindiffundieren kann, da der Dampfdruck über Wasser etwas größer ist als über Eis derselben Temperatur. Weil das Eis noch keinen oder nur geringen Druck auf die Porenwandungen ausübt, findet in diesem Temperaturbereich vorwiegend Kontraktion statt. Druckfestigkeit und Bruchdehnung steigen stark an, da das Eis gerade die größeren Poren ausfüllt, die bei Normaltemperatur festigkeitsmindernd wirken, indem von ihnen Risse ausgehen. Das Eis ist sowohl in der Lage, Kräfte zu übertragen als auch die Rißausbreitung zu verhindern.

### Temperaturbereich 3

Das Eis füllt die größeren Poren vollständig aus. Wenn nun bei weiterer Abkühlung Eis in den dazwischenliegenden kleineren Poren entsteht, so ist ein Verdrängen von Wasser unterbunden. Bei der Volumenvergrößerung entstehen große Spannungen und Risse. Der Körper wird stark gedehnt. Die Druckfestigkeit steigt wegen der Querspannung infolge Eisdruck und der entstandenen Risse nicht oder nur geringfügig an. Die Versuche haben gezeigt, daß die thermische Dehnung des Körpers infolge Eisdruck  $\Delta \epsilon_{\beta}$  (Differenz zwischen wassersattem und trockenem Körper, s. Bild 5.22) dem Zuwachs an Bruchdehnung  $\Delta \epsilon_{\sigma}$  (Bild 5.20) entspricht. Die Bruchdehnung erreicht in diesem Temperaturbereich ihren Maximalwert.

### Temperaturbereich 4

Bei weiterer Abkühlung zieht sich das Eis stärker zusammen als die Matrix ( $\alpha_{\beta \text{ Eis}} > \alpha_{\beta \text{ Matrix}}$ ). Infolge des Abbaus der inneren Drücke gehen also die Spannungen im Betongefüge vollständig zurück. Das Eis füllt die Poren noch ganz aus, kann volle Kraft übernehmen ohne aber selbst Kräfte auszuwirken. Aus diesem Grund steigt die Druckfestigkeit im Temperaturbereich 4 wieder stark an. Hinzu kommt noch, daß bei weiterer Abkühlung jetzt auch Eis in den sehr kleinen Poren entsteht. Ausdehnungsraum für dieses Eis ist in den vorher entstandenen Rissen vorhanden, die so ausgefüllt (Rißverwähnung) werden. Da die Temperaturdehnzahl des Zuschlags kleiner ist als die der Matrix, schrumpft diese mit sinkender Temperatur auf die Zuschlagkörner auf. Die Kontaktzone zwischen Zuschlag und Matrix, die bei Normaltemperatur Ausgang von Rissen ist, wird praktisch vorgespannt. Auch dieses ist ein Grund für den erneuten starken Anstieg der Druckfestigkeit. Für die thermische Dehnung ist nur noch das Feststoffgerüst maßgebend, da das Eis keinen Druck mehr auf die Porenwände ausübt und sich sogar stärker zusammenzieht als die Matrix. Der Verlauf der thermischen Dehnung entspricht jetzt also in der Steigung dem von trockenem Beton.



#### Temperaturbereich 5

Das Eis zieht sich weiterhin stärker zusammen als die Matrix und löst sich evtl. sogar von der Porenwand ab. Der Druckfestigkeitsanstieg ist aus diesem Grunde geringer als im Bereich 4. Ein teilweise nur sehr geringer Festigkeitsanstieg (vgl. Bild 5.26) ist aber trotz des Lösens des Eises zu verzeichnen, da die Matrix weiterhin auf die Zuschlagkörner aufschumpft. Hier wirken also zwei gegenläufige Effekte. In den Bruchflächen werden zunehmend Risse durch Zuschlagkörner festgestellt, was auf den verbesserten Verbund Matrix/Zuschlagkorn schließen läßt. Da das Eis die Poren mit sinkender Temperatur nun immer weniger ausfüllt, geht auch die Bruchdehnung zurück. Der nun sehr kalte und hochfeste Beton verhält sich linear elastisch und spröde.

#### Temperaturbereich 6

Bei der Wiedererwärmung dehnt sich zunächst der Festkörper entsprechend trockenem Beton. Da sich das Eis stärker als die Matrix dehnt, füllt es die Poren und entstandenen Risse wieder aus.

#### Temperaturbereich 7

Im Temperaturbereich 2 war in den entstehenden Spalt zwischen Eis und Porenwand zusätzliches Wasser hineindiffundiert und dort später gefroren. Die Probe wird aus diesem Grunde vermutlich bei der Wiedererwärmung mehr gedehnt als bei der Abkühlung.

#### Temperaturbereich 8

Das Eis schmilzt, der Druck wird abgebaut, es findet Kontraktion statt.

#### Temperaturbereich 9

Das Eis ist geschmolzen, der Körper dehnt sich bei weiterer Erwärmung entsprechend trockenem Beton.

5.2.3 Einfluß des Feuchtigkeitsgehalts

Der Einfluß unterschiedlicher Betonfeuchte ist in Bild 5.24 dargestellt. Die Probekörper waren bis zur Prüfung bei unterschiedlichen Feuchten gelagert worden. Wassersatter Beton zeigt bereits bei Temperaturen von -10 bis -30 °C einen deutlichen Festigkeitsanstieg, da sich die groben Poren  $d > 1000 \text{ \AA}$  mit Eis gefüllt haben. Bei tieferen Temperaturen unterscheiden sich dann wassergesättigte Probekörper hinsichtlich der Tieftemperaturdruckfestigkeit nicht von sehr feucht gelagerten Körpern. Mit abnehmendem Feuchtigkeitsgehalt der Probekörper fällt auch der Festigkeitsanstieg erwartungsgemäß geringer aus. Aber auch bei +105 °C getrockneter Beton zeigt noch einen Festigkeitsanstieg, der bei -170 °C bis zu 40 % gegenüber der Raumtemperaturfestigkeit beträgt. Dieser Anstieg ist vermutlich auf das Aufschrumpfen der Matrix auf die Zuschlagkörner zurückzuführen (vgl. Temperaturbereich 4).

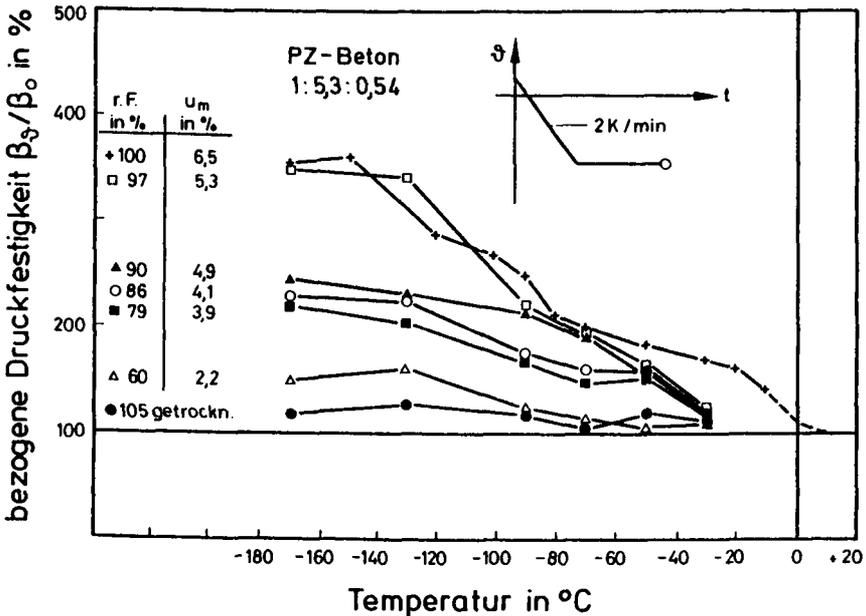


Bild 5.24: Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes auf die Tieftemperaturdruckfestigkeit

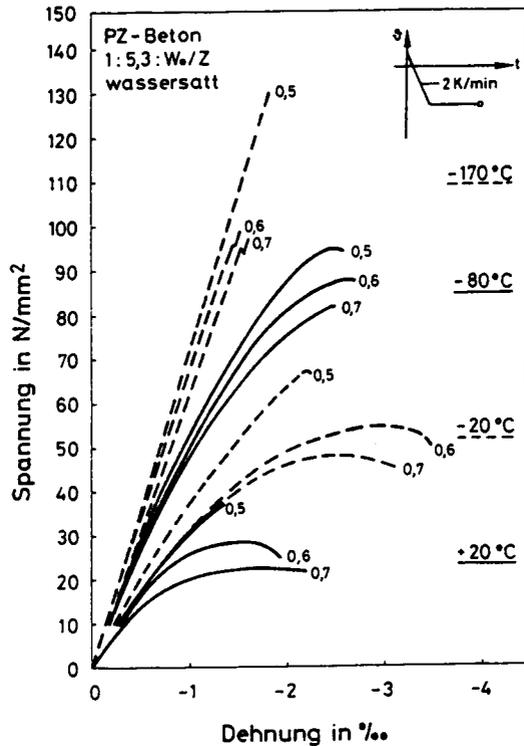


Bild 5.25: Spannungs-Dehnungs-Linien von Beton mit unterschiedlichem  $W_0/Z$ -Wert abhängig von der Temperatur

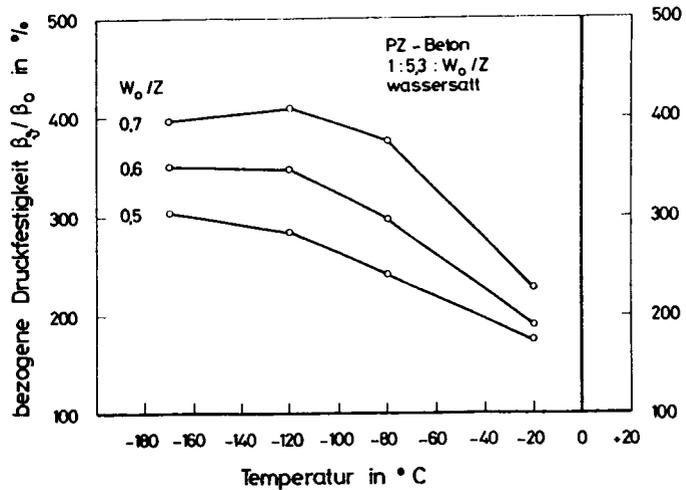


Bild 5.26: Auf 20 °C bezogene Druckfestigkeit bei verschiedenen Tieftemperaturen

5.2.4 Einfluß des Wasserzementwerts

In Bild 5.25 sind die Spannungs-Dehnungs-Linien von wassersatttem PZ-Beton mit unterschiedlichen  $W_o/Z$ -Wert bei verschiedenen Tief-temperaturen dargestellt. Man erkennt, daß die Dehnung, die unter Maximallast bei +20 °C erreicht wird, unabhängig vom  $W_o/Z$ -Wert auch bei tiefen Temperaturen erreicht wird. Im Temperaturbereich zwischen -20 und -80 °C wird diese Dehnung sogar noch überschritten (vgl. Abschn. 5.2.2). Hohe  $W_o/Z$ -Werte führen zu keiner Reduktion der Bruchdehnungen. Die Druckfestigkeit bei Tieftemperatur bezogen auf +20 °C ist in Bild 5.26 dargestellt. Der in Bild 5.22 beschriebene nicht kontinuierliche Anstieg ist nicht zu erkennen, da hier nur wenige Temperaturstufen untersucht wurden. Man erkennt, daß der Festigkeitsgewinn gegenüber Raumtemperatur umso höher ausfällt, je größer der  $W_o/Z$ -Wert ist. Außerdem fällt der Festigkeitsanstieg zwischen -100 und -170 °C besonders bei Betonen mit hohem  $W_o/Z$ -Wert deutlich geringer aus. Es muß aber auch betont werden, daß die Meßwerte mit fallender Temperatur und größeren  $W_o/Z$ -Werten stärker streuen.

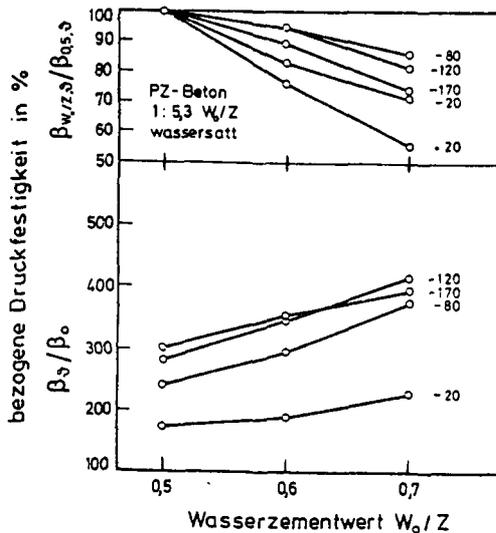


Bild 5.27 zeigt oben die Festigkeiten des Betons mit  $W_o/Z = 0,6$  und  $0,7$  bezogen auf die Festigkeit des Betons mit  $W_o/Z = 0,5$  und zwar sowohl bei +20 °C als auch bei tiefen Temperaturen. Der Verlust an Druckfestigkeit infolge eines hohen  $W_o/Z$ -Wertes fällt bei tiefen Temperaturen deutlich kleiner als bei Raumtemperatur aus.

Bild 5.27 zeigt unten die Druckfestigkeit bei Tieftemperatur bezogen auf die Raumtemperaturfestigkeit in Abhängigkeit vom Wasser-

Bild 5.27: Auf  $W_o/Z = 0,5$  bezogene Druckfestigkeit (oben) bzw. auf 20 °C bezogene Druckfestigkeit (unten) bei verschiedenen Temperaturen

zementwert. Bei höheren  $W_o/Z$ -Werten ergeben sich wie erwähnt auch größere prozentuale Festigkeitsanstiege infolge Tieftemperatur.

Die Spaltzugfestigkeit verhält sich qualitativ wie die Druckfestigkeit, allerdings sind die prozentualen Festigkeitsanstiege nicht so hoch und die Streuungen der Einzelmeßwerte erheblich größer.

### 5.2.5 Einfluß von Betonzusatzmitteln und Armierungsfasern

Systematische Untersuchungen, die den Einfluß von Betonzusatzmitteln betreffen, sind nicht bekannt. Eine Verschlechterung des Festigkeits- und Verformungsverhaltens bei Tieftemperatur dürfte aber nicht zu erwarten sein.

Bild 5.28 zeigt das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von wassersatttem Beton mit und ohne Stahlfasern bei verschiedenen Tieftemperaturen. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei den Tieftemperaturen wird durch die Zugabe der Stahlfasern der E-Modul des Betons nicht verändert. Unabhängig von der Prüftemperatur bewirken die Stahlfasern eine Erhöhung der Druckfestigkeit um 15 bis 20 % und eine Zunahme der Dehnfähigkeit. Die Zunahme der Druckfestigkeit infolge Tieftemperatur beim Faserbeton entspricht der des Ausgangsbetons ohne Fasern.

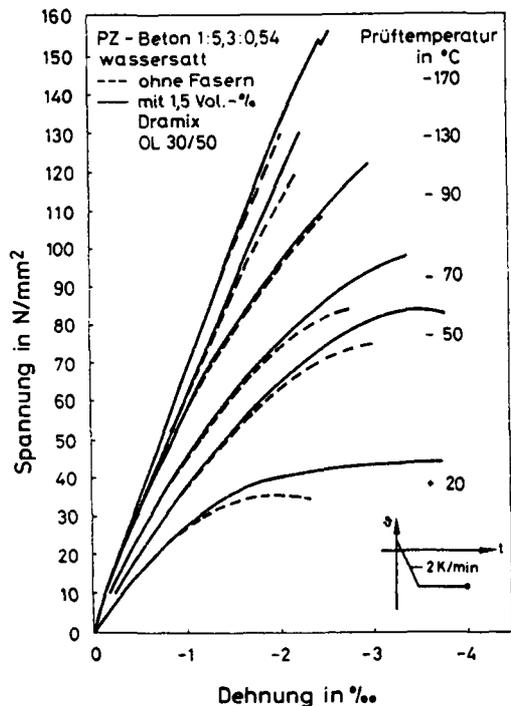


Bild 5.28: Spannungs-Dehnungs-Linien von Beton mit und ohne Stahlfasern bei verschiedenen Tieftemperaturen

### 5.2.6 Spannungsabhängige Längs-, Quer- und Volumendehnung

Eine mittelbare Information über die bei Druckbeanspruchung ablaufenden inneren Mikrorißprozesse erhält man durch Messung der Quer- und Volumendehnungen. Bild 5.29 zeigt für +20 und -170 °C die  $\sigma$ - $\epsilon$ -Linien für wassersatten Beton. Bezieht man die Druckspannungen auf die jeweilige Zylinderdruckfestigkeit, so erhält man Bild 5.30. Hieraus kann man den in Bild 5.31 gezeigten Verlauf der Volumendehnung ableiten. Im Gegensatz zum Verhalten bei Raumtemperatur tritt bei Annäherung an die Festigkeit keine Gefügefäufweitung, angezeigt durch positive Volumendehnungen, auf.

Die Abhängigkeit der Querdehnrzahl  $\mu$  vom Beanspruchungsgrad und von der Temperatur zeigt Bild 5.32. Bis zum Beanspruchungsgrad von rd. 0,70 wird  $\mu$  nur von der Temperatur beeinflusst, wobei eine rd. 50 %-ige Zunahme gegenüber Raumtemperatur zu beobachten ist. Die Zunahme von  $\mu$  bei RT und hohen Beanspruchungen signalisiert die Gefügefäufweitung. Demgegenüber nimmt  $\mu$  bei -170 °C nur wenig bei Annäherung ans Versagen zu.

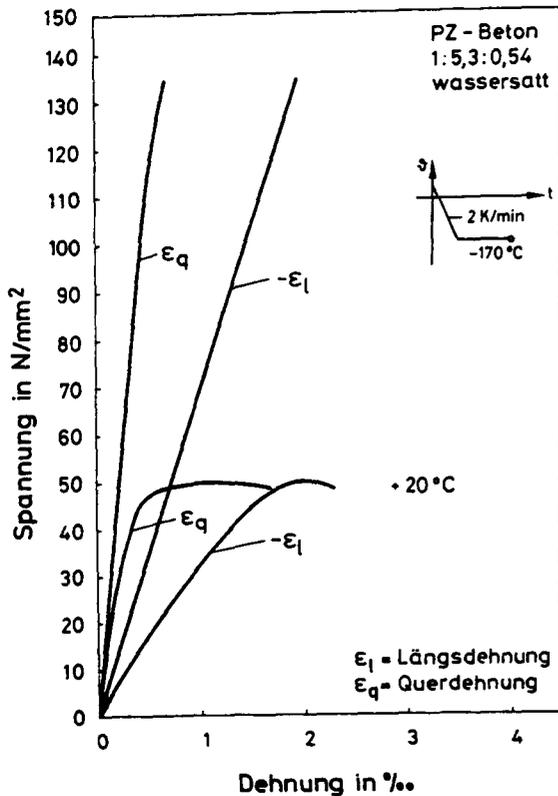


Bild 5.29: Spannungs-Dehnungs-Linien (Längs- und Querdehnung) von wassersattem Beton bei  $+20^\circ\text{C}$  und  $-170^\circ\text{C}$

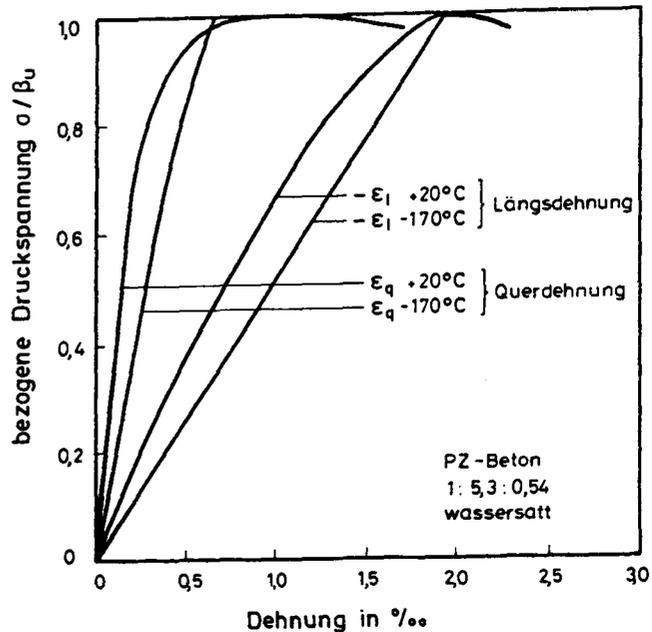


Bild 5.30: Bezogene Spannungs-Dehnungs-Linien

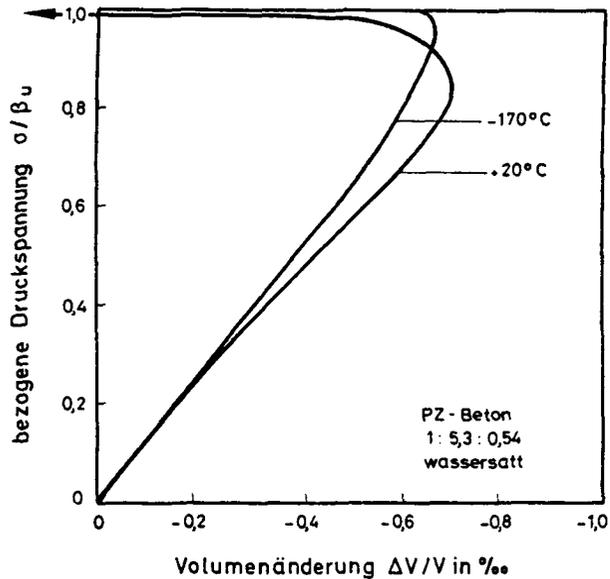


Bild 5.31: Volumendehnung

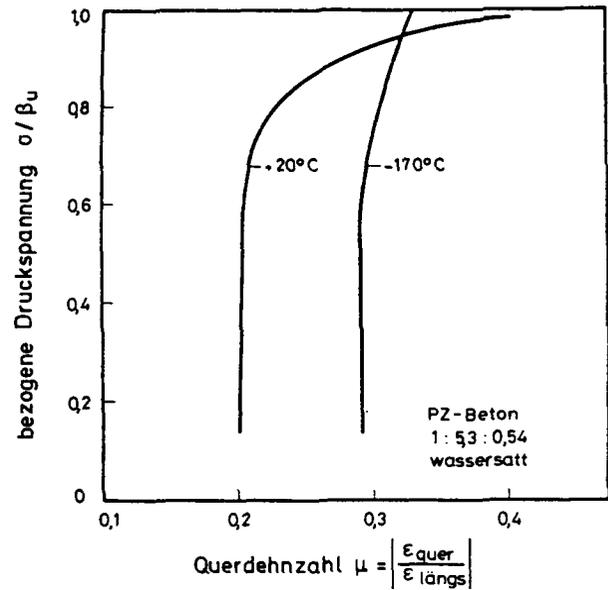


Bild 5.32: Querdehnzahl in Abhängigkeit von der Beanspruchung und der Temperatur

### 5.3 Festigkeit, Verformung und Strukturuntersuchungen nach Tieftemperaturzyklen

#### 5.3.1 Festigkeit und Verformung nach Tieftemperaturzyklen

##### 5.3.1.1 Zum grundsätzlichen Verhalten

Untersucht man die mechanischen Eigenschaften von Beton im Anschluß an Tieftemperaturzyklen, so können u.U. erhebliche Einbußen an Festigkeit und E-Modul festgestellt werden. Auch hier ist der Feuchtigkeitsgehalt des Betons von entscheidendem Einfluß. Ferner spielen aber auch die Zyklenanzahl und die Tieftemperatur, die Abkühlgeschwindigkeit, der  $W_o/Z$ -Wert u.a.m. eine Rolle. Diese Einflüsse werden im folgenden beschrieben.

##### 5.3.1.2 Einfluß der Zyklenanzahl und der Tieftemperatur

Bei wassersattem Beton führt jeder Temperaturzyklus zu einer Schädigung. In Bild 5.33 ist sowohl für einen PZ- als auch für einen HOZ-Beton die mit jedem Zyklus zunehmende Schädigung dargestellt. Zwischen den gewählten Bindemitteln gibt es hier keine nennenswerten Unterschiede. Die Spaltzugfestigkeit erleidet stets eine größere Einbuße als die Druckfestigkeit.

Mit Abnahme der Temperatur nehmen auch die Verluste zu. Bei einer Tieftemperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$  sind die Verluste geringer als bei  $-70^{\circ}\text{C}$ , da der Phasenübergang Wasser  $\rightarrow$  Eis noch unvollständig ist. Zyklen mit einer Tieftemperatur von  $-170^{\circ}\text{C}$  erzeugen im Vergleich zu  $-70^{\circ}\text{C}$  keine höheren Verluste. Diese Feststellung steht im Einklang mit dem beobachteten thermischen Dehnverhalten: Die großen Expansionen, die den Frostschaden bewirken, sind bei  $-70^{\circ}\text{C}$  i.w. abgeschlossen, und es findet ab  $-70^{\circ}\text{C}$  nur noch eine Festkörperkontraktion statt.

Zusätzlich zu Beton wurden auch Mörtel mit den Bindemitteln PZ und HOZ in der Zusammensetzung 1 : 3 : 0,5 untersucht. Es ergab sich ein i.w. gleiches Verhalten bei etwas größeren Verlusten. Wassersatter Mörtel zeigte bei der Abkühlung auch eine stärkere Expansion als wassersatter Beton (s. auch Abschn. 5.1.3.3).

PZ-Beton 1:5,3 :0,54      HOZ-Beton 1:5,3 :0,54  
 wassersatt                      wassersatt

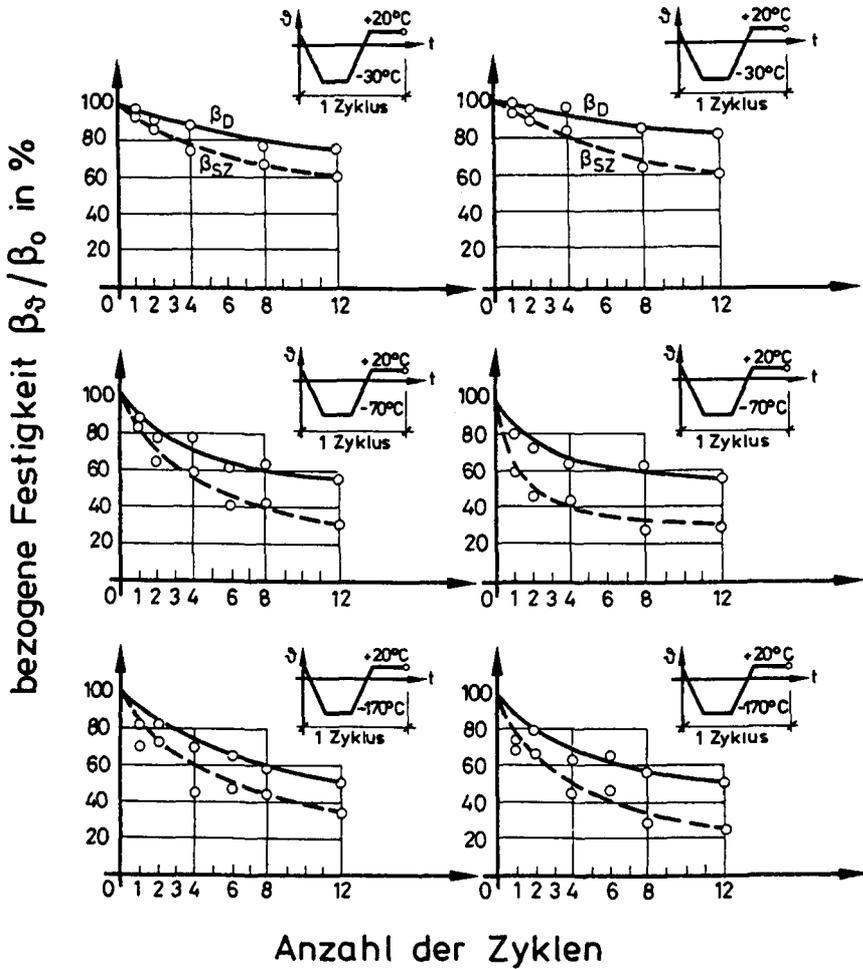


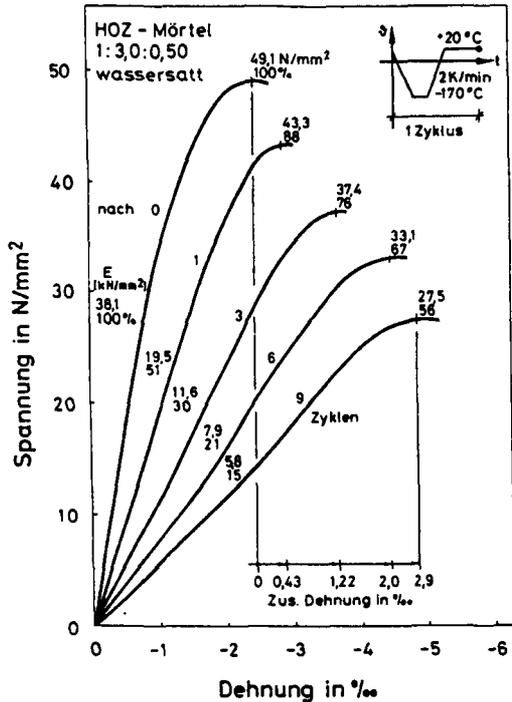
Bild 5.33: Relative Festigkeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Temperaturzyklen  
 Prüftemperatur +20 °C

Bild 5.34 zeigt Spannungs-Dehnungs-Linien eines wassersatten HOZ-Mörtels und zwar sowohl vor als auch nach Tieftemperaturzyklen. Noch wesentlich größer als die Abnahme der Druckfestigkeit ist nach diesen Temperaturzyklen die Abnahme des E-Moduls, der von seinem Ausgangswert ( $\approx 100\%$ ) nach 9 Zyklen  $85\%$  eingebüßt hat. Außerdem erkennt man aus

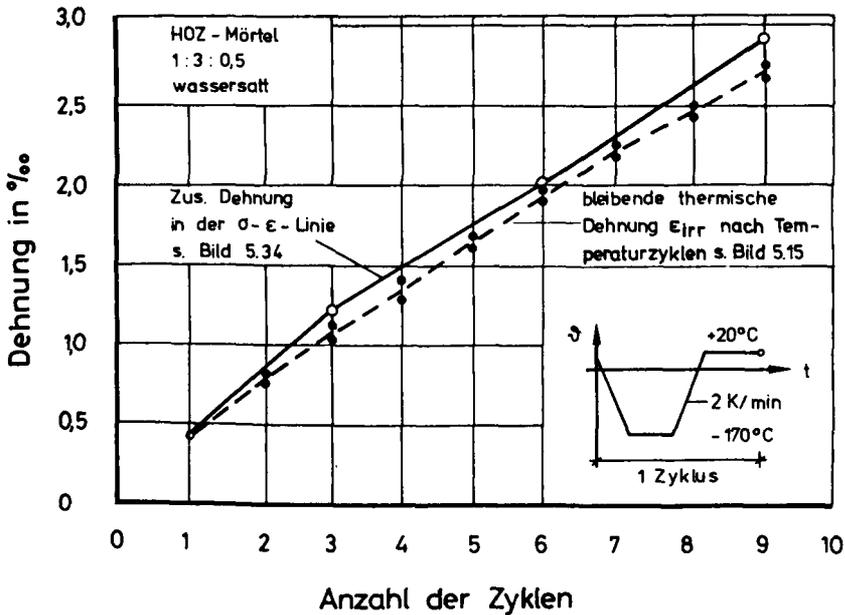
Bild 5.34, daß mit zunehmender Schädigung, entsprechend steigender Zyklenanzahl, die Anfangskrümmung der  $\sigma$ - $\epsilon$ -Linie ihr Vorzeichen ändert und die Bruchdehnung zunimmt. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß das Rißvolumen infolge der Temperaturzyklen beim anschließenden Druckversuch zusammengedrückt wird. Die hier beobachtete Verweichung steht im engen Zusammenhang mit dem thermischen Dehnverhalten des Mörtels, das bereits in Bild 5.14 dargestellt worden war. Trägt man in Bild 5.35

- abhängig von der Zyklenzahl - sowohl die irreversible thermische Restdehnung (aus Bild 5.14

und anderen Versuchen) nach den Zyklen als auch die gegenüber dem jungfräulichen Mörtel gemessenen zusätzlichen Bruchdehnungen (aus Bild 5.34) auf, so stellt man fest, daß beide nahezu gleich sind.



**Bild 5.34:** Spannungs-Dehnungs-Linien von wassersatttem HOZ-Mörtel nach Tieftemperaturzyklen

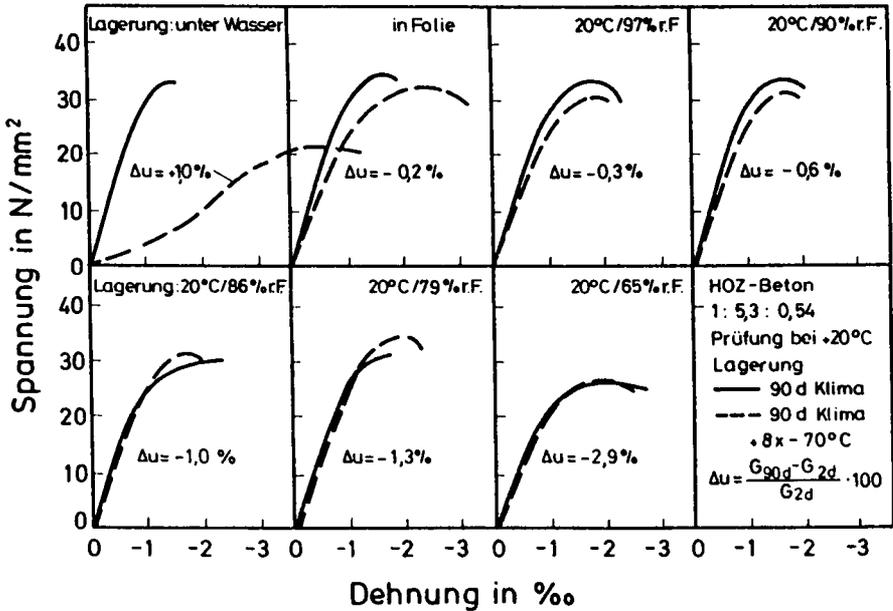


**Bild 5.35:** Vergleich der bleibenden thermischen Dehnung und der Vergrößerung der Bruchdehnung nach Tieftemperaturzyklen

### 5.3.1.3 Einfluß des Feuchtigkeitsgehalts

Bild 5.36 zeigt Versuchsergebnisse eines HOZ-Betons, der nach dem Ausschalen (Alter 2 Tage) 90 Tage bei unterschiedlichen Klimata gelagert hatte. Der Wert  $\Delta u$  beschreibt die Wasseraufnahme oder -abgabe während der Lagerungszeit und zwar bezogen auf das Gewicht nach dem Ausschalen. Die Körper, die unter Wasser lagerten, nahmen während der Lagerungszeit im Mittel 1,0 M.-% Wasser auf (PZ-Beton 1,2 M.-%), während die Körper, die bei 65 % r.F. lagerten, rd. 2,9 M.-% (PZ-Beton 2,1 M.-%) abgaben. Die in Folie gelagerten Versuchskörper verloren in dieser Versuchsreihe 0,2 % Gewicht. So gesehen scheint die Folienlagerung zu geringeren Feuchten zu führen, als bei dicken Wänden an der Stelle der Dichtung zu erwarten wäre, an der der Ausgangswassergehalt unverändert bleibt. Die Spannungs-Dehnungs-Linien vor und nach den Tieftemperaturzyklen zeigen beim wassersatten Beton hohe Verluste an

Festigkeit und Steifigkeit. Bei in Folie und sehr feucht gelagerten Betonen (r.F. > 90 %) sind geringe Verluste festzustellen, während die trockener gelagerten Betone keine Schädigungen aufweisen.



**Bild 5.36:** Spannungs-Dehnungs-Linien von unterschiedlich feucht vorgelagertem HOZ-Beton vor und nach Tieftemperaturzyklen

Ein entsprechendes Ergebnis zeigt auch Bild 5.37. Die Spaltzugfestigkeit wird durch 4 bzw. 8 Temperaturzyklen (+20/-80/+20 °C) nur reduziert, wenn die Probekörper in einem Klima  $\geq 86$  % r.F. oder sogar unter Wasser gelagert worden waren.

Diese Ergebnisse korrelieren auch mit dem thermischen Dehnverhalten. Eine deutliche Expansion bei der Abkühlung, gekoppelt mit einer irreversiblen positiven Dehnung nach dem Zyklus, trat nur auf, wenn die Probekörper in einem Klima  $\geq 86$  % r.F. bzw. unter Wasser gelagert worden waren (vgl. Bild 5.5). Beim Auftreten nennenswerter Expansionen bei der Abkühlung kann also auf Gefüge-

schädigungen und Verluste an Festigkeit und Steifigkeit geschlossen werden.

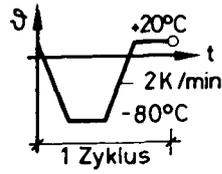
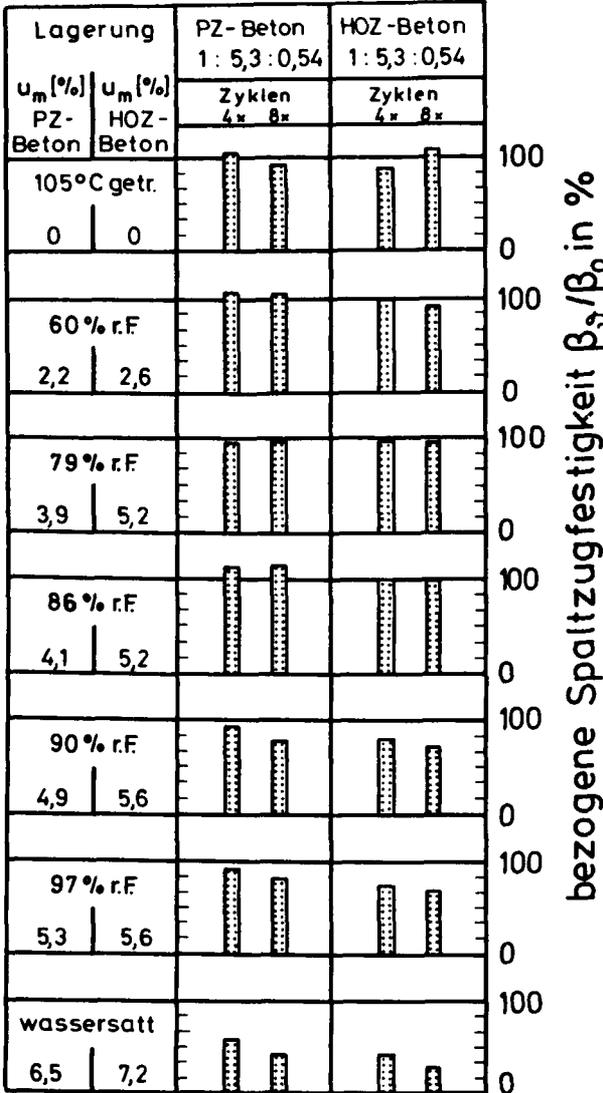


Bild 5.37: Restspaltzugfestigkeit von Betonen mit unterschiedlichem Feuchtigkeitsgehalt nach 4 bzw. 8 zyklischen Temperaturwechseln +20/-80/+20 °C

#### 5.3.1.4 Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit

Da der Verlauf der thermischen Dehnungen auch von der Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst wurde (s. Bild 5.3), wurden auch die Festigkeiten nach Tieftemperaturzyklen, die mit  $\dot{\vartheta} = 1, 2, 4$  und  $6 \text{ K/min}$  durchgeführt worden waren, untersucht. Hierbei ergaben sich keine nennenswerten Unterschiede.

Beim schockartigen Abkühlen (Eintauchen der Körper in flüssigen Stickstoff) waren die Festigkeitsverluste aber geringfügig größer und deutlich größer, wenn die Körper einen hohen  $W_o/Z$ -Wert besaßen. Wassersatte Betonprobekörper (1:5,3:0,54) besaßen nach 4 Zyklen mit  $\dot{\vartheta} = 2 \text{ K/min}$  noch 65 % ihrer Druck- und 50 % ihrer Spaltzugfestigkeit. Nach 4 Temperaturschocks bis  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  betragen diese Werte nur noch 30 bzw. 15 %.

#### 5.3.1.5 Einfluß des Wasserzementwerts

Bild 5.38 zeigt Spannungs-Dehnungs-Linien von wassersattem Beton mit unterschiedlichen  $W_o/Z$ -Werten sowohl vor als auch nach zyklischer Tieftemperaturbeanspruchung. Man erkennt, daß bei den nicht temperierten Betonen durch die Erhöhung des  $W_o/Z$ -wertes die Druckfestigkeit stark abgemindert wird, während der E-Modul sich nur geringfügig verändert. Infolge der Temperaturzyklen nimmt aber besonders der E-Modul um so mehr ab, je höher der  $W_o/Z$ -Wert der Probekörper ist. Bei einem  $W_o/Z$ -Wert von 0,70 beträgt er nach 8 Zyklen bis  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  nur noch rd. 10 % des Ausgangswertes. Die starke Abnahme des E-Moduls läßt auf Mikrorisse im Gefüge schließen.

Die Versuche haben gezeigt, daß sich bei hochfesten Betonen B 55 auch nur relativ geringe Festigkeits- und Steifigkeitsverluste trotz Wassersättigung ergeben (geringer  $W_o/Z$ -Wert). Derartige Betone zeigten in der thermischen Dehnkurve auch nur eine geringe Expansion (vgl. Bild 5.10).

#### 5.3.1.6 Einfluß von Betonzusatzmitteln und Armierungsfasern

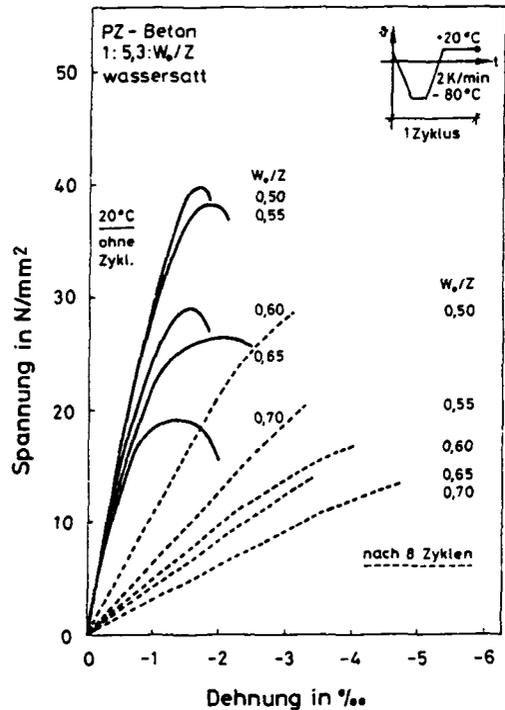
Der Einfluß von Betonzusatzmitteln ist noch nicht systematisch untersucht worden. Besonders Betonverflüssiger (BV) und Luftporenbildner (LP) dürften aber gute Ergebnisse bringen (vgl. Abschn. 5.1.3.5).

Die Spannungs-Dehnungs-Linien von wassersatten Betonen mit und ohne Stahlfasern (sonst gleiche Zusammensetzung) sowohl vor als auch nach zyklischer Tieftemperaturbeanspruchung sind in Bild 5.39 dargestellt. Die Vergleichsbetone (20 °C) besitzen exakt den gleichen E-Modul, die Druckfestigkeit und die Dehnung unter der Maximallast sind jedoch beim Faserbeton deutlich größer. Durch die Temperaturzyklen verliert nun der Faserbeton erheblich weniger an Festigkeit und Steifigkeit als der Normalbeton. Die Fasern sind offensichtlich in der Lage, Tieftemperaturschädigungen geringer zu halten.

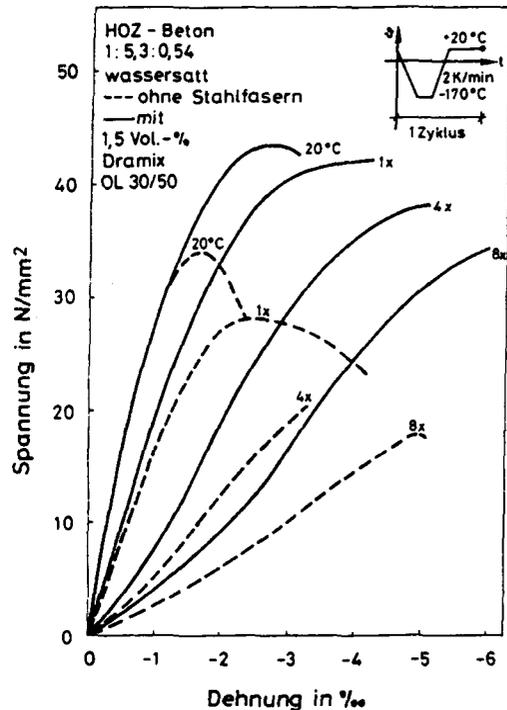
#### 5.3.1.7 Einfluß einer Nachlagerung im Anschluß an die Temperaturzyklen

Bei einer kleineren Probekörperserie wurde das Festigkeits- und Verformungsverhalten auch nach Tieftemperaturzyklen und anschließender 28-tägiger Nachlagerung untersucht, um festzustellen, ob ein Rückgewinn (durch "Selbsteheilung") an Festigkeit und Steifigkeit zu verzeichnen ist.

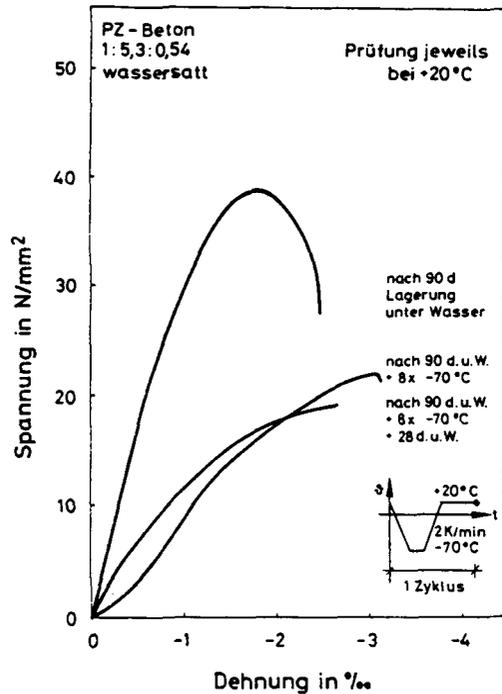
Bild 5.40 zeigt, daß eine 28-tägige Wasserlagerung im Anschluß an die Temperaturzyklen zu einer Erhöhung des E-Moduls führt. Gerade größere Mikrorisse scheinen "zugewachsen" zu sein, da die Steigung der  $\sigma$ - $\epsilon$ -Linie im Anfangsbereich wieder entsprechend der eines ungeschädigten Betons (allerdings noch mit geringerem E-Modul) verläuft. Aber auch bei foliengelagertem Beton, der nur relativ geringe Tieftemperaturschädigungen aufwies, konnte nach 28-tägiger Nachlagerung - ebenfalls in Folie - eine "Selbsteheilung" festgestellt werden, obwohl dieser Beton nicht mit zusätzlichem Wasser in Berührung gekommen ist (Bild 5.41).



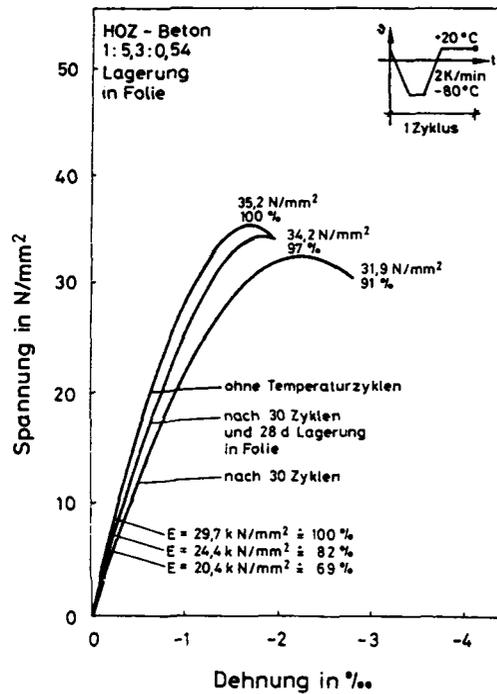
**Bild 5.38:** Spannungs-Dehnungs-Linien von wassersatten Betonen mit unterschiedlichen  $W_0/Z$ -Wert vor und nach zyklischer Tieftemperaturbeanspruchung



**Bild 5.39:** Spannungs-Dehnungs-Linien von wassersatten Betonen mit und ohne Stahlfasern sowohl vor als auch nach 1, 4 und 8 zyklischen Temperaturwechseln



**Bild 5.40:** Spannungs-Dehnungs-Linien von wassersatttem Beton vor und nach Tieftemperaturzyklen mit bzw. ohne anschließende Nachlagerung



**Bild 5.41:** Spannungs-Dehnungs-Linien von in Folie gelagertem Beton vor und nach Tieftemperaturzyklen mit bzw. ohne Nachlagerung

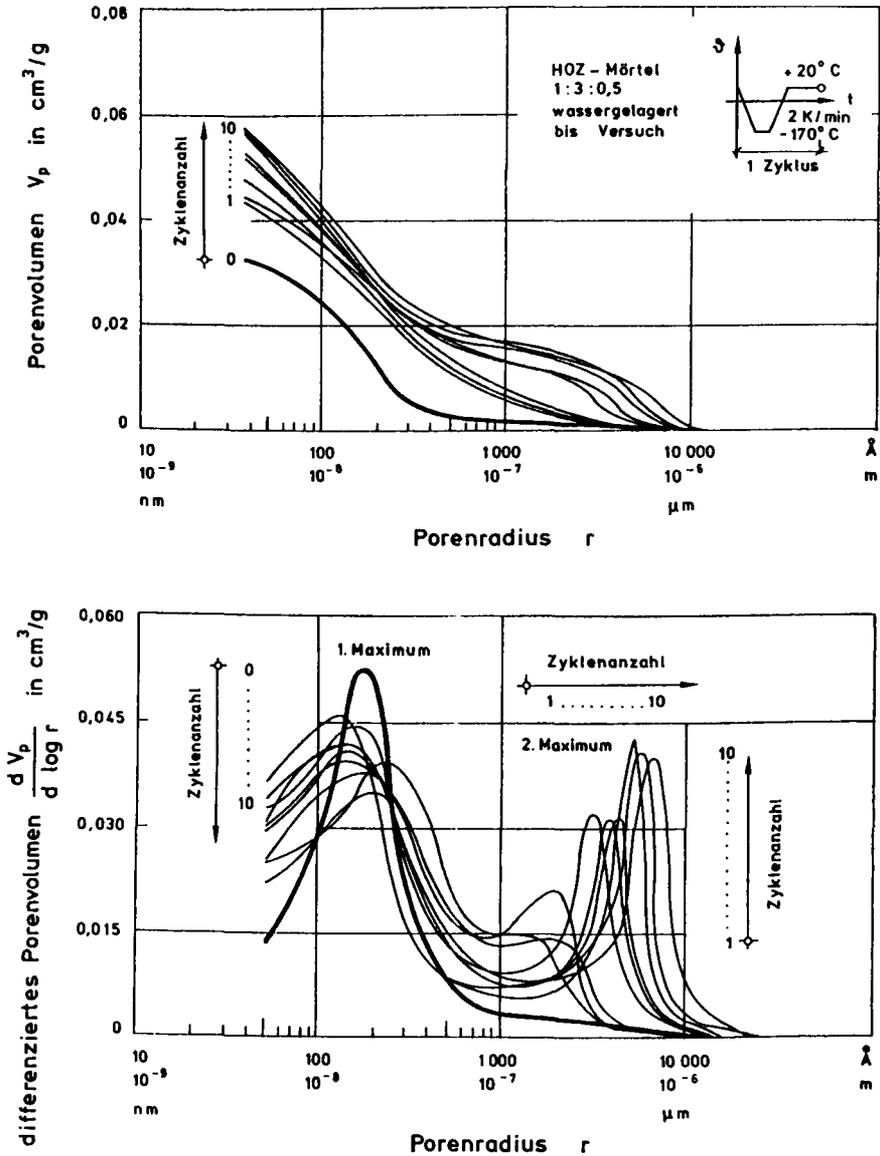
## 5.3.2 Strukturuntersuchungen nach Tieftemperaturzyklen

### 5.3.2.1 Porositätsmessungen

Um Strukturveränderungen infolge von Tieftemperaturzyklen aufzeigen zu können, wurde die Porenradienverteilung der Probekörper im Anschluß an die Temperaturbeanspruchung im Quecksilberdruckporosimeter bestimmt (vgl. Abschn. 2.1.2.3 und 4.5.1). Bild 5.42 zeigt Ergebnisse für HOZ-Mörtel. Die Probekörper waren vor der Temperaturbeanspruchung wassergelagert und dann für die Porositätsmessung evakuiert worden. Jeder Zyklus verändert sowohl die Gesamtporosität als auch die Häufigkeitsverteilung der Porenradien. Schon nach dem ersten Zyklus entsteht infolge von Gefügeveränderungen bzw. Mikrorissen neben dem Häufigkeitsmaximum bei rd. 200 Å ein zweites Häufigkeitsmaximum bei Radien > 2000 Å. Jeder weitere Zyklus verschiebt dieses Maximum zu größeren Radien hin und läßt es anwachsen, während das 1. Maximum bei rd. 200 Å absinkt. Durch die Gefrierprozesse erfolgt nicht nur eine Zunahme der Gesamtporosität, sondern auch eine Porenvergrößerung. Dieser Anstieg ist in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl in Bild 5.43 dargestellt (die spezifische Oberfläche der Probe steigt entsprechend an). Die Verschiebung der Lage des 2. Häufigkeitsmaximums zu größeren Porenradien hin ist, ebenfalls in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl, in Bild 5.44 dargestellt.

Den Einfluß der Tieftemperatur bei einem einzigen Zyklus auf die Porenradienverteilung zeigt Bild 5.45. Nach einem Zyklus bis -30 °C entsteht ein deutliches 2. Maximum in der Porenradienverteilungskurve bei rd. 2000 Å, und die Gesamtporosität steigt an. Wie Bild 5.46 zeigt, wird die Gesamtporosität der Proben durch einen Zyklus bis zu einer Tieftemperatur zwischen 0 und -50 °C deutlich verändert (ebenso die spezifische Oberfläche). Temperaturen unterhalb -50 °C verändern dagegen die Porosität und spezifische Oberfläche nicht merkbar.

Die hier gefundenen Meßergebnisse stehen in gutem Zusammenhang zu Festigkeitsuntersuchungen nach Zyklen bis zu unterschiedlichen Tieftemperaturen und den Ergebnissen der Messung der thermischen Dehnung (vgl. Abschn. 5.3.1.2 und 5.1.1).



**Bild 5.42:** Integrale und differentiale Porenradienverteilung nach Tieftemperaturzyklen

Die Bilder 2.8, 2.9, 5.42 und 5.45 zeigen, daß durch die Tieftemperaturzyklen i.w. Poren mit Radien  $\geq 1000 \text{ \AA}$  entstehen. Diesem Porenbereich kommt hinsichtlich der Festigkeiten besondere Bedeutung zu, wie auch in [108] gezeigt wurde. Das Volumen dieser Poren steht in funktionalem Zusammenhang mit den Festigkeiten. In Bild 5.48 ist die nach Tieftemperaturbeanspruchungen gemessene Rest-Spaltzugfestigkeit dem jeweiligen Porenvolumen aller Poren mit Radien  $\geq 1000 \text{ \AA}$  gegenübergestellt.

Trotz der Streuung der Meßwerte läßt sich eine relativ gute Regression mit folgendem in der Literatur häufig benutztem Ansatz durchführen:

$$\beta_{SZ} = \alpha(1 - p)^n$$

$\beta_{SZ}$  = Spaltzugfestigkeit

$p$  = Porenvolumen in  $\text{cm}^3/\text{g}$

$\alpha, n$  = Konstanten

Vergleicht man die verwendeten PZ- und HOZ-Mörtel mit gleichem Porenvolumen, zeigt sich, daß der PZ-Mörtel eine wesentlich höhere Spaltzugfestigkeit besitzt. Er müßte demnach gegenüber Tieftempe-

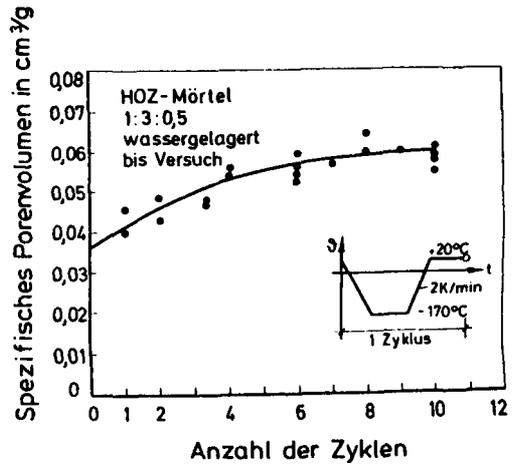


Bild 5.43: Spezifisches Porenvolumen ( $40 \text{ \AA} \leq r \leq 75000 \text{ \AA}$ ) als Funktion der Anzahl der Tieftemperaturzyklen

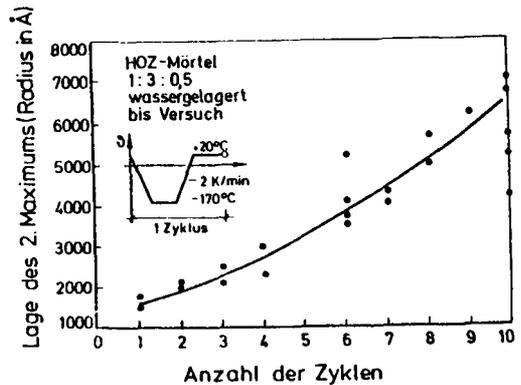


Bild 5.44: Veränderung der Lage des 2. Maximums infolge von Tieftemperaturzyklen

raturbeanspruchungen auch eine höhere Widerstandsfähigkeit zeigen. Dies hat sich bei Festigkeitsuntersuchungen auch bestätigt.

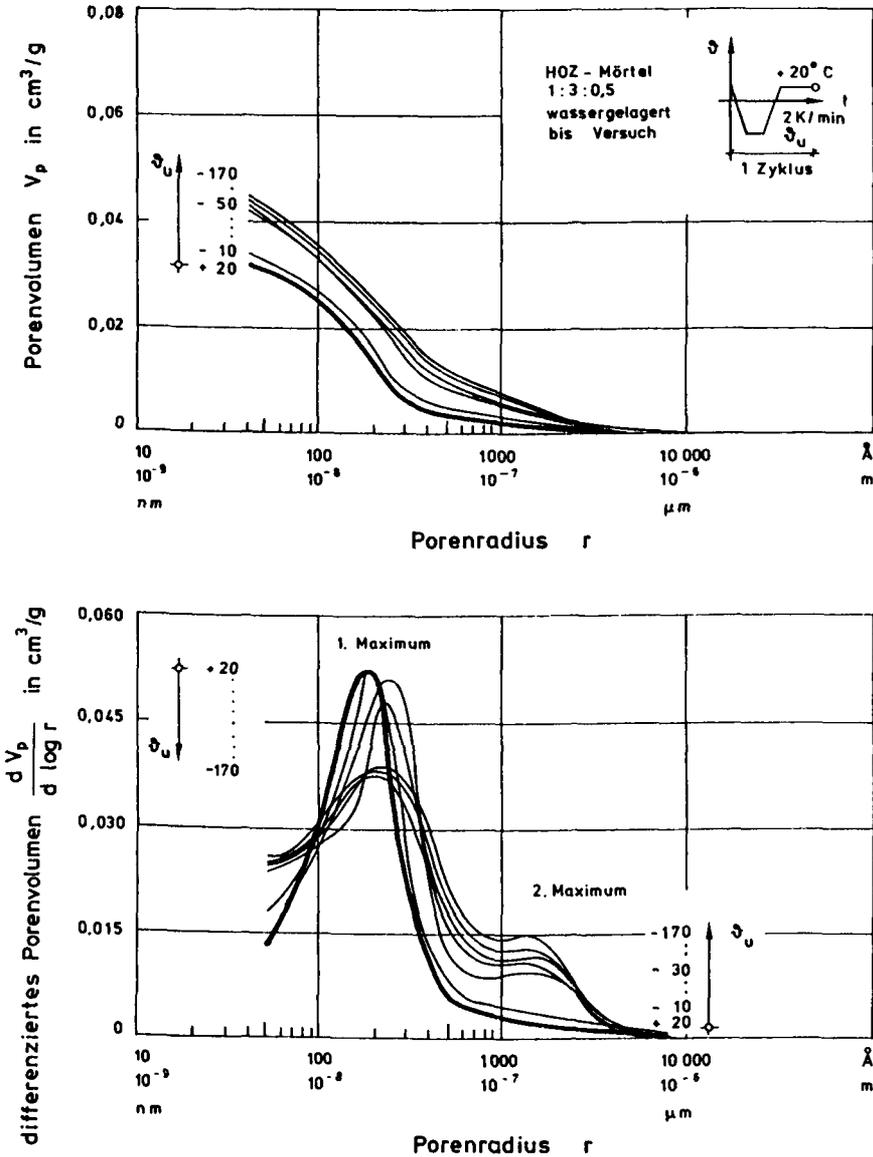
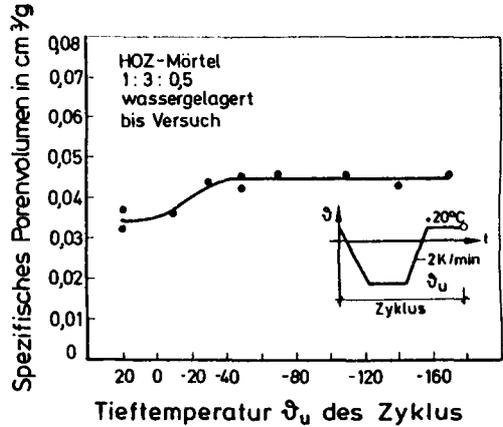


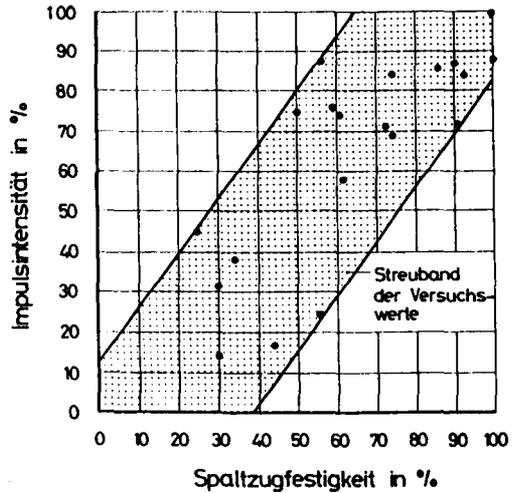
Bild 5.45: Integrale und differentiale Porenradienverteilung nach jeweils einem Tieftemperaturzyklus bis zu unterschiedlicher Temperatur

**Bild 5.46:** Spezifisches Porenvolumen als Funktion der Tieftemperatur  $\vartheta_u$  nach einem Temperaturzyklus

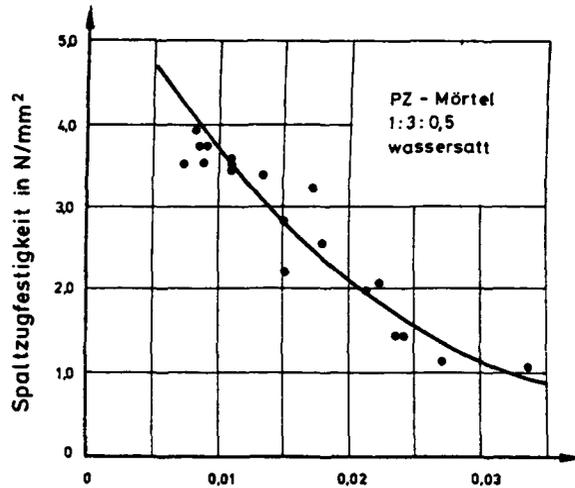


### 5.3.2.2 Ultraschalluntersuchungen

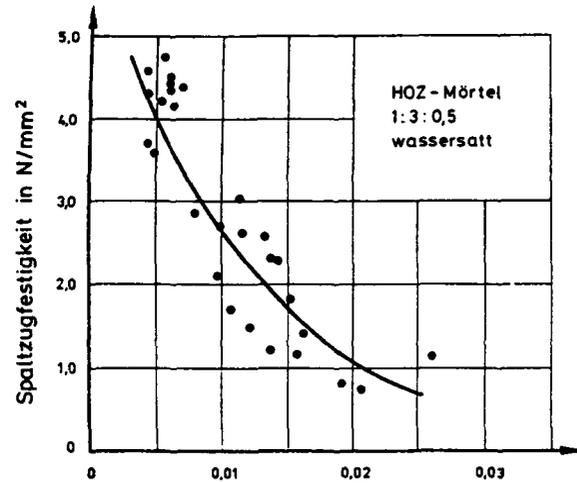
Die Ultraschalluntersuchungen an wassersatten Mörtelproben (vgl. Abschn. 4.5.2) haben ergeben, daß durch die Temperaturbeanspruchung sowohl die Schallgeschwindigkeit als auch die Impulsintensität beträchtlich vermindert werden. Stellt man die Festigkeit nach einer Tieftemperaturbeanspruchung in Abhängigkeit von z.B. der Impulsintensität dar (s. Bild 5.47), so ergibt sich wegen der Streuung allerdings kein eindeutiger, funktionaler Zusammenhang, die Materialschädigung ist aber qualitativ nachweisbar.



**Bild 5.47:** Zusammenhang zwischen Impulsintensität und Spaltzugfestigkeit wassersatter Mörtelprobekörper nach Tieftemperaturzyklen



Porenvolumen in  $\text{cm}^3/\text{g}$  aller Poren mit Radien  $\geq 1000 \text{ \AA}$



Porenvolumen in  $\text{cm}^3/\text{g}$  aller Poren mit Radien  $\geq 1000 \text{ \AA}$

Bild 5.48: Spaltzugfestigkeit nach Tieftemperaturzyklen in Abhängigkeit vom Porenvolumen aller Poren mit Radien = 1000 Å

## 6. OFFENE PROBLEME

Die Werkstoffeigenschaften von Beton, die in die Anwendungsnormen DIN 1045, DIN 4227 und andere als Rechenwerte eingehen, gelten natürlich auch nur für den Temperaturbereich dieser Vorschriften, der von  $-30^{\circ}\text{C}$  bis rd.  $+60^{\circ}\text{C}$  reicht. An diesen Temperaturbereich sind gewissermaßen auch die Prüf- und Meßnormen gekoppelt. Beim Einsatz von Beton bei Tieftemperatur wird der Bereich der gesicherten Erfahrung, was sowohl die Anwendung als auch das Prüfen und Messen betrifft, verlassen. Dabei entstehen offene Probleme, die folgenden Gebieten zugeordnet werden können:

- a) Beanspruchungen des Betons im Bauwerk
- b) Werkstoffzusammensetzung und -verhalten
- c) Grundlagenprobleme
- d) Prüfen und Messen

### zu a) Beanspruchungen des Betons im Bauwerk

Die zweckmäßige Zusammensetzung eines Betons mit definierten Eigenschaften im Tieftemperatureinsatz erfordert die Klärung der denkbaren Beanspruchungen des Betons im Bauwerk und zwar für alle Zustände im Betrieb und für die Störfälle. Erst dann ist ein "wirklichkeitsnahes" Prüfen möglich. Notwendig, wenn auch wegen unterschiedlicher Sicherheitsauffassungen schwerlich bald erreichbar, ist eine einheitliche Regelung der Beanspruchungsparameter

- Last- und Temperaturbeanspruchung
- Belastungs- und Temperaturänderungsgeschwindigkeiten
- Zyklen, Form und Anzahl

### zu b) Werkstoffzusammensetzung und -verhalten

Über die Beanspruchungen und das Sicherheitskonzept müssen Kriterien des Werkstoffverhaltens bzw. zur Betonzusammensetzung aufgestellt werden. Diese Kriterien müssen definierte Vorgaben zu fol-

genden Eigenschaften leisten:

- Mechanische Eigenschaften bei Tieftemperatur
- Mechanische Eigenschaften nach Temperaturzyklen
- Thermisches Dehnverhalten
- Kriechen bei Tieftemperatur
- Wärmeleitfähigkeit
- Strukturveränderungen infolge Temperaturzyklen
- Permeabilität

zu c) Grundlagenprobleme

Eine Reihe von Problemen aus dem Grundlagenbereich sind bislang nicht oder nur unsystematisch erforscht worden. Ihre Klärung ist wichtig, da erst dann die gezielte Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften und damit des Verhaltens von Beton ermöglicht wird. Diese Probleme lauten in Stichworten:

- 1.) Festigkeits- und Verformungsverhalten nach Abkühlung bzw. zyklischen Temperaturwechseln unter konstanter Vorlast. Bei Spannbetonbehältern ist der Beton einer Druckbeanspruchung ausgesetzt, während er abgekühlt wird (keine Versuchsergebnisse bekannt).
- 2.) Temperaturdehnverhalten unter konstanter äußerer Last bzw. konstanter äußerer Dehnung, um Aussagen über die Zwangsbeanspruchung von Bauteilen infolge Temperaturveränderung zu erhalten (keine Versuchsergebnisse bekannt).
- 3.) Kriechen von Beton bei Tieftemperatur (nur eine wesentliche Veröffentlichung in japanischer Sprache ist bekannt [2], vgl. auch [31]).
- 4.) Verhalten von tiefkaltem Beton unter schnell ablaufender Druckbeanspruchung. Diese Frage ist für Sicherheitsbetrachtungen, z.B. im Falle von Erdbeben wichtig (keine Versuchsergebnisse bekannt).

- 5.) Spezifische Wärmekapazität  $c$  und Wärmeleitzahl  $\lambda$  als Funktion von Temperatur und Betonfeuchte. Die Kenntnisse dieser Stoffgruppen sind zur Berechnung der Temperaturfelder und von Zwang-/Eigenspannungen in LNG-Behältern bei geregelter Abkühlung oder unter Thermoschock erforderlich (kaum Versuchsergebnisse vorhanden, vgl. [31]).
- 6.) Gasdurchlässigkeit von tiefkaltem Beton bzw. Betonbauteilen (gerissen, ungerissen).
- 7.) Einfluß von Betonzusatzmitteln auf die Tieftemperatureigenschaften von Beton und Einpreßmörtel.
- 8.) Experimentelle und rechnerische Bestimmung der Feuchteverteilung in dickwandigen Bauteilen, Klärung der Feuchte-Transportphänomene im "warmen" und im abkühlenden Beton.
- 9.) "Selbstheilung" von Beton nach Schädigung infolge von Tieftemperaturzyklen.
- 10.) Weiterführende Klärung der Gefriervorgänge im Zementstein.

Nach Klärung der Grundlagenprobleme sollten Stoffgesetze entwickelt werden, die das Materialverhalten für ingenieurmäßige Berechnungen beschreiben. Hierzu ist natürlich auch eine Erforschung des Zusammenwirkens von Stahl und Beton im Tieftemperaturbereich erforderlich (Verbundverhalten, Eigenspannungen usw.).

#### zu d) Prüfen und Messen

Bereits in Abschnitt 1.2 war darauf hingewiesen worden, daß es wesentliche Unterschiede in den Versuchsmethoden verschiedener Forscher gibt, die sicherlich prüfbedingte Einflüsse auf die Ergebnisse ausüben werden. Es ist deshalb dringend erforderlich, Regeln für das Experimentieren bei tiefer Temperatur aufzustellen, die eine wirklichkeitsnahe Nachbildung der Beanspruchungen im Bauwerk ermöglichen und die die Übertragbarkeit des an Kleinproben beobachteten Verhaltens auf das reale Verhalten sicherstellen.

Die Vergleichbarkeit, Reproduzierbarkeit und die Übertragbarkeit erfordern Studien über

- Form und Geometrie der Probekörper
- Lagerungsbedingungen und -dauer ( Feuchtigkeitsgehalt)
- Kältekammer, Funktionsweise, Form
- Einbau der Kältekammer in Prüfmaschinen
- Meßmethoden in der Kälte
- Versiegelung der Probekörper

## 7. FOLGERUNGEN FÜR DIE BAUPRAXIS

Die Untersuchungen und nicht zuletzt die fertiggestellten LNG-Behälter beweisen, daß fachgerecht hergestellter Beton für den Einsatz bei LNG-Temperaturen geeignet ist. Allerdings sind noch einige Grundlagenuntersuchungen des Materialverhaltens durchzuführen, um endgültige Aussagen über Sicherheitsreserven treffen und um wirtschaftlich konstruieren und bauen zu können.

Für die Zusammensetzung, Herstellung usw. von Beton mit hohem Frostwiderstand und hohem Frost-Tausalz-Widerstand enthält DIN 1045 Festlegungen, die auch hier beachtet werden müssen. Als Obergrenze für den Wasserzementwert wird dort 0,60 angegeben. Dieser Wert ist jedoch für Konstruktionsbeton für LNG-Behälter zu hoch (vgl. auch [142]). Er sollte in der laufenden Betonproduktion den Wert von 0,45 nicht überschreiten. Durch Betonverflüssiger (BV) kann bekanntlich der Wasseranspruch verringert und die Verarbeitbarkeit verbessert werden.

Zur Erzielung eines hohen Frost-Widerstandes können auch luftporenbildende Zusatzmittel verwendet werden, die darüber hinaus ebenfalls die Verarbeitbarkeit des Frischbetons verbessern. Allerdings liegen noch keine systematischen Untersuchungen über das Verhalten von LP-Beton unter Tieftemperaturbeanspruchung vor.

Der Betonzuschlag muß einen hohen Widerstand gegen häufige Frost-Tau-Wechsel nach DIN 4226 besitzen. Er muß eine hohe Festigkeit und sehr geringe Porosität aufweisen, wobei sich die Produkte E • Q<sub>4</sub> von Zuschlag und Zementstein nicht wesentlich unterscheiden sollten, um Gefügespannungen klein zu halten. Der Zuschlag sollte quarzitisches Ursprungs sein.

Als Bindemittel können Portland- oder Hochofenzement nach DIN 1164 der Festigkeitsklasse Z 35 oder Z 45 gewählt werden. Bei Beton mit hoher Ausgleichsfeuchte wurden allerdings bei Zementen mit höherer Gelporosität (z.B. HOZ) nach Tieftemperaturzyklen vergleichsweise auch größere Festigkeitsverluste nachgewiesen. Dicke Wände für LNG-Behälter, die nur sehr langsam austrocknen, können

aber maximal nur den Ausgangswassergehalt des Frischbetons besitzen. Betone mit diesem Wassergehalt zeigen - unter der Voraussetzung  $W_o/Z \leq 0,45$  nach Tieftemperaturzyklen ohnehin kaum Festigkeitsverluste. Unter diesen Bedingungen sind PZ und HOZ gleichwertige Bindemittel.

Bei Bauwerken im Meer oder im Grundwasser muß durch Dichtung oder andere Baumaßnahmen verhindert werden, daß zusätzliches Wasser ins Betongefüge eindringt und langfristig eine Sättigung eintritt. Die Versuche haben gezeigt, daß Beton hoher Feuchte erhebliche Verluste an Festigkeit und E-Modul infolge ein- oder mehrmaliger Temperaturzyklen erleidet.

## 8. ZUSAMMENFASSUNG

Entwurf und konstruktive Durchbildung von LNG-Behältern aus Spannbeton erfordern die umfassende Kenntnis des Werkstoffverhaltens von Beton sowohl bei tiefen Temperaturen als auch nach zyklischen Temperaturwechseln. Die vorliegende Arbeit umreißt den derzeitigen Kenntnisstand und beschreibt anhand eigener Versuche das Verhalten des Betons soweit abgesicherte Versuchsergebnisse vorliegen. Kenntnisstand und Versuchsergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

Der momentane Feuchtigkeitsgehalt des Betons zum Zeitpunkt der Einwirkung tiefer Temperaturen hat sich als entscheidender Einflußparameter auf dessen Tieftemperatureigenschaften erwiesen. LNG-Behälter aus Spannbeton besitzen 40 bis 50 cm dicke Wände, die i. d. R. aus Gründen der Gasundurchlässigkeit mit einem einseitigen Stahl liner versehen sind. Die Feuchteverteilung in diesen dicken Wänden muß in Abhängigkeit von der Trocknungszeit bekannt sein bzw. zuverlässig abgeschätzt werden können. Dies ist deswegen notwendig, weil der Feuchtegehalt der, gemessen an den Bauwerksdimensionen, kleinen Betonprobekörper für die Prüfung "wirklichkeitsnah" eingestellt sein muß. Kenntnisse der Porosität und der Porenradienverteilung des Zementsteins sowie der Bindungsformen und Transportphänomene des Wassers in Poren sind hierzu erforderlich. Die Abschnitte 2.1 und 2.2 enthalten hierzu einen Überblick über den derzeitigen Stand des Wissens. Es wird außerdem gezeigt, wie die Feuchteverteilung in dickwandigen Betonbauteilen bei vorgegebenen Randbedingungen (Temperatur, rel. Luftfeuchte) abgeschätzt werden kann. Dabei wird deutlich, daß dickwandige einseitig gelinerte Betonbauteile nur sehr langsam austrocknen und daß daher auch sehr feuchter Beton bzw. Beton, der noch die Ausgangsfeuchte besitzt, auf sein Tieftemperaturverhalten hin untersucht werden muß.

Die Mechanismen, die beim Gefrieren von Wasser im porösen Feststoffsystem Zementstein ablaufen und schließlich zum Frostschaden führen können, sind noch nicht vollständig geklärt. Man unterscheidet makroskopische und mikroskopische Frostschäden. Modell-

vorstellungen verschiedener Forscher über die Entstehung dieser Schäden sind in Abschnitt 2.3 erläutert.

Das Verhalten von Beton im Tieftemperaturbereich wurde bisher nur von wenigen Forschern untersucht (vgl. Abschnitt 1.2). Bedauerlicherweise unterscheiden sich die von ihnen angewandten Prüfverfahren oft beträchtlich, so daß die Vergleichbarkeit der Ergebnisse teilweise nicht gegeben ist. Für die eigenen Versuche (Abschnitt 3) wurden deshalb regelbare Tieftemperaturkammern verwendet, die in Prüfmaschinen eingebaut werden können und die definierte stationäre oder instationäre Temperaturgeschichten realisieren lassen. Zur Messung des thermischen Dehnverhaltens von größeren Betonproben wurde ein Dilatometer entwickelt, mit dem kontinuierliche Registrierung der Meßwerte bei geregelter Abkühlung und Erwärmung erreicht wird. Die ausführliche Beschreibung der Prüf- und Meßmethoden erfolgt in Abschnitt 4. Dies ist deshalb notwendig, da es bisher noch keine Prüfvorschriften gibt und weil auf diese Weise die eigenen Ergebnisse mit denen anderer in Bezug gebracht werden können. Die untersuchten Baustoffe waren Zementstein, Mörtel und Betone unterschiedlicher Zusammensetzung. Hierdurch wurde eine getrennte Untersuchung der Parameter Matrix, Zuschlagmenge, -art sowie -zusammensetzung möglich. Die Ergebnisse lassen sich in die folgenden drei Abschnitte gliedern:

- Thermisches Dehnverhalten (Abschnitt 5.1)
- Festigkeit und Verformung bei Tieftemperatur (Abschnitt 5.2)
- Festigkeit, Verformung und Strukturuntersuchungen nach Tieftemperaturzyklen (Abschnitt 5.3)

Innerhalb dieser Abschnitte wurden folgende Parameter untersucht:

Beanspruchungsparameter

- Prüftemperatur
- Abkühlgeschwindigkeit
- Temperaturverlauf (stationär und instationär)

- Temperaturzyklen und deren Zahl
- Dauer der Temperatureinwirkung

#### Geometrieparameter

- Form und Größe der Proben

#### Werkstoffparameter

- Zementart
- Zuschlag, -menge, -zusammensetzung
- Betonzusatzmittel, Faserarmierung
- Wasserzementwert

#### Lagerungsparameter

- Feuchtegehalt als Funktion des Vorlagerungsklimas
- Nachlagerung ("Selbstheilung")

Die Versuchsergebnisse lassen sich in einzelnen wie folgt zusammenfassen:

#### A Thermisches Dehnverhalten (Abschn. 5.1)

- 1.) Das thermische Dehnverhalten von normalgelagertem, besonders aber von sehr feuchtem und wassersattem Beton kann sich vom Bewehrungs- bzw. Spannstahl erheblich unterscheiden (Bild 5.1).
- 2.) Sehr feuchter und wassersatter Beton erfährt bei der Abkühlung im Temperaturbereich zwischen  $-15$  und  $-60$  °C eine Expansion infolge Gefrierens des Porenwassers (Bild 5.1, 5.5, 5.6, 5.7 und 5.8).
- 3.) Der steilste Anstieg der Temperatur-Dehnungskurve im Bereich der Expansion tritt bei einer Temperatur von rd.  $-40$  °C auf (Bild 5.1). Diese Beobachtung korrespondiert mit den Messungen Stockhausen et al. [119], deren DTA-Untersuchungen an feuchtem Zementstein einen ausgeprägten Peak des Phasenübergangs bei  $-43$  °C auswiesen.

- 4.) Die Größe der Expansion nimmt zu mit:
- steigendem Feuchtigkeitsgehalt (Bild 5.5)
  - steigendem  $w_o/z$ -Wert (Bild 5.9, 5.10)
  - steigender Abkühlgeschwindigkeit (Bild 5.3)
  - geringerer Zementfestigkeitsklasse (Bild 5.11)
  - steigender Gelporosität des Zementsteins (Bild 5.5 Vergleich PZ / HOZ)
- 5.) Beim Auftauen einer bis  $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefrorenen Probe auf Raumtemperatur tritt ebenfalls eine Expansion auf, deren Größe die bei der Abkühlung grundsätzlich übertrifft (Bild 5.1). Die Expansionen sind stets mit einer irreversiblen Restdehnung bei Raumtemperatur verbunden, die positiv ist und damit die Gefügebrauchung infolge Frostschadens dokumentiert. Die irreversible Restdehnung nimmt mit Zunahme der Expansion und mit der Anzahl der Temperaturzyklen zu (Bild 5.14 und 5.15).
- 6.) Die Expansion in der thermischen Dehnkurve hat sich als guter Indikator für zu erwartende Schädigungen infolge Temperaturzyklen erwiesen.
- 7.) Die Expansion verschwindet, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden:
- a)  $w_o/z \leq 0,45$  (Bild 5.10)
  - b) keine Zunahme des Wassergehalts über die Anmachwassermenge  $w_o$  bzw. der Ausgleichsfeuchtegehalt  $w_{equ}$  bei Lagerung in einem Klima 20/85 wird nicht überschritten (Bild 5.5 und 5.6).
- 8.) Durch Verwendung eines Betonverflüssigers (BV) kann bekanntlich der  $w_o/z$ -Wert verringert und damit die Expansion kleiner gehalten werden.
- 9.) Unabhängig von der Prüftemperatur werden die thermischen Dehnungen von der Einwirkungsdauer der Temperatur nicht beeinflusst (Abschnitt 5.1.2.4).

- 10.) Die Temperaturdehnzahl von trockenem Beton wird mit abnehmender Temperatur geringfügig kleiner (Bild 5.17).
- 11.) Die Temperaturdehnzahl von trockenem Beton ist in erster Linie von der Zuschlagart abhängig. Beton mit Quarzgestein besitzt die größten, Beton mit Kalkstein die kleinsten Werte. Dazwischen liegen Porphyr, Granit, Basalt usw. (Bild 5.13, 5.17). Ferner gilt folgende Rangfolge der Größe von  $\alpha$ , (s. Tab. 5.1):  

Eis  $\gg$  tr. Zementstein  $>$  tr. Mörtel  $>$  tr. Beton
- 12.) Die Temperaturdehnzahl feuchten bis wassersatten Betons weist eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf und kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen (Bild 5.18). Der Einfluß des Feuchtegehalts läßt den Einfluß der Zuschlagart in den Hintergrund treten.

#### B Festigkeit und Verformung bei Tieftemperatur (Absch. 5.2)

- 1.) Die Festigkeiten ( $\beta$ ) und der Druck-E-Modul  $E$  von Beton nehmen mit sinkender Prüftemperatur zu (Bild 5.20, 5.21).
- 2.) Die Zunahme von  $\beta$  und  $E$  ist umso ausgeprägter, je höher der Feuchtigkeitsgehalt der Probe ist (Bild 5.19, 5.24).
- 3.) Der relative Anstieg bei Tieftemperatur von  $\beta$  und  $E$  - bezogen auf die Raumtemperatur-Werte - wächst mit steigendem  $W_o/Z$ -Wert (Bild 5.26).
- 4.) Wassersatter Beton zeigt bei  $-170^\circ\text{C}$  und bei Beanspruchung auf zentrischen Druck (isothermischer Zustand) ein linear-elastisches Verhalten und sprödes Versagen (Bild 5.20). Mit Temperaturzunahme  $-170 < \vartheta < +20^\circ\text{C}$  wird die  $\sigma$ - $\epsilon$ -Linie zunehmend nichtlinear, bei Zunahme der Druckdehnung und des Arbeitsvermögens.
- 5.) Unabhängig von der Prüftemperatur, dem Feuchtigkeitsgehalt und dem  $W_o/Z$ -Wert, wird die Bruchdehnung, die bei  $+20^\circ\text{C}$

erreicht wird, auch bei tieferen Temperaturen erreicht (Bild 5.19, 5.20, 5.25).

- 6.) Bei wassersattem Beton weist die Bruchdehnung im Temperaturbereich zwischen  $-20$  und  $-80$  °C ein Maximum auf, das den Wert bei Raumtemperatur übertrifft (Bild 5.20, 5.21). Diese Zunahme der Bruchdehnung kann mit der thermischen Expansion infolge des Eisdrucks (Bild 5.22, Abschn. 5.2.2) erklärt werden.
- 7.) Bei wassersattem Beton steigen  $\beta$  und  $E$  mit abnehmender Temperatur an. Dieser Anstieg ist aber weder linear noch kontinuierlich (Bild 5.21).
- 8.) Die Querdehnzahl von wassersattem Beton ist bei  $-170$  °C um den Faktor 1,2 bis 1,5 größer als bei  $+20$  °C (Bild 5.32).
- 9.) Die Gefriervorgänge in wassersattem Beton und ihre Auswirkungen auf das Festigkeits- und Verformungsverhalten werden anhand eines vereinfachten Porenmodells erläutert (Bild 5.23, Abschn. 5.2.2).

#### C Festigkeit, Verformung und Strukturveränderungen nach Tieftemperaturzyklen (Abschn. 5.3)

- 1.) Wird feuchter Beton Tieftemperaturzyklen unterworfen, können erhebliche Verluste an Festigkeiten ( $\beta$ ) und Steifigkeit ( $E$ ) auftreten (Bild 5.33, 5.34).
- 2.) Die Verluste nehmen zu mit:
  - steigendem Feuchtigkeitsgehalt (Bild 5.36, 5.37)
  - steigender Zyklenanzahl (Bild 5.33)
  - steigendem  $W_o/Z$ -Wert (Bild 5.38)
  - abnehmender Tieftemperatur (Bild 5.33)
  - steigender Abkühlgeschwindigkeit (Abschn. 5.3.1.4)
  - steigender Gelporosität des Zementsteins (Bild 5.33, Vergleich PZ / HOZ)

- 3.) Keine oder nur sehr geringe Verluste treten auf, wenn die Bedingungen von Punkt A 7 vorliegen (Bild 5.36, 5.37).
- 4.) Durch Verwendung von Betonverflüssigern (BV) und Luftporenbildner (LP) können Schädigungen infolge Tieftemperaturzyklen gering gehalten werden.
- 5.) Die Verluste an Festigkeit und E-Modul nehmen mit fallender Temperatur zu. Dies gilt jedoch nur bis rd.  $-70^{\circ}\text{C}$ . Tieferen Temperaturen als  $-70^{\circ}\text{C}$  erzeugen keine weiteren temperaturabhängigen Verluste (Bild 5.33).
- 6.) Die Verluste infolge von Zyklen fallen bei wassersattem Beton für  $\beta$  und E prozentual nicht gleich aus: Der E-Modul erfährt einen mehr als doppelt so großen Verlust wie die Druckfestigkeit; der Verlust an Spaltzugfestigkeit liegt dazwischen (Bild 5.33, 5.34).
- 7.) Wassersatte Betone weisen im Druckversuch im Anschluß an Temperaturzyklen zwar Festigkeits- und Steifigkeitsverluste aber eine Zunahme der Bruchdehnung auf (Bild 5.34). Der Wert dieser zusätzlichen Dehnung in der  $\sigma$ - $\epsilon$ -Linie entspricht der irreversiblen Restdehnung nach den Temperaturzyklen (Bild 5.34, 5.35, 5.14).
- 8.) Eine feuchte Nachlagerung der Probekörper im Anschluß an die Tieftemperaturzyklen führt zu einem Rückgewinn an Festigkeit und Steifigkeit ("Selbstheilung"), der aber noch näher erforscht werden muß (Bild 5.40, 5.41).
- 9.) Eine Stahlfaserzugabe kann Festigkeits- und Steifigkeitsverluste verringern (Bild 5.39).
- 10.) Veränderungen der Struktur infolge von Temperaturzyklen können durch Messung der Porosität von Zementstein oder Mörtelproben sichtbar gemacht werden. Die Porositätsmessungen zeigen, daß die Gesamtporosität infolge Temperaturzyklen zunimmt und daß sich die Porenradialverteilung verändert, indem eine Porenvergrößerung stattfindet (Bild 5.42).

- 11.) Nach jeweils einem Zyklus - mit Variation der Tieftemperatur - wurde mit fallender Temperatur im Bereich bis  $-50^{\circ}\text{C}$  eine Zunahme der Gesamtporosität festgestellt, während sich im Bereich von  $-50$  bis  $-170^{\circ}\text{C}$  die Gesamtporosität nicht mehr veränderte (Bild 5.46).
- 12.) Ein funktionaler Zusammenhang zwischen der Zunahme der Gesamtporosität aller Poren mit Radien  $\geq 1000 \text{ \AA}$  und der Abnahme der Restfestigkeiten infolge von Tieftemperaturzyklen wurde aufgezeigt (Bild 5.48).
- 13.) Gefügeschädigungen lassen sich mit Hilfe von Ultraschalluntersuchungen nur qualitativ nachweisen (Bild 5.47).

Die Werkstoffeigenschaften von Beton, die in die Anwendungsnormen DIN 1045, DIN 4227 u.a. als Rechenwerte eingehen, gelten natürlich nicht für den Tieftemperaturbereich. Für die Konstruktion und Berechnung eines LNG-Behälters müssen die Eigenschaften des Betons vorab ermittelt und während der Bauausführung überwacht werden. Um hier reproduzierbare Prüfergebnisse zu erhalten und um die Werkstoffeigenschaften gezielt beeinflussen zu können, sind noch einige offene Grundlagenprobleme des Materialverhaltens zu klären und Vereinheitlichungen der Untersuchungsmethoden und der Anforderungskriterien an den Baustoff herbeizuführen (s. Abschn.6).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß fachgerecht hergestellter Beton für den Einsatz bei LNG-Temperaturen geeignet ist. Allerdings darf der Beton keiner dauernden oder wechselnden Durchfeuchtung ausgesetzt sein, die langfristig zu einer Sättigung führen könnte. Bei der Betonherstellung ist der Wasserzementwert auf 0,45 zu begrenzen (evtl. Einsatz von Betonzusatzmitteln BV und LP). Ansonsten sind die Festlegungen der DIN 1045 und DIN 4226 für frostbeständigen Beton zu beachten (vgl. Abschn. 7).

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] ACI Comitee 201: Durability of concrete in service. Proc. ACI, 59 1962 S.1771
- [2] Aoyagi, M.: Creep behaviours of concrete under low temperatures. Central Research Institute of Electric Power Industry, Japan 1646 Abiko-Shi Chiba (in Japanese)
- [3] ASTM: C 290, C 291, C 292, C 310
- [4] Badmann, R.: Das physikalisch gebundene Wasser des Zementsteins in der Nähe des Gefrierpunktes. Dissertation, TU München 1981
- [5] Badmann, R., Setzer, M.J.: Röntgenographische Untersuchung der Eisbildung in Zementstein. (Ice formation in hardened cement paste as studied by X-ray diffraction).
- [6] Badmann, R., Setzer, M.J.: Basis und Mechanismen des Frostangriffes. International Colloquium on Frost Resistance of Concrete, Vienna, June 1980
- [7] Bakker, R.F.M., Leewis, M.: Die Oberflächenqualität des Straßenbetons in Bezug auf die Frost-Tausalz-Widerstandsfähigkeit. International Colloquium on Frost-Resistance of Concrete, Vienna, June 1980
- [8] Beaudoin, J.J., McInnis, C.: The mechanism of frost damage in hardened cement paste. Cement and Concrete Research 4, 1974, S. 139/148
- [9] Berndt, H., Würth, E.: Verbesserung der Frost-Tausalzbeständigkeit von Beton. Betonsteinzeitung 37, 1971 S.133
- [10] Berwanger, C., Sarkar, A.F.: Effect of temperature and age on thermal expansion and modulus of elasticity of concrete. Behaviour of Concrete under Temperature Extremes, American Concrete Institute, SP 39-1, 1973, S. 1/21
- [11] Berwanger, C.: The modulus of concrete and the coefficient of expansion of concrete at below normal temperatures. ACI Spec. Publ. No. SP 25-8 1971, S. 192/233
- [12] Blümel, O.W., Stenho, G.: Neue Methoden zur Bestimmung der Frostbeständigkeit von Beton. International Colloquium on Frost-Resistance of Concrete, Vienna, June 1980
- [13] Bonzel, J., Siebel, E.: Neuere Untersuchungen über den Frost-Tausalz-Widerstand von Beton. beton 27 1977 S.153, 205, 237

- [14] Bonzel, J., Dahms, J.: Zur Prüfung des Frostwiderstandes von Betonzuschlag.beton 26 1976 H.5 S. 172/176 und H.6 S. 206/211
- [15] Bonzel, J.: FrühhoCHFester Beton mit Fließmittel für Verkehrsflächen.beton 27, 1977 S.394
- [16] Bonzel, J.: Beton mit hohem Frost-Tausalz-Widerstand.Beton und Fertigteiltechnik 12, 1973 S.888
- [17] Bonzel, J.: Beton mit hohem Frost- und Tausalz-Widerstand. Zementaschenbuch 1966/67, Bauverl., Wiesbaden, Berlin 1966 S.305
- [18] Brodersen, H.A.: Zum Frost-Tausalz-Widerstand von Beton und dessen Prüfung im Labor.Betoninformation 3/78 aus dem Forschungsinstitut Eisenhüttenschlacken,Duisburg - Rheinhhausen 1978 S.26
- [19] Browne, R.D., Bamforth, P.B.: The use of concrete for cryogenic storage,a summary of research,past and present. First International Conference on Cryogenic Concrete. Newcastle upon Tyne,England 25-27 March 1981
- [20] Bruggeling, A.S.G.: Prestressed concrete for the storage of liquefied gases.Viewpoint Publications,Cement and Concrete Association,London 1981
- [21] Chatterji, S.: Cem. Concr. Res. 8, 1978 S.461
- [22] Copeland, L.E., Verbeck, G.: The structures and properties of hardened cement paste.Principle Paper VI.Intern. Congr. Chemistry of Cement,Moskow,Sept. 1974
- [23] Czernin, W.: Zementchemie für Bauingenieure.Bauverlag GmbH. Wiesbaden und Berlin, 3.Auflage 1977
- [24] Diamond, S.: A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distributions of Portland cement pastes.Cement and Concrete Research, Vol.1 S. 531/445 1971
- [25] DIN 1045 (Ausc. 1972)
- [26] Dorner, H.W., Setzer, M.J.: Tieftemperatur und DTA-Untersuchungen des Zementsteingefüges bei unterschiedlichem Hydratationsgrad.Cement and Concrete Research Vol.10 Pergamon Press Ltd. 1980 S. 403/411
- [27] Elices, M.: Prestressed cryogenic concrete.A review of testing in Spain.First International Conference on Cryogenic Concrete.Newcastle upon Tyne,England 25-27 March 1981

- [28] Everett, D.H., Haynes, J.M.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 63, 697, 1964
- [29] Fagerlund, G.: Frost resistance of concrete with porous aggregates. The Swedish Cement and Concrete Research Inst. Extract from: Forskning Research 2 1978
- [30] Fagerlund, G.: The international cooperative test of the critical degree of saturation method of assessing the freeze-thaw resistance of concrete. *Materiaux et Constructions* 10, 1977 S.231
- [31] FIP - State of Art Report.: Cryogenic behaviour of materials for prestressed concrete. Final draft Sept. 1981. In Druckvorbereitung.
- [32] Fletscher, N.H.: The chemical physics of ice. Cambridge University Press 1970 S. 271
- [33] Gertis, K., Kießl, K., Werner, H., Wolfseher, U.: Hygrische Transportphänomene in Baustoffen. Deutscher Ausschluß für Stahlbeton, Heft 258 1976
- [34] Goast 4795
- [35] Goto, Y., Miura, T.: Experimental studies on properties of concrete cooled to above minus 160 grd. celsius. *Technology Reports, Tohoku Univ. Vol.44 No.2* 1979
- [36] Grübl, P.: Über die Rolle des Eises im Gefüge zementgebundener Baustoffe. *beton* 2/81 S. 54/58
- [37] Grübl, P., Sotkin, A.: Rapid ice formation in hardened cement paste mortar and concrete due to supercooling. *Cement and Concrete Research*, No. 3, 1980 S. 333/345
- [38] Grübl, P.: Einfluß der Feinstteile des Sandes auf die Frost-Tausalz-Beständigkeit von Beton. TU München Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung
- [39] Grübl, P., Erbaydar, S.: Untersuchungen über den Zerstörungsmechanismus von Beton bei Frost- und Tausalz - Beanspruchung. Abschlußbericht zum Forschungsauftrag Nr. 8.038 G 77A des Bundesministers für Verkehr, Bonn 1981
- [40] Harnik, A.B., Rösli, A.: Temperaturschock und Eigenspannungen in Beton unter Frost-Tausalzeinwirkungen. Bericht der Professur für Materialwissenschaften. ETH Zürich, 1974
- [41] Hartig, G.: Tieftemperatureigenschaften von Dehnungsmeßstreifen. VDI-Berichte Nr. 271 (1976)
- [42] Hilsdorf, H.K.: Austrocknung und Schwinden von Beton. Stahlbetonbau, Berichte aus der Forschung und Praxis (Festschrift Rüschi), Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn, 1969

- [43] Hilsdorf, H.K.: A method to estimate the water content of concrete shields. Nuclear Engineering and Design 6 S. 251/263 1967
- [44] Hobbs, P.V.: Ice Physics. Clarendon Press, Oxford 1974
- [45] Internationales Kolloquium "Frostbeständigkeit von Beton", Wien, Juni 1980, Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut des Vereins der Österreichischen Zementfabrikanten, Heft 33
- [46] Ivanyi, G., Schäper, M.: Kälteschockversuche an unbewehrten Betonscheiben. Forschungsberichte aus dem Fachbereich Bauwesen. Universität Gesamthochschule Essen, Mai 1981
- [47] Jones, F.E., Lea, F.M.: Methods of carrying out freezing and thawing tests on concrete. Report by the International Sub-Committee on Concrete for large Dams, 5th Congress for large Dams, Paris 1955
- [48] Joosting, R.: Bauzeitung 86, 1968 S.881
- [49] Kasami, H., Tanaka, Y., Kishima, S., Yamane, S.: Properties of concrete at very low temperature. First International Conference on Cryogenic Concrete. Newcastle upon Tyne, England 25-27 March 1981
- [50] Kayyali, O.A., Page, C.L., Ritchie, A.G.B.: Frost action on immature cement paste-microstructural features. Technical Paper ACI Journal No.77-29 July-August 1980
- [51] Könecke, R.: Straßenbau Technik 26, 1973 S.45
- [52] Kühn, S.: Flüssiggasbehälter. Ergebnisse der 10. Arbeitssitzung des IASS-Komitees "Rohre und Behälter", Delft 1980 Bauplanung-Bautechnik, Jg.35 Heft 1 S. 36/38 1981
- [53] Kyowa Electronic Instruments Co., LTD.: Engineering News, No.4 /224
- [54] Laucht, H.: Von den Eigenschaften des Eises. Mitteilungen des Franzius Institutes für Grund und Wasserbau der TH Hannover 23 1963 S. 196/225
- [55] Lentz, A.E., Monfore, G.E.: Thermal conductivity of concrete at very low temperatures. Journ. PCA 7 2/1965 S. 39/46
- [56] Lentz, A.E., Monfore, G.E.: Thermal conductivities of Portland-cement paste, aggregate and concrete down to very low temperatures. Journ. PCA 8, 3/1966 S. 27/35
- [57] Litvan, G.G., McIntosh, R.L.: Can. J. Chem. 41, 3095 1963

- [58] Litvan, G.G.: Adsorption systems at temperatures below the freezing point of the absorptive. *Adv. in Colloid and Interface Science* 9 1978 S. 253/302
- [59] Litvan, G.G.: Freeze-thaw durability of porous building materials, durability of building materials and components. *American Soci. for Testing and Materials. ASTM STP 691* 1980
- [60] Litvan, G.G.: Phase transitions of adsorbates: VI, Effect of deicing agents on the freezing of cement paste. *Journal American Ceramic Society*, V.58, No.1-2 S.26/30 1975
- [61] Ludwig, U., Schwiete, H.E.: Porosity measurements of cement pastes, cement mortars and concretes. *Proc. the 8. Conf. on Silicate Industry, Tamas, F. (ed), Akademiai Kiado, Budapest*, S. 235/251 1966
- [62] Marechal, J.C.: Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of concrete as a function of temperature and humidity. *Int. Sem. on Concrete for Nuclear Reactors, BAM, Berlin (W.)*, 5.-9.10.1970, topic 5 *ACI Spec. Publ. SP 34 Vol. I* S. 495/503
- [63] Meier, U.G.: Über das Gefrieren von Wasser in feinporösen Feststoffen. *beton* 29, 1/1979 S. 24/27
- [64] Meier, U.G., Harnik, A.B.: Das Gefrieren von Wasser in Zementstein bei verhinderter Verdunstung. *Cement and Concrete Research* 8 1978 S. 545/552
- [65] Mikhailow, K.V., Milovanov, A.F., Samoilenko, V.N.: Consideration of low temperature effect in design of isothermic reinforced concrete tanks. *First International Conference on Cryogenic Concrete. Newcastle upon Tyne, England 25-27 March 1981*
- [66] Modry, S.: Porosimetry of hardened cement pastes and concretes. *Porozimetrie a Jeji Ponziti (1969) S. 188/216 (Czech.) Abstr. from I. Amer. Ceram. Soc. 54 S.3* 1971
- [67] Monfore, G.E., Lentz, A.E.: Physical properties of concrete at very low temperatures. *Journ. PCA* 4, 2/1962 S. 33/39
- [68] Moskvin, V.M., Kaptien, M.M., Antonov, L.N.: Einfluß von Temperaturen unterhalb des Frostbereiches auf die Festigkeit und die elasto-plastischen Eigenschaften von Beton (in russisch). *Beton: Zelezbeton* 13, 10/1967 S. 18/21
- [69] Moskvin, V.M.: The durability of concrete at sub-zero temperatures. *FIP Spec. Rep. Nr. 9, London, 1970*
- [70] Muresan, M.: Applications of pressure porosimetry to ceramic products. *Materiaux et Constructions, Vol.6, No.33 S. 203/208* 1973

- [71] Neisecke, J.: Ein dreiparametrisches, komplexes Ultraschall-Prüfverfahren für die zerstörungsfreie Materialprüfung im Bauwesen. Dissertation TU Braunschweig, 1974
- [72] Nischer, P.: Künstliche Poren in Betonsteinen. International Colloquium on Frost-Resistance of Concrete, Vienna June 1980
- [73] Nischer, P.: Einführung von künstlichen Luftporen in Fließbeton. Betonwerk und Fertigteil-Technik, 6, 1977 S.285
- [74] Nischer, P.: Frost-Tausalz-Prüfung mit verschiedenen Verfahren. International Colloquium on Frost-Resistance of Concrete, Vienna June 1980
- [75] Nischer, P.: Vergleich der Ergebnisse der Frostprüfung nach ÖNORM B 3303, Rilem CDC 1 und ASTM C 666 - Procedure A. International Colloquium on Frost-Resistance of Concrete, Vienna June 1980
- [76] Nischer, P.: Der Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf das Ergebnis der Prüfung von Beton auf Frost-Tausalz-Beständigkeit. Zement und Beton Heft 2 1976
- [77] Önorm: Prüfung der Frost-Tausalz Beständigkeit von Betonbauteilen. Önorm B 3302, B 3306
- [78] Okada, T., Iguro, M.: Bending behaviour of prestressed concrete beams under low temperature. J. of Japan Prestressed Concrete Engineering Association, Vol. 20, Special Issue for 8th FIP Congress 1978 S. 17/35
- [79] Pihlajavaara, S.E.: On the main features and methods of investigation of drying and related phenomena in concrete. Thesis University of Helsinki, 1965
- [80] Podvalnyi, A.M.: Phenomenological aspect of concrete durability theory. Materiaux et Constructions Vol.9 No.51
- [81] Podvalnyi, A.M.: Zeitschrift für Ingenieurphysik 25, S. 361, 1973
- [82] Powers, T.C.: Basic considerations pertaining to freezing-and-thawing tests. Proc. ASTM Vol.55 S. 1132/1155 1955
- [83] Powers, T.C., Brownyard, T.L.: Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. PCA Bull. 22 S. 472 ff. 1948
- [84] Powers, T.C.: The air requirement of frost resistant concrete. Proc. Highway Res. Board V 29, 1949, S. 184/211
- [85] Powers, T.C.: A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete. ACI Journal, Proc. Vol.41 No.4 S. 245/272 1965

- [86] Radjy, F.: A thermodynamic study of the system hardened cement paste and water and its dynamic mechanical response as a function of temperature. Dissertation, Stanford University, 1968 Department of Civil Engineering, Stanford University, Technical Report Nr.90
- [87] RILEM: Methods of carrying out and reporting freeze/thaw test on concrete without de-icing chemicals. RILEM CDC1 1977
- [88] Rösli, A., Harnik, A.B.: Zur Frost-Tausalz-Beständigkeit von Beton. Schweizer Ingenieur und Architekt. Heft 46 1979
- [89] Romberg, H.: Einfluß der Zementart auf die Porengrößenverteilung im Zementstein. Tonindustrie Zeitung 95 Nr.4 1971
- [90] Rose, D.A.: Water movement in unsaturated porous materials. RILEM - Bulletin No.29, S. 119/124, 1965
- [91] Rostasy, F.S.: Zur Theorie der Austrocknung und des Schwindens zementgebundener Massen. Zement - Kalk - Gips. Jahrgang 13, Heft 3, S. 93/103, 1960
- [92] Rostasy, F.S., Schneider, U., Wiedemann, G.: Behaviour of mortar and concrete at extremely low temperatures. Cement and Concrete Research, Vol. 9, No.3 1979 S. 365/376
- [93] Rostasy, F.S., Schneider, U., Wiedemann, G.: Ein Beitrag zum Tieftemperaturverhalten von Zementmörtel und Beton. Forschungsbeiträge für die Baupraxis. (Kordina-Festschrift) Verlag Wilhelm Ernst & Sohn, 1979 S. 115/131
- [94] Rostasy, F.S., Wiedemann, G.: Festigkeit und Verformung von Beton bei sehr tiefer Temperatur. beton 30 Heft 2 1980 S. 54/59
- [95] Rostasy, F.S., Weiß, R., Wiedemann, G.: Changes of pore structure of cement mortars due to temperature. Cement and Concrete Research, Vol.10 No.2 1980 S.157/164
- [96] Rostasy, F.S., Wiedemann, G.: Stress-strain-behaviour of concrete at extremely low temperatures. Cement and Concrete Research, Vol.10 No.4 1980 S. 565/572
- [97] Rostasy, F.S., Wiedemann, G.: Strength, deformation and thermal strains of concrete at cryogenic conditions. First International Conference on Cryogenic Concrete. Newcastle upon Tyne, England March 1981
- [98] Rostasy, F.S., Wiedemann, G.: Abkühlversuch an einer Betonplatte. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz, TU Braunschweig, Untersuchungsbericht vom 10.10.1979

- [99] Rostasy, F.S., Scheuermann, J., Wiedemann, G.: Verhalten von Spann- und Bewehrungsstahl bei tiefen Temperaturen. Beton + Fertigteil - Technik, H 2/3, 1982
- [100] Rostasy, F.S., Henning, W., Wiedemann, G.: Zugversuche an Spanngliedern und Druckversuche an Ankerplatten bei -196 Grd. Celsius. Untersuchungsberichte Nr. 79 1919, 80 003, 80 1345, 80 1346, 81 322, 81 1613 der Amtlichen Materialprüfanstalt für das Bauwesen, Braunschweig (unveröffentlicht).
- [101] Schäfer, A.: Frostwiderstand und Porengefüge des Betons. Beziehungen und Prüfverfahren. Schriftenreihe DAfStb 167 1965 S.1
- [102] Schäfer, A.: Über den Frost- und Tausalz-widerstand von Beton. Tonindustrie Zeitung 89, 1965 S.241
- [103] Schimmelwitz, P., Henk, B.: Dykerhoff Zementwerke, Techn. Wiss. Mit. Nr.1 1964
- [104] Seaman, I.C., Washa, G.W.: Variation of mortar and concrete properties with temperature. Proc. ACI 54, 1957 S. 385/395
- [105] Sellevold, E.J., Bager, D.H.: Some implications of calorimetric ice formation results for frost resistance testing of cement products. Working Paper for: International Colloquium on Frost-Resistance of Concrete, Vienna June 1980
- [106] Setzer, M.J.: Einfluß des Wassergehaltes auf die Eigenschaften des erhärteten Beton. Deutscher Ausschluß für Stahlbeton. Heft 280 1977
- [107] Siebel: Frost- und Tausalz-widerstand von Beton-erzeugnissen. Ulmer Beton und Fertigteiltage 1976
- [108] Smolczyk, H.G., Romberg, H.: Der Einfluß der Nachbehandlung und der Lagerung auf die Nacherhärtung und Porenverteilung von Beton. Tonindustrie Zeitung 100, Heft 10, Heft 11, 1976
- [109] Sommer, H.: Die Sande Österreichs. Zement und Beton 24 1979 S.14
- [110] Sommer, H.: Frostbeständigkeit von Zuschlag. Zement und Beton 25 1980 S.3
- [111] Sommer, H.: Ein neues Verfahren zur Erzielung der Frost-Tausalz-Beständigkeit des Betons. Betonwerk und Fertigteil-Technik 9 1978 S.476
- [112] Sommer, H.: Einfluß des W/Z-Wertes auf die erforderliche MHK-Dosierung für frost-tausalz-beständigen Beton. Untersuchungsbericht B 401 vom 17.11.1978, Zementforschungsinstitut Wien

- [113] Sommer, H.: Einfluß der Nachbehandlung auf die Frost-Tausalz-Beständigkeit von Betonoberflächen. Untersuchungsbericht B 306 des Forschungsinstituts des Vereins der österreichischen Zementfabrikanten.
- [114] Springenschmid, R.: Erfahrungen bei der Verwendung von Luftporenbildnern im Straßenbau. Betonwerk + Fertigteil - Technik, Heft 8, 1972
- [115] Springenschmid, R., Grübl, P.: Der Einfluß der Feinstteile des Sandes auf die Frost-Tausalz-Beständigkeit von Beton. Abschlußbericht über den Forschungsauftrag Nr.8.028 G 76 D des BMV, Bonn 1980
- [116] Springenschmid, R.: Imprägnierungen von alten und neuen Betondecken. Straßen- und Tiefbau 21 1967 S.739
- [117] Stenho, G.: Practical experiments making use of the critical degree of saturation method to determine the freeze/thaw resistance of concrete. International Colloquium on Frost-Resistance of Concrete, Vienna June 1980
- [118] Stenho, G., Blümel, O.W.: Eine kritische und vergleichende Betrachtung der Frostbeständigkeitsprüfung nach Önorm B 3303 und nach Richtlinien der RILEM Kommission 4 CDC, Mitteilungen aus dem Institut für Baustofflehre und Materialprüfung an der Universität Innsbruck 1, 20, 1979
- [119] Stockhausen, N., Dorner, H., Zech, B., Setzer, M.J.: Untersuchung von Gefriervorgängen in Zementstein mit Hilfe der DTA. Cement and Concrete Research, Vol.9, No.6 1979 S. 783/794
- [120] Stockhausen, N., Setzer, M.J.: Anomalien der thermischen Ausdehnung und Gefriervorgänge in Zementstein. TIZ-Fachberichte Rohstoff. Engineering Heft 2/80 104. Jahrgang 1980
- [121] Stockhausen, N.: Die Dilatation hochporöser Festkörper bei Wasseraufnahme und Eisbildung. Dissertation, TU München, 1981
- [122] Tognon, G.: Behaviour of mortars and concretes in the temperatures ranging from +20 grd. celsius to -196 grd. celsius 5th Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968, Proc. Part III S. 229/248
- [123] Turner, F.H.: Concrete and Cryogenics. Viewpoint Publications Cement and Concrete Association, London 1979
- [124] Übelhack, H.J.: Einfluß der Kopplung der kolloidalen Hydrate auf die mechanischen Eigenschaften des Zementsteins - Eine Mößbauereffekt Studie. Dissertation, TU München, 1976
- [125] U.S. Bureau of Reclamation, Concr. Lab. Rep. No. C - 810 1955

- [126] Van Biervliet, L., Mortelmans, F.: On the cryogenic behaviour of a reinforced concrete slab 400 mm in depth by 5 m in diameter, locally subjected to a sudden temperature drop of 214 degree Celsius. First International Conference on Cryogenic Concrete. Newcastle upon Tyne, England 25-27 March 1981
- [127] Vanhanen, A., Vesikari, E., Poijärvi, H.: Frost resistance tests on concrete with hollow microspheres. Technical Research Centre of Finland SF-02150 Espoo 15 Finland auch: Int. Coll. on Frost Action, Wien 1980
- [128] Verbeck, G.J., Klieger, P.: Calorimeter-strain apparatus for study of freezing and thawing concrete. Highway Res. Board Bull. Nr. 176, 1958 S. 9/12
- [129] Verbeck, G., Landgren, R.: Influence of physical characteristics of aggregates on frost resistance of concrete. Proc. ASTM 60 1960 S.1063  
s.a.: Verhalten der Zuschlagstoffe im Beton unter Frosteinwirkung. Zement-Kalk-Gips 17 1964 S.18
- [130] Walz, K.: Anleitung für beständigen Beton. beton 7 1979
- [131] Walz, K., Wischers, G.: Über Aufgaben und Stand der Beton-technologie. beton 10/1976, S. 403/408 , 11/1976, S. 442/444 12/1976, S.476/480
- [132] Walz, K., Schäfer, A.: Untersuchungen über den Frost-Tausalz-Widerstand von Gehwegplatten aus Beton. beton 15 1965 S.429
- [133] Walz, K., Weil, G.: Feststellungen über den Einfluß luft-porenbildender Zusatzmittel auf die Festigkeit und die dynamische Elastizitätszahl von Beton bei Frostwechseln. Der Bauingenieur 30 1955 S.15
- [134] Walz, K.: Über den Einfluß des Zements auf den Widerstand des Betons gegen häufiges Durchfrieren. beton 10 1960 S.164
- [135] Walz, K.: Luftporenbildende Betonzusatzmittel. Schriftenreihe DAfStb 123 1956
- [136] Walz, K., Springenschmid, R.: Betonstraßen und Tausalzeinwirkungen. beton 12 1962 S.507
- [137] Werse H.-P.: Erfahrungen bei der Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstandes von Beton. beton 12/79 S. 435/440 1979
- [138] Wiedemann, G., Sprenger, K.-H.: Zur Messung der Temperaturdehnung von Beton und Stahl im Tieftemperaturbereich. Mitteilungsblatt für die amtliche Materialprüfung in Niedersachsen. Heft 20/21, 1980/81

- [139] Wischers, G., Dahms, J.: Das Verhalten des Betons bei sehr niedrigen Temperaturen. beton 20 4/1970 S. 135/139 5/1970 S. 195/201
- [140] Wischers, G., Locher, F.: Beiträge. Zementtaschenbuch neueste Ausgabe. Herausgeber: Verein deutscher Zementfabrikanten Bauverlag 1976
- [141] Yamane, S., Kasami, H., Okuno, T.: Properties of concrete at very low temperatures. ACI Douglas McHenry Int. Symp. on Concrete and Concrete Structures, SP 55 Paper 9 1978
- [142] Zech, B.: Zum Gefrierverhalten des Wassers im Beton. Dissertation, TU München, 1981
- [143] Zement Taschenbuch (neueste Ausgabe): Verein Deutscher Zementwerke, Bauverlag GmbH, Wiesbaden - Berlin.
- [144] Zimbelmann, R.: Über das Verhalten von Zementstein und Beton bei niedrigen Temperaturen. Otto-Graf-Institut, Universität Stuttgart, Schriftenreihe Heft 67, Heft 68, 1975

In der Schriftenreihe des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, die im Selbstverlag herausgegeben wird, sind bisher erschienen:

- Heft 1: Über das Verdunstungsverhalten und den Nachweis öli-ger Holzschutzmittel. (1962)  
von Rolf Deters -vergriffen-
- Heft 2: Das Verhalten von Stahlbeton- und Spannbetonbau-teilen unter Feuerangriff. (1963)  
von Karl Kordina -vergriffen-
- Heft 3: Zur Stabilitätsfrage des Zweigelenkbogens mit biegeweichem Zugband und schlaffen Hängestangen. (1963)  
von Josef Eibl -vergriffen-
- Heft 4: Ein Verfahren zur Bestimmung des Vorspannverlu-stes infolge Schlupf in der Verankerung.  
Zur Frage der Temperaturbeanspruchung von kreiszylindrischen Stahlbetonsilos. (1964)  
von Karl Kordina und Josef Eibl
- Heft 5: Über den Schalungsdruck von Frischbeton. (1964)  
von Helmut Ertingshausen
- Heft 6: Transportphänomene in Betonporen. (1966)  
von Nils Valerian Waubke
- Heft 7: Ein Beitrag zur rechnerischen Bemessung von brandbeanspruchten balkenartigen Stahlbetonbau-teilen. (1967)  
von Herbert Ehm -vergriffen-
- Heft 8: Möglichkeiten der Bestimmung der kritischen Last von Stab- und Flächentragwerken mit Hilfe ihrer Eigenfrequenz. (1967)  
von Joachim Steinert -vergriffen-
- Heft 9: Untersuchungen an dämmschichtbildenden Feuer-schutzmitteln. (1967)  
von Axel Lämmke -vergriffen-
- Heft 10: Beitrag zur Frage der Kippstabilität aufgehängter Balkenträger und gerader, flächenartiger Träger. (1968)  
von Kamal Fouad Rafla -vergriffen-
- Heft 11: Die Traglast von offenen, kreisförmigen Stahlbe-tonquerschnitten - Brazier-Effekt -. (1968)  
von György Ivanyi -vergriffen-
- Heft 12: Brandverhalten verschiedener Bauplatten aus Bau-stoffen der Klassen A und B, insbesondere aus Baustoffen der Klasse A 2. (1969)  
von Claus Meyer-Ottens -vergriffen-

- Heft 13: Zum Tragverhalten von kreisförmigen Doppelsilos unter Berücksichtigung der Eigensteifigkeit des Füllgutes. (1969)  
von Günther Fuchs -vergriffen-
- Heft 14: Wände aus Holz und Holzwerkstoffen unter Feuerangriff. (1970)  
von Claus Meyer-Ottens -vergriffen-
- Heft 15: Beurteilung von Bauwerksfestigkeiten an Hand von Betongütewürfeln und -bohrproben. (1970)  
von Ralf Lewandowski -vergriffen-
- Heft 16: Untersuchungen zur Frage der Rissesicherung von leichten Trennwänden aus Gips-Wandbauplatten. (1970)  
von Fritz Joachim Neubauer -vergriffen-
- Heft 17: Brandverhalten von Bauteilen aus dampfgehärtetem Gasbeton. (1970)  
von Claus Meyer-Ottens und Karl Kordina
- Heft 18: Die Stahlblech-Holz-Nagelverbindung und ihre Anwendung - Grundlagen und Bemessungsvorschläge -. (1971)  
von Wilfried Bödeker
- Heft 19: Bauaufsichtliche Brandschutzvorschriften - Beispiele für ihre Erfüllung bei Wänden, Brandwänden und Decken -. (1971)  
von Claus Meyer-Ottens -vergriffen-
- Heft 20: Das Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbetonbrückenpfeilern mit Rollenlagern. (1972)  
von Kurt Liermann
- Heft 21: Zum Trag- und Verformungsverhalten ebener Stockwerksrahmen aus Stahlbeton. (1972)  
von Bela Janko
- Heft 22: Zur Frage des Spannungsrißkorrosionsverhaltens kohlenstoffarmer Betonstähle in Nitratlösungen unter Berücksichtigung praxisnaher Verhältnisse. (1972)  
von Ulf Nürnberger
- Heft 23: Zur Frage der Abplatzungen an Betonbauteilen aus Normalbeton bei Brandbeanspruchung. (1972)  
von Claus Meyer-Ottens -vergriffen-
- Heft 24: Über die Steinkohlenflugasche und ihre Wirkung auf die Eigenschaften von Leichtbeton mit geschlossenem Gefüge im frischen und festen Zustand. (1973)  
von Hassan Taha El-Arousy
- Heft 25: Mechanismen der Spannungskorrosion von Spannstählen im Hinblick auf ihr Verhalten in Spannbetonkonstruktionen. (1973)  
von Günter Rieche

- Heft 26: Beitrag zur rechnerischen Ermittlung von Zwangsschnittgrößen unter Berücksichtigung des wirklichen Verformungsverhaltens des Stahlbetons. (1974)  
von Eckhard Tennstedt
- Heft 27: Zur Kinetik festigkeitsmindernder Reaktionen in Normalbetonen bei hohen Temperaturen. (1973)  
von Ulrich Schneider -vergriffen-
- Heft 28: Ein dreiparametrisches, komplexes Ultraschall-Prüfverfahren für die zerstörungsfreie Materialprüfung im Bauwesen. (1974)  
von Jürgen Neisecke
- Heft 29: Traglastermittlung an Stahlbeton-Druckgliedern. (1974)  
von Karl Kordina, Peter Maack und Olaf Hjorth
- Heft 30: Brücksichtigung der Torsionssteifigkeit von Randbalken bei Stahlbetondecken. (1974)  
von Josef Eibl und György Ivanyi -vergriffen-
- Heft 31: Stabilitätsnachweise von Rahmensystemen im Stahlbetonbau. (1974)  
von Karl Kordina und Bela Janko
- Heft 32: Ein Beitrag zur Frage der Festigkeiten und des hohen Verbundverhaltens von Stahl und Beton bei hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten. (1976)  
von Olaf Hjorth
- Heft 33: Traglastberechnung instationär thermisch belasteter Stahlbetondruckglieder mittels zwei- und dreidimensionaler Diskretisierung. (1976)  
von Wolfram Klingsch -vergriffen-
- Heft 34: Thermische Zerstörung natürlicher Zuschlagstoffe im Beton. (1977)  
von Farid Djamous -vergriffen-
- Heft 35: Zur Frage des Trag- und Verformungsverhaltens ebener Stahlbetonrahmen im Brandfall. (1977)  
von Ataman Haksever -vergriffen-
- Heft 36: Ein Beitrag zur Traglastermittlung von vierseitig gelagerten Stahlbetonwänden. (1977)  
von Karl-Heinz Storkebaum
- Heft 37: Zur thermischen Beanspruchung von Außenstützen im Brandfall. (1977)  
von Rolf Bechtold
- Heft 38: Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kiesbeton aus dem Wassereindringverhalten. (1978)  
von Joachim Steinert
- Heft 39: Ein haufwerkstheoretisches Modell der Restfestigkeit geschädigter Betone. (1978)  
von Rolf Weiß

- Heft 40: Zum Schwingkriechen von Beton. (1978)  
von Willi Alda
- Heft 41: Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbeton-  
und Spannbetonbalken mit rechteckigem Querschnitt  
unter kombinierter Beanspruchung aus Biegung,  
Querkraft und Torsion. (1079)  
von Manfred Teutsch
- Heft 42: Ein Beitrag zur Frage des Kriechens und der Rela-  
xation von Beton unter hohen Temperaturen.  
(1979)  
von Ulrich Schneider -vergriffen-
- Heft 43: Veröffentlichungen 1967 - 1979.
- Heft 44: Druckmessungen in Silozellen mit einer neu ent-  
wickelten Sonde. (1979)  
von Karl Kordina und Helmut Fröning
- Heft 45: Ein Beitrag zur Zuverlässigkeit frei gelagerter  
Stahlbetonstützen unter genormter Brandeinwir-  
kung. (1980)  
von Volker Henke
- Heft 46: Wärmebilanzrechnungen für Brandräume mit unter-  
schiedlichen Randbedingungen (Teil I). (1981)  
von Ulrich Schneider und Aysen Haksever
- Heft 47: Partiiell brandbeanspruchte Stahlbetondecken - Be-  
rechnung des inneren Zwanges mit einem Scheiben-  
modell -. (1981)  
von Robert Walter
- Heft 48: Zum Verformungsverhalten gerissener Stahlbeton-  
balken unter Einschluß der Mitwirkung des Betons  
auf Zug in Abhängigkeit von Last und Zeit.  
(1981)  
von Björn Svensvik
- Heft 49: Veröffentlichungen 1967 - 1981.
- Heft 50: Die Steifigkeit und das Verformungsverhalten von  
Stahlbeton- und Spannbetonbalken unter kombinier-  
ter Beanspruchung aus Torsion, Biegemoment, Quer-  
kraft und Axialkraft. (1982)  
von Surendra K. Ojha
- Heft 51: Zusammenstellung und Anwendung Bayes'scher Ver-  
fahren bei der Stichprobenbeurteilung. (1982)  
von Volker Henke
- Heft 52: Stahlbetonstützen mit Rechteckquerschnitten bei  
natürlichen Bränden. (1982)  
von Ataman Hakasever
- Heft 53: Untersuchung des Riß- und Verformungsverhaltens  
segmentärer Spannbetonbauteile. (1982)  
von Viggo Weber

**Heft 54: Zur Tragfähigkeit von Verklebungen zwischen Bau-  
stahl und Beton - Geklebte Bewehrung -. (1982)  
von Ernst-Holger Ranisch**