

Volkert Feldrappe und Christoph Müller, Düsseldorf

# Auswirkungen einer Frostbeanspruchung auf dichte hochfeste Betone

## Effects of freeze-thaw attack on dense high-strength concrete

### Übersicht

Eine der wichtigsten Anforderungen an moderne Betonbauwerke ist die Dauerhaftigkeit. Sie beinhaltet auch den Widerstand gegenüber einer Frostbeanspruchung. Laboruntersuchungen zum Frostwiderstand hochfester Betone ohne künstlich eingeführte Luftporen erbrachten z.T. widersprüchliche Ergebnisse, ohne dass dabei das beobachtete Materialverhalten abschließend geklärt werden konnte. Die Untersuchungen, über die hier berichtet wird, hatten zum Ziel, grundlegende Unterschiede zwischen hochfesten Betonen ohne und mit Silikastaub herauszuarbeiten, um den Frostwiderstand solcher Betone besser bewerten zu können. Hierzu wurde die Frostbeanspruchung im Labormaßstab mithilfe des CF/CIF-Verfahrens nachgestellt. Das Gefüge der Betone wurde sowohl während der Sättigungsphase als auch im Zuge der Frostprüfung untersucht. Die Änderung des dynamischen Elastizitätsmoduls als Indikator für eine innere Gefügeschädigung wurde eingehend gemessen und mit der Spaltzugfestigkeit als mechanische Kenngrößen korreliert. Die silikastaubhaltigen hochfesten Betone mit einem äquivalenten Wasserzementwert  $\geq 0,35$  wiesen bei der Prüfung im Labor keinen ausreichenden Frostwiderstand auf. Der dynamische E-Modul fiel innerhalb weniger Frost-Tau-Wechsel stark ab. Als Schädigungsursache wurde ein Überschreiten einer kritischen Sättigung des Porenraums nachgewiesen. Der Porenfüllungsgrad zu Beginn des CF/CIF-Versuchs solcher Betone war im Vergleich zu dem der Betone ohne Silikastaub höher, wodurch die kritische Sättigung innerhalb weniger Frost-Tau-Wechsel erreicht wurde.

### 1 Einleitung

Betonbauwerke oder -bauteile sind Umwelteinflüssen wie z.B. einer Frost- oder Frost-Tausalz-Beanspruchung ausgesetzt. Gegenüber diesen Einwirkungen müssen sie während ihrer gesamten Nutzungsdauer einen ausreichenden Widerstand aufweisen. In den gültigen Regelwerken sind entsprechend der zugeordneten Expositionsklasse Anforderungen an die Ausgangsstoffe und die Betonzusammensetzung vorgeschrieben. Diese betontechnischen Vorgaben beruhen auf langjährigen baupraktischen Erfahrungen mit normalfesten Betonen. Mit diesen Vorgaben ist bei sachgerechter Verarbeitung und Nachbehandlung ein hoher Frost- bzw. Frost-Tausalz-Widerstand sichergestellt. Derart umfangreiche Erfahrungen liegen mit hochfesten Konstruktionsbetonen nicht vor. Grundsätzlich weisen hochfeste Betone ein sehr dichtes Gefüge auf, weshalb sie auch ohne ein künstlich eingeführtes Luftporensystem einen hohen Frost- bzw. Frost-Tausalz-Widerstand aufweisen sollten. Jedoch wird in der Literatur von zum Teil widersprüchlichen Ergebnissen sowohl bei Laboruntersuchungen als auch bei Auslagerungsversuchen berichtet.

Am Forschungsinstitut der Zementindustrie wurden in den letzten Jahren umfangreiche Untersuchungen zum Frostwiderstand dichter hochfester Betone durchgeführt. Neben der Frage der Bewertung solcher Betone hinsichtlich des Frostwiderstands sowohl während der Einleitungs- d.h. Wassersättigungs- als auch der Schädigungsphase stand auch die Klärung des beobachteten unterschiedlichen Materialverhaltens im Mittelpunkt.

### Abstract

Durability is one of the most important requirements in modern concrete technology. It also includes the resistance to freeze-thaw attack. Previous laboratory investigations into the freeze-thaw resistance of high-strength concretes without artificial air voids gave inconsistent results, and the causes underlying the observed material behaviour were not conclusively identified. The investigations that are reported here were aimed at working out the fundamental differences between high-strength concretes with and without silica fume in order to enable a better evaluation of the freeze-thaw resistance of these concretes. The freeze-thaw attack was reproduced on a laboratory scale with the CF/CIF method. The concrete microstructure was examined during the saturation phase as well as in the course of the freeze-thaw test. The change of dynamic elastic modulus as an indicator for internal deterioration was scrutinised and correlated with tensile splitting strength as a mechanical parameter. The high-strength concretes containing silica fume and having an equivalent water/cement ratio  $\geq 0.35$  turned out not to possess adequate freeze-thaw resistance in laboratory tests. The dynamic elastic modulus decreased sharply within a few freeze-thaw cycles. The fact that the pore space had exceeded a critical saturation threshold was shown to be the reason for the damage. At the start of the CF/CIF test the degree of pore filling in these concretes was higher than in the concretes without silica fume, so the critical saturation threshold was reached within a few freeze-thaw cycles.

### 1 Introduction

Concrete structures or structural elements are exposed to the effects of the environment, such as freeze-thaw attack with or without de-icing salt. They must exhibit adequate resistance to these effects during their entire service lives. Requirements for the constituent materials and the concrete composition are stipulated in the relevant regulatory data to suit the designated exposure class. These concrete technology specifications are based on many years of practical building experience with normal-strength concretes. With appropriate processing and curing these specifications ensure a high level of resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt. This type of comprehensive experience is not available for high-strength structural concretes. Basically, high-strength concretes have a very dense microstructure, which means that they should also exhibit a high resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt even without an artificially entrained air void system. However, the literature contains reports of results both from laboratory investigations and from outdoor storage tests that are sometimes contradictory.

Extensive investigations into the freeze-thaw resistance of dense, high-strength, concretes have been carried out at the Research Institute of the Cement Industry in recent years. In addition to the question of evaluating such concretes with respect to freeze-thaw resistance during both the introductory, i.e. water saturation, phase and the harmful phase the investigations also focussed on explaining the varying material behaviour observed.

## 2 Stand der Erkenntnisse

Zahlreiche Wissenschaftler haben Modelle veröffentlicht, mit deren Hilfe die grundlegenden Vorgänge im Gefüge zementgebundener Baustoffe bei Temperaturen  $< 0^\circ\text{C}$  beschrieben werden können. Aus den Beobachtungen wurden Randbedingungen abgeleitet, unter denen ein Schaden infolge eines Frostangriffs auftreten kann.

Beim Gefrieren von Wasser können in porösen Stoffen Spannungen auftreten, da der Phasenübergang mit einer rd. 9 %igen Volumenvergrößerung verbunden ist und ungefrorenes Wasser vor der Eisfront unter Druck gesetzt wird [2]. Beim Abkühlen wird aufgrund von Wasserdampfpartialdruckunterschieden ungefrorenes Wasser aus den Gelporen zum Eis in den Kapillarporen transportiert [3, 4]. Beim Erwärmen bildet sich dann im Gel ein Unterdruck, wodurch ein „Pumpeffekt“ entsteht. Durch eine wiederholte Frost-Tau-Wechsel-Belastung kann hierdurch der Feuchtegehalt deutlich den Wert übersteigen, der durch kapillares Saugen maximal erreichbar ist [4]. Gefügeschäden treten allerdings erst auf, wenn beim Einfrieren im Gefüge genügend freies Wasser vorhanden ist und gleichzeitig kein ausreichender Ausweichraum (offene Porosität) zur Verfügung steht, wenn der Transport des Porenwassers zum Ausweichraum behindert ist oder die Strecke vom Ort der Eisbildung zum Ausweichraum zu lang ist und wenn die entstehenden Gefügespannungen die Zugfestigkeit des Materials übersteigen. Die Beziehung zwischen Feuchtegehalt und zur Verfügung stehendem Porenvolumen wird als relativer Porenfüllungsgrad (RPF) oder Sättigung bezeichnet. Nach Fagerlund [5] wird nach Erreichen einer „kritischen Sättigung“ der Beton innerhalb weniger Frosttauwechsel stark geschädigt.

Da hochfeste Betone gewöhnlich mit geringen äquivalenten Wasserzementwerten ( $w/z_{\text{eq}}$ ) hergestellt werden, weisen sie i.d.R. eine geringe Kapillarporosität auf. Die Gefügedichtigkeit wird zusätzlich durch die Reaktion pozzolanischer Zusatzstoffe wie Silikastaub und durch die Füllerwirkung unhydratisierter Zementpartikel oder unreaktiver Zusatzstoffkörner erhöht. Durch den Einsatz von Silikastaub verdichtet sich auch die Kontaktzone zwischen Zementsteinmatrix und Gesteinskörnung [6, 7]. Aufgrund ihrer Zusammensetzung sollten hochfeste Betone daher auch ohne künstlich eingeführte Luftporen einen hohen Frostwiderstand aufweisen können.

In der Literatur wurden jedoch widersprüchliche Ergebnisse über die Prüfung des Frostwiderstands solcher Betone veröffentlicht [8, 9]. Besonders im Bereich äquivalenter Wasserzementwerte zwischen 0,35 und 0,25 kann demnach keine sichere Aussage getroffen werden. Neuere Untersuchungen an ausgelagerten Probekörpern bestätigen, dass ein Beton mit einem ( $w/z_{\text{eq}}$ ) um 0,35 ohne ein künstliches Luftporensystem hinsichtlich seines Frostwiderstands als kritisch einzustufen ist [10].

## 3 Forschungsziel

Die Auswertung der vorliegenden Forschungsergebnisse zeigt, dass der Kenntnisstand über die Dauerhaftigkeit von Hochleistungsbetonen mit äquivalenten Wasserzementwerten ( $w/z_{\text{eq}} \leq 0,40$ ) gegenüber einem Frostangriff nicht ausreichend ist, um die Auswirkungen und Zusammenhänge einer Frostschädigung differenziert und zielsicher beschreiben zu können. Mit den nachfolgend dargestellten Untersuchungen sollten neue Erkenntnisse zum Frostwiderstand dichter, hochfester Betone sowohl während der Sättigungs- als auch der Schädigungsphase gewonnen werden. Dazu wurden insbesondere Korrelationen zwischen der in Frostversuchen gewonnenen Änderung des dynamischen E-Moduls und anderen Betoneigenschaften wie der Spaltzugfestigkeit ermittelt und Gefügeuntersuchungen durchgeführt.

## 4 Ausgangsstoffe, Betonzusammensetzung und Lagerung

Zur Herstellung aller Betone wurde ein handelsüblicher Portlandzement CEM I 42,5 R verwendet. Silikastaubhaltige Betone wurden unter Verwendung einer Silikastaubsuspension mit einem Feststoffanteil von rd. 50 M.-% hergestellt. Als Gesteinskörnung kamen Rheinkies und Sand aus lokalen Vorkommen mit einer

## 2 Current state of knowledge

Numerous scientists have published models with which it is possible to describe the underlying processes taking place in the microstructure of cement-bonded building materials at temperatures  $< 0^\circ\text{C}$ . These observations have been used to deduce the general conditions under which damage can occur as a result of freeze-thaw attack.

Stresses can occur in porous substances when water freezes because the phase transition is associated with an increase in volume of about 9 % and any unfrozen water ahead of the ice front is placed under pressure [2]. During the cooling any unfrozen water is transported from the gel pores to the ice in the capillary pores because of the differences in water vapour partial pressure [3, 4]. A negative pressure is then formed in the gel during warming, resulting in a “pump effect”. During exposure to repeated freeze-thaw cycles this can cause the moisture content to exceed the maximum value that can be achieved by capillary suction to a significant extent [4]. However, damage to the microstructure only occurs if sufficient free water is available in the microstructure during freezing and at the same time if there is not enough alternative space (open porosity) available, if the transport of the pore water to the alternative space is prevented, if the distance from the location of ice formation to the alternative space is too long and if the stresses produced in the microstructure exceed the tensile strength of the material. The relationship between moisture content and available pore volume is designated the relative degree of pore filling (RDPF) or saturation. According to Fagerlund [5] the concrete becomes severely damaged within a few freeze-thaw cycles after a “critical saturation” has been reached.

High-strength concretes are normally produced with low equivalent water/cement ratios ( $w/c_{\text{eq}}$ ) so as a rule they have low capillary porosities. The impermeability of the microstructure is also increased by the reaction of pozzolanic additions, such as silica fume, and the filler effect of unhydrated cement particles or unreacted grains of additions. The contact zone between the hardened cement paste matrix and the aggregate is also consolidated by the use of silica fume [6, 7]. Because of their compositions high-strength concretes should therefore also be able to exhibit a high freeze-thaw resistance without any artificially entrained air voids.

However, contradictory results concerning the testing of the freeze-thaw resistance of such concretes have been published in the literature [8, 9]. This means that no reliable statements can be made, especially in the range of equivalent water/cement ratios between 0.35 and 0.25. Fairly recent investigations with test specimen stored outdoors confirm that concrete with a  $w/c_{\text{eq}}$  of around 0.35 without an artificial air void system should be classified as critical with regard to its freeze-thaw resistance [10].

## 3 Research objective

Evaluation of the available research results shows that the current understanding of the durability of high performance concretes with equivalent water/cement ratios  $w/c_{\text{eq}} \leq 0.40$  exposed to freeze-thaw attack is not sufficient to differentiate between, and give reliable descriptions of, the effects and relationships involved in freeze-thaw damage. The investigations described below were intended to obtain new information concerning the freeze-thaw resistance of dense, high-strength, concretes during both the saturation and the damage phases. In particular, correlations were determined between change in dynamic elastic modulus found in the freeze-thaw tests and other concrete properties, such as tensile splitting strength. The microstructures were also examined.

## 4 Constituent materials, concrete composition and storage

A commercial CEM I 42,5 R Portland cement was used to produce all the concretes. Concretes containing silica fume were produced using a silica fume suspension with a fines fraction of about 50 mass %. Rhine gravel and sand from local deposits with a particle size composition in the range of the A/B 16 grading curve defined in DIN 1045-2 were used as the aggregate. The consistency of the concretes was adjusted with a commercial plasticizer based on naphthalene sulfonate.

Tafel 1: Betonzusammensetzung und Frischbetonkennwerte  
Table 1: Concrete composition and characteristics of fresh concrete

Beton Concrete	(w/z) <sub>eq</sub>	Zement Cement [kg/m <sup>3</sup> ]	Silikastaub Silica fume [kg/m <sup>3</sup> ]	Wasser Water [kg/m <sup>3</sup> ]	Rohdichte Bulk density [kg/dm <sup>3</sup> ]	Luftgehalt Air content [Vol.-%]	Ausbreitmaß Flow-table spread [mm]
oS45	0,45	500	0	225	2,34	1,1	530
mS45		463	37		2,30	1,8	450
oS40	0,40	500	0	200	2,36	2,3	430
mS40		463	37		2,33	2,4	410
oS35	0,35	500	0	175	2,35	2,8	430
mS35		463	37		2,36	2,2	420
mS35/15		435	65		2,37	2,8	400
oS30	0,30	500	0	150	2,43	2,3	430
mS30		463	37		2,39	1,8	400
mS30/04		481	19		2,40	2,6	370
oS25	0,25	500	0	125	2,43	2,2	1,60*)
mS25		463	37		2,43	2,6	1,37*)

<sup>\*)</sup> Verdichtungsmaß/Degree of compactability

Kornzusammensetzung im Bereich der Sieblinie A/B 16 nach DIN 1045-2 zum Einsatz. Die Konsistenz der Betone wurde mit einem handelsüblichen Fließmittel auf Basis von Naphthalinsulfonat eingestellt.

Alle Betone wurden mit einem konstanten Gehalt an Zement oder Zement und Silikastaub von 500 kg/m<sup>3</sup> hergestellt. Die Betone enthielten 0, 4, 8 oder 15 M.-% Silikastaub bezogen auf den Zementgehalt. Hauptsächlich wurden Betone mit 0 bzw. 8 M.-% Silikastaub untersucht, damit ein Vergleich mit bereits im Forschungsinstitut der Zementindustrie vorliegenden Untersuchungen an hochfesten Betonen möglich war [11]. Der äquivalente Wasserzementwert (w/z)<sub>eq</sub> (= w/(z+s)) wurde zwischen 0,45 und 0,25 variiert. Die Zusammensetzung der Betone ist in Tafel 1 angegeben.

Sämtliche Probekörper wurden entsprechend dem nationalen Anhang der DIN EN 12390-2 gelagert, d.h. ein Tag in Form, sechs Tage unter Wasser bei 20 °C und 21 Tage im Klimaraum bei 20 °C und 65 % rel. Feuchte. Die CF/CIF-Probekörper wurden an solchen Stellen im Klimaraum gelagert, an denen eine Verdunstung über einer freien Wasseroberfläche von (45 ± 15) g/m<sup>2</sup>h gewährleistet war.

## 5 Prüfverfahren

### 5.1 Frisch- und Festbeton

Am Frischbeton wurden 10 Minuten nach Mischende die Rohdichte, das Ausbreitmaß oder das Verdichtungsmaß sowie der Luftgehalt entsprechend den Normen der Reihe DIN EN 12350 bestimmt. Am Festbeton wurden die Druckfestigkeit ( $f_c$ ) sowie die Biege- ( $f_{ct, BZ}$ ) und die Spaltzugfestigkeit ( $f_{ct, sp}$ ) gemäß der Normenreihe DIN EN 12390 ermittelt. An Balken mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm x 360 mm wurde der statische E-Modul als Sehnenmodul bestimmt. Die obere Prüfspannung betrug  $\frac{1}{3}$  der zuvor bestimmten Biegezugfestigkeit, um die Prüfung im linear elastischen Bereich des Betons sicherzustellen. Die Be- und Entlastungsgeschwindigkeit entsprach den Vorgaben der DIN 1048-5. Die elastische Verformung wurde mit einem Dehnungsmessstreifen aufgezeichnet, der mit Epoxidharz auf der Unterseite des Balkens aufgeklebt war.

### 5.2 Frostwiderstand

Der Frostangriff wurde mit dem CF/CIF-Verfahren [12] simuliert. Eine bei dieser Frostbeanspruchung eintretende innere Gefügeschädigung des Betons wurde mithilfe des relativen dynamischen E-Moduls (RDM) festgestellt; d.h., der zu einem Prüftermin bestimmte dynamische E-Modul wurde auf den an dem Probe-

All the concretes were produced with a constant content of cement, or of cement and silica fume, of 500 kg/m<sup>3</sup>. The concretes contained 0, 4, 8 or 15 mass % silica fume relative to the cement content. Most of the investigations were carried out with concretes containing 0 or 8 mass % silica fume so that a comparison could be made with investigations on high-strength concretes that had already been carried out at the Research Institute of the Cement Industry [11]. The equivalent water/cement ratio w/c<sub>eq</sub> (= w/(c+s)) was varied between 0.45 and 0.25. The compositions of the concretes are listed in Table 1.

All the test pieces were stored in accordance with the national appendix to DIN EN 12390-2, i.e. one day in the mould, six days under water at 20 °C and 21 days in a climatic chamber at 20 °C and 65 % relative humidity. The CF/CIF test pieces were stored at positions in the climatic chamber that ensured evaporation of 45 ± 15 g/m<sup>2</sup>h via a free water surface.

## 5 Test methods

### 5.1 Fresh and hardened concrete

The bulk density, the flow diameter or compacting factor, and the air content of the fresh concrete were determined in accordance with the standards of the DIN EN 12350 series 10 minutes after the end of mixing. The compressive strength ( $f_c$ ), the flexural tensile strength ( $f_{ct, BZ}$ ) and the tensile splitting strength ( $f_{ct, sp}$ ) of the hardened concrete were measured in accordance with the DIN EN 12390 series of standards. The static elastic modulus was measured on 100 mm x 100 mm x 360 mm beams as a chord modulus. The upper test stress was  $\frac{1}{3}$  of the flexural tensile strength already measured in order to ensure that the test took place in the linear-elastic range of the concrete. The rates of loading and unloading corresponded to the guidelines in DIN 1048-5. The elastic deformation was recorded with a strain gauge glued to the underside of the beam with epoxy resin.

### 5.2 Freeze-thaw resistance

The freeze-thaw attack was simulated by the CF/CIF method [12]. Any internal damage to the microstructure of the concrete that occurred during this freeze-thaw attack was determined with the aid of the relative dynamic elastic modulus (RDM), i.e. the dynamic elastic modulus measured at a certain test age was compared with the original value measured on the test piece at the start of the CF/CIF test. The dynamic elastic modulus was calculated from the ultrasonic velocity in the concrete. The water absorption of the concretes during the freeze-thaw testing provided additional information about the situation in the microstructure.

körper bestimmten Ausgangswert zu Beginn der CF/CIF-Prüfung bezogen. Der dynamische E-Modul wurde aus der Ultraschallgeschwindigkeit im Beton berechnet. Eine zusätzliche Information zur Gefügesituation gab die Wasseraufnahme der Betone während der Frostprüfung.

### 5.3 Gefüge

Das Gefüge der Betone wurde vor und während der Frostbeanspruchung durch Festigkeitsparameter sowie mithilfe von Dünnschliffen, der Quecksilberdruckporosimetrie und der Wasseraufnahme bei 15 MPa charakterisiert. Als Festigkeitsparameter wurde aufgrund der Probekörpergeometrie (Platten 150 mm x 110 mm x 70 mm) die relative Spaltzugfestigkeit (rel.  $f_{ct, sp}$ ) herangezogen. Sie stellt das Verhältnis zwischen der nach DIN EN 12390-6 bestimmten Spaltzugfestigkeit der CF/CIF-Platte nach der Frostbeanspruchung zu ihrem Ausgangswert 28 Tage nach der Herstellung dar.

Die Rissbildung und die Rissentwicklung wurden anhand von Dünnschliffen der Betone mit  $(w/z)_{eq} = 0,35$  ohne bzw. mit 8 und 15 M.-% Silikastaub (oS35, mS35, mS35/15) beurteilt. Die Beurteilung erfolgte jeweils 28 Tage nach der Herstellung sowie zu dem Zeitpunkt der CIF-Prüfung, an dem der Beton einen dynamischen Elastizitätsmodul von rd. 80 % bzw. rd. 60 % seines Ausgangswerts aufwies. Die Dünnschliffe wurden aus Probekörpern hergestellt, die parallel und senkrecht zur Prüffläche der CIF-Platten entnommen worden waren. Die Bilder stellen jeweils einen repräsentativen Ausschnitt des Gefüges der Betone dar.

Die Porengrößenverteilung im Porenbereich von rd. 0,004  $\mu\text{m}$  bis 6  $\mu\text{m}$  wurde mit dem Quecksilberdruckporosimeter „Porosimeter 2000 WS“ der Firma Fison Instruments bestimmt. Hierzu wurden Proben aus den CIF-Platten im Bereich der Prüffläche und aus der Mitte entnommen. Durch mechanische Zerkleinerung wurde die Mörtelmatrix von der groben Gesteinskörnung getrennt.

Die gesamte offene Porosität im Alter von 28 Tagen wurde durch die Bestimmung der Wasseraufnahme unter Druck von 15 MPa nach Heft 422 des DAfStb ermittelt (Gleichung 1) und mit  $w_{15\text{MPa}}$  angegeben. Es wurden gesondert hergestellte Würfel mit einer Kantenlänge von 100 mm untersucht. Das nach 28 Tagen bei 105 °C verdampfbare Wasser inklusive des dabei erfassten Gelporenwassers wurde als Feuchtegehalt ( $w_{28}$ ) der Probekörper bestimmt (Gleichung 2). Der Gesamtfeuchtegehalt ( $w$ ) der Probekörper während der CF/CIF-Prüfung setzte sich aus dem Feuchtegehalt nach 28 Tagen ( $w_{28}$ ) und der volumenbezogenen Wasseraufnahme der Probekörper während der Prüfung zusammen. Das Verhältnis zwischen Gesamtfeuchtegehalt und der offenen Porosität ist der relative Porenfüllungsgrad (RPF) des Probekörpers:

$$w_{15\text{MPa}} = \frac{m_{15\text{MPa}} - m_d}{\rho_w \cdot V} \cdot 100 \text{ in Vol.-%} \quad (\text{Gleichung 1})$$

$$w_{28} = \frac{m_{28d} - m_d}{\rho_w \cdot V} \cdot 100 \text{ in Vol.-%} \quad (\text{Gleichung 2})$$

mit	
$m_{28}$	Masse des Probekörpers im Alter von 28 Tagen in g
$m_{15\text{MPa}}$	Masse des bei 15 MPa gesättigten Probekörpers in g
$m_d$	Masse des nach 28 Tagen bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probekörpers in g
$\rho_w$	Rohdichte des Wassers in $\text{g/cm}^3$
$V$	Volumen des Probekörpers in $\text{cm}^3$

Das Gelporenwasser wurde bei der integralen Bestimmung des Feuchtegehalts in der zuvor beschriebenen Art berücksichtigt, wohlwissend, dass bei Temperaturen bis -20 °C, wie sie beim CF/CIF-Verfahren erreicht werden, Wasser in Poren  $< 0,03 \mu\text{m}$  infolge von Oberflächenkräften nicht gefriert [4]. Dieses Vorgehen scheint durchaus gerechtfertigt zu sein, da bei einem Frostangriff ungefrorenes Gelwasser mobilisiert und zum makroskopischen Eis transportiert werden kann, wo es anfriert [3, 4].

### 5.3 Microstructure

The microstructure of the concretes was characterized before and during the freeze-thaw attack by strength parameters and with the aid of thin sections, mercury intrusion porosimetry and the water absorption at 15 MPa. The relative tensile splitting strength (rel.  $f_{ct, sp}$ ) was used as the strength parameter because of the test piece geometry (150 mm x 110 mm x 70 mm slabs). It represents the ratio between the tensile splitting strength, determined in accordance with DIN EN 12390-6, of the CF/CIF slab after the freeze-thaw attack and its original value 28 days after casting.

The cracking and crack development were assessed with the aid of thin sections of the concretes with  $w/c_{eq} = 0,35$ , without or with 8 and 15 mass % silica fume (oS35, mS35, mS35/15). In each case the assessment was carried out 28 days after casting and at the time during the CIF test at which the concrete exhibited a dynamic elastic modulus of about 80 % or 60 % respectively of its original value. The thin sections were produced from test pieces that were taken parallel and perpendicular to the test face of the CIF slab. In each case the photomicrograph shows a representative section of the microstructure of the concrete.

The pore size distribution in the pore range from about 0.004  $\mu\text{m}$  to 6  $\mu\text{m}$  was measured with the "Porosimeter 2000 WS" mercury intrusion porosimeter from Fison Instruments. The samples for this were taken from the CIF slabs near the test face and in the centre. The mortar matrix was separated from the coarse aggregate by mechanical comminution.

The total open porosity at 28 days was determined by measuring the water absorption under a pressure of 15 MPa in accordance with Leaflet 422 issued by the DAfStb (German Committee for Reinforced Concrete) (Equation 1) and specified as  $w_{15\text{MPa}}$ . The investigations were carried out on specially produced cubes with an edge length of 100 mm. The moisture content ( $w_{28}$ ) of the test piece was determined as the water that can be evaporated at 105 °C after 28 days, including the gel pore water (Equation 2). The total moisture content ( $w$ ) of the test piece during the CF/CIF test is made up of the moisture content after 28 days ( $w_{28}$ ) and the volumetric water absorption of the test piece during the testing. The ratio of total moisture content to open porosity is the relative degree of pore filling (RDPF) of the test piece:

$$w_{15\text{MPa}} = \frac{m_{15\text{MPa}} - m_d}{\rho_w \cdot V} \cdot 100 \text{ in Vol.-%} \quad (\text{Equation 1})$$

$$w_{28} = \frac{m_{28d} - m_d}{\rho_w \cdot V} \cdot 100 \text{ in Vol.-%} \quad (\text{Equation 2})$$

where

$m_{28}$	mass of the test piece at 28 days in g
$m_{15\text{MPa}}$	mass of the test piece saturated at 15 MPa in g
$m_d$	mass of the test piece after 28 days dried to constant weight at 105 °C in g
$\rho_w$	bulk density of water in $\text{g/cm}^3$
$V$	volume of the test piece in $\text{cm}^3$

The gel pore water was taken into account in the integral determination of the moisture content as described above, because it was realized that at temperatures down to -20 °C, such as are reached during the CF/CIF method, water does not freeze in pores  $< 0,03 \mu\text{m}$  as a result of surface forces [4]. This approach seems to be entirely justified as during a freeze-thaw attack unfrozen gel water can be mobilized and transported towards the macroscopic ice, where it freezes [3, 4].

## 6 Test results

### 6.1 Fresh concrete properties

The fresh concrete properties are listed in Table 1. The average fresh concrete bulk density was 2.37  $\text{kg/dm}^3$ . In spite of high plasticizer concentrations the concretes with a  $w/c_{eq}$  of 0.25 were so stiff that the consistency had to be determined on the basis of the compacting factor. No further plasticizer was added with in order

## 6 Versuchsergebnisse

### 6.1 Frischbetoneigenschaften

Die Frischbetoneigenschaften sind in Tafel 1 enthalten. Die Frischbetonrohddichte lag im Mittel bei  $2,37 \text{ kg/dm}^3$ . Trotz hoher Fließmittelkonzentrationen waren die Betone mit einem  $(w/z)_{\text{eq}}$  von 0,25 so steif, dass die Konsistenz mit dem Verdichtungsmaß bestimmt werden musste. Auf eine weitere Fließmittelzugabe wurde verzichtet, um eine Entmischung der Betone zu vermeiden. Die Betone wurden mit steifer Konsistenz verarbeitet.

### 6.2 Festigkeits- und Verformungseigenschaften

Die Festigkeits- und Verformungseigenschaften sind in Tafel 2 zusammengestellt. Im Alter von 28 Tagen lag die Druckfestigkeit ( $f_{\text{cm},28}$ ) der Betone zwischen 65 und 117 MPa. Bei gleichem äquivalenten Wasserzementwert erhöhte sich durch den Einsatz von 8 M.-% Silikastaub die Druckfestigkeit der Betone um rd. 5 % bis 20 % [1]. Lediglich bei einem  $(w/z)_{\text{eq}}$  von 0,45 wurde keine Steigerung der Druckfestigkeit durch den Einsatz von Silikastaub festgestellt.

Die statischen ( $E_{\text{stat}}$ ) und dynamischen ( $E_{\text{dyn}}$ ) Elastizitätsmoduln der Betone nahmen bei gleicher Gesteinskörnung mit sinkendem  $(w/z)_{\text{eq}}$  zu. In Übereinstimmung mit Literaturdaten war der dynamische E-Modul größer als der statische E-Modul. Dies ist auf die Definition des dynamischen E-Moduls als Tangentenmodul bzw. des statischen E-Moduls als Sehnenmodul zurückzuführen. Die Differenz zwischen beiden Werten nahm mit fallendem  $(w/z)_{\text{eq}}$  und damit mit steigender Druckfestigkeit und steigendem E-Modul ab. Grund hierfür ist der mit steigender Festigkeit fast bis zum Bruch reichende lineare Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung. Der am Beton oS30 bestimmte relativ hohe Wert für den statischen E-Modul ist vermutlich auf einen Messfehler zurückzuführen.

### 6.3 Frost-Tau-Wechsel-Versuche

#### 6.3.1 Frostwiderstand

Der Frostwiderstand wurde mit dem CF/CIF-Verfahren untersucht. Neben der 7-tägigen kapillaren Wasseraufnahme ( $w_{\text{cap}}$ ) wurden die Wasseraufnahme während der Frost-Tau-Wechsel ( $w_f$ ) sowie die Abwitterung und der relative dynamische E-Modul (RDM) bestimmt. In Tafel 3 sind die kapillare Wasseraufnahme nach 7 Tagen ( $w_{\text{cap}}$ ) sowie die Wasseraufnahme während der Frost-Tau-Wechsel ( $w_f$ ), die Abwitterung und der relative dynamische E-Modul (RDM) nach 56 und 100 Frost-Tau-Wechseln (FTW) zusammengestellt.

to avoid segregation of the concretes. The concretes were processed with a stiff consistency.

### 6.2 Strength and deformation properties

The strength and deformation properties are summarized in Table 2. At 28 days the compressive strength ( $f_{\text{cm},28}$ ) of the concretes lay between 65 and 117 MPa. At the same equivalent water/cement ratio the compressive strength of the concretes was increased by about 5 % to 20 % by the use of 8 mass % silica fume [1]. Only at a  $w/c_{\text{eq}}$  of 0.45 did the use of silica fume not give any increase in compressive strength.

The static ( $E_{\text{stat}}$ ) and dynamic ( $E_{\text{dyn}}$ ) elastic moduli of concretes made with the same aggregate increased with falling  $w/c_{\text{eq}}$ . In agreement with the data in the literature the dynamic elastic modulus was greater than the static elastic modulus. This is attributable to the definition of the dynamic elastic modulus as a tangent modulus and of the static elastic modulus as a chord modulus. The difference between the two values decreased with falling  $w/c_{\text{eq}}$ , and therefore with rising compressive strength and rising elastic modulus. The reason for this is the linear relationship between stress and extension with rising strength that extends almost up to the point of fracture. The relatively high value for the static elastic modulus determined for concrete oS30 is presumable due to a measuring error.

### 6.3 Freeze-thaw cycle tests

#### 6.3.1 Freeze-thaw resistance

The freeze-thaw resistance was investigated using the CF/CIF method. The water absorption during the freeze-thaw cycles ( $w_f$ ) as well as the scaling and the relative dynamic elastic modulus (RDM) were measured in addition to the 7-day capillary water absorption ( $w_{\text{cap}}$ ). The capillary water absorption ( $w_{\text{cap}}$ ) after 7 days as well as the water absorption during the freeze-thaw cycles ( $w_f$ ), the scaling and the relative dynamic elastic modulus (RDM) after 56 and 100 freeze-thaw cycles are listed in Table 3.

It can be seen from Columns 3 and 4 in Table 3 that all concretes, regardless of composition, exhibited very little scaling. The capillary water absorption of the concretes with  $w/c_{\text{eq}} < 0.45$  was very low, with values between 0.1 and 0.5 mass %, (Column 2, Table 3). As expected, it decreased with falling water/cement ratio. The low water absorption points to a dense microstructure with few voids. During the subsequent freeze-thaw cycles it is necessary to differentiate between the concretes with and without silica fume.

Tafel 2: Festigkeits- und Verformungseigenschaften der Betone

Table 2: Properties of strength and deformation of concrete

Beton Concrete	$f_{\text{cm},2}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	$f_{\text{cm},28}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	$E_{\text{stat}}$ [kN/mm <sup>2</sup> ]	$E_{\text{dyn}}$ [kN/mm <sup>2</sup> ]	RDM [%]	rel. $f_{\text{ct},\text{sp}}$ [%]	RDM [%]	rel. $f_{\text{ct},\text{sp}}$ [%]
						nach 56 FTW after 56 ftc		nach 100 FTW after 100 ftc
oS45	35	65	–	–	91	52	83	40
mS45	37	66	34,4	37,0	17	6	n.b.	n.b.
oS40	39	65	37,9	39,2	97	62	92	52
mS40	46	81	36,8	40,1	19	12	n.b.	n.b.
oS35	52	86	37,7	42,5	98	78	99	74
mS35	59	90	38,2	42,6	80 <sup>*)</sup>	49 <sup>*)</sup>	60 <sup>*)</sup>	37 <sup>*)</sup>
mS35/15	60	101	39,9	42,0	78 <sup>*)</sup>	41 <sup>*)</sup>	61 <sup>*)</sup>	27 <sup>*)</sup>
oS30	67	96	47,0	45,8	99	84	100	85
mS30	67	107	43,2	43,5	99	94	89	90
mS30/04	66	100	42,2	45,8	99	109	98	83
oS25	73	93	42,1	46,1	99	98	100	90
mS25	75	17	48,5	49,0	100	107	99	118

n.b. nicht bestimmbar/not determinable

– nicht bestimmt/not determined

<sup>\*)</sup> geprüft bei rd. 80 % bzw. 60 % des rel.  $E_{\text{dyn}}$ /tested at approx. 80 % or 60 % of the rel.  $E_{\text{dyn}}$

Tafel 3: Ergebnisse des CF/CIF-Verfahrens  
Table 3: Results of the CF/CIF-test method

Beton Concrete	$w_{cap}$ [M.-%/mass %]	Abwitterung Scaling [kg/m <sup>3</sup> ]		$w_f$ [M.-%/mass %]		RDM [%]	
	7 d	56 FTW/ftc	100 FTW/ftc	56 FTW/ftc	100 FTW/ftc	56 FTW/ftc	100 FTW/ftc
oS45	1,0	0,097	0,402	1,3	1,8	91	78
mS45	0,7	0,320	n.b.	5,0	n.b.	17	n.b.
oS40	0,5	0,034	0,120	1,0	1,3	97	92
mS40	0,6	0,033	n.b.	3,0	n.b.	19	n.b.
oS35	0,5	0,054	0,118	0,6	0,9	98	99
mS35	0,4	0,045	n.b.	1,6	n.b.	44	n.b.
mS35/15	0,3	0,032	0,047	0,9	1,8	95	42
oS30	0,3	0,027	0,065	0,3	0,3	99	99
mS30	0,3	0,007	0,017	0,5	0,9	99	92
mS30/04	0,3	0,028	0,043	0,3	0,4	99	98
oS25	0,2	0,018	0,036	0,3	0,3	99	100
mS25	0,1	0,025	0,025	0,2	0,2	99	99

n.b. nicht bestimmbar/not determinable

Aus Tafel 3 Spalten 3 und 4 geht hervor, dass alle Betone unabhängig von ihrer Zusammensetzung sehr geringe Abwitterungen aufwiesen. Die kapillare Wasseraufnahme der Betone mit  $(w/z)_{eq} < 0,45$  war mit Werten zwischen 0,1 und 0,5 M.-% sehr gering (Spalte 2, Tafel 3). Sie nahm mit sinkendem Wasserzementwert erwartungsgemäß ab. Die geringe Wasseraufnahme deutet auf ein dichtes, porenarmes Gefüge hin. Während der anschließenden Frost-Tau-Wechsel muss zwischen den Betonen ohne und mit Silikastaub unterschieden werden.

Die Wasseraufnahme ( $w_f$ ) der Betone ohne Silikastaub nahm mit sinkendem Wasserzementwert wie erwartet ab (Bild 1 links). Die Wasseraufnahme wies bei allen Betonen während der 100 Frost-Tau-Wechsel einen degressiven Verlauf auf. Den relativen dynamischen E-Modul der Betone ohne Silikastaub zeigt Bild 2 links. Während der 100 Frost-Tau-Wechsel fiel der relative dynamische E-Modul bei  $(w/z)_{eq} = 0,45$  nur geringfügig (auf 78 % des Ausgangswerts) und bei  $(w/z)_{eq} \leq 0,40$  praktisch nicht ab.

Die silikastaubhaltigen Betone mit  $(w/z)_{eq}$  zwischen 0,35 und 0,45 nahmen dagegen schon nach wenigen Frost-Tau-Wechseln rd. doppelt so viel Wasser auf wie die Betone ohne Silikastaub (Bild 1 rechts). Die Wasseraufnahme stieg im Verlauf der Prüfung weiter deutlich an. Die hohe Wasseraufnahme deutet auf eine Schädigung des Betongefüges hin. Entsprechend fiel bei der Prüfung der relative dynamische E-Modul der Betone (Bild 2 rechts) schon nach den ersten Frost-Tau-Wechseln deutlich ab. Das Gefüge dieser Probekörper war z.T. vollständig zerstört (Bild 3).

As expected, the water absorption ( $w_f$ ) of the concretes without silica fume decreased with falling water/cement ratio (Fig. 1, left). With all the concretes the water absorption exhibited a deteriorating behaviour pattern during the 100 freeze-thaw cycles. The relative dynamic elastic moduli of the concretes without silica fume are shown in Fig. 2, left. During the 100 freeze-thaw cycles the relative dynamic elastic modulus for  $w/c_{eq} = 0.45$  fell only slightly (to 78 % of the original value), and for  $w/c_{eq} \leq 0.40$  it hardly fell at all.

On the other hand, after only a few freeze-thaw cycles the concretes containing silica fume with  $w/c_{eq}$  between 0.35 and 0.45 absorbed almost twice as much water as the concretes without silica fume (Fig. 1, right). The water absorption continued to increase significantly during the course of the test. The high water absorption points to damage in the concrete microstructure. There was a corresponding significant drop in the relative dynamic elastic moduli of the concretes during the test (Fig. 2, right) after only the first few freeze-thaw cycles. In some cases the microstructures of these test pieces were completely destroyed (Fig. 3). In contrast to this the water absorption by the concretes containing silica fume with  $w/c_{eq} = 0.30$  and  $w/c_{eq} = 0.25$  was low, and there was practically no change in the relative dynamic elastic modulus even after 100 freeze-thaw cycles.

6.3.2 Strength parameters

The change in the relative dynamic elastic modulus was taken as a criterion for the damage to the internal microstructure. The ten-

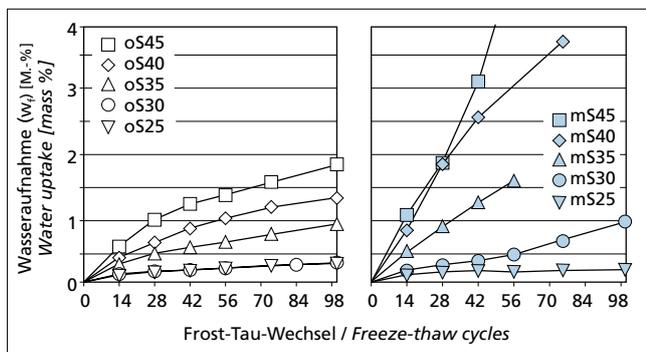


Bild 1: Wasseraufnahme ( $w_f$ ) in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel: links Betone ohne Silikastaub; rechts mit 8 M.-% Silikastaub

Figure 1: Water absorption as a function of the number of freeze-thaw cycles: left concretes without silica fume, right concretes with 8 mass % silica fume

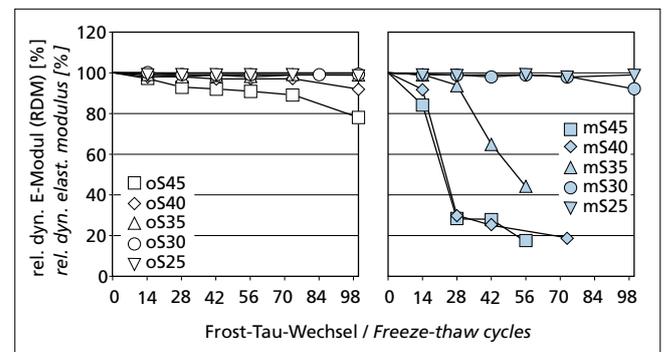


Bild 2: Relativer dynamischer E-Modul (RDM) in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel: links ohne Silikastaub; rechts mit 8 M.-% Silikastaub

Figure 2: Relative dynamic elasticity modulus as a function of the number of freeze-thaw cycles: left without silica fume, right with 8 mass % silica fume



**Bild 3:** CIF-Platte mit  $(w/z)_{eq}$  0,45 und 8 M.-% Silikastaub nach 56 Frost-Tau-Wechseln  
**Figure 3:** CIF slab with  $(w/z)_{eq}$  of 0.45 and 8 mass % silica fume after 56 freeze-thaw cycles

Im Vergleich dazu war die Wasseraufnahme der silikastaubhaltigen Betone mit  $(w/z)_{eq} = 0,30$  und  $(w/z)_{eq} = 0,25$  gering, und es zeigte sich auch nach 100 Frost-Tau-Wechseln praktisch keine Änderung des relativen dynamischen E-Moduls.

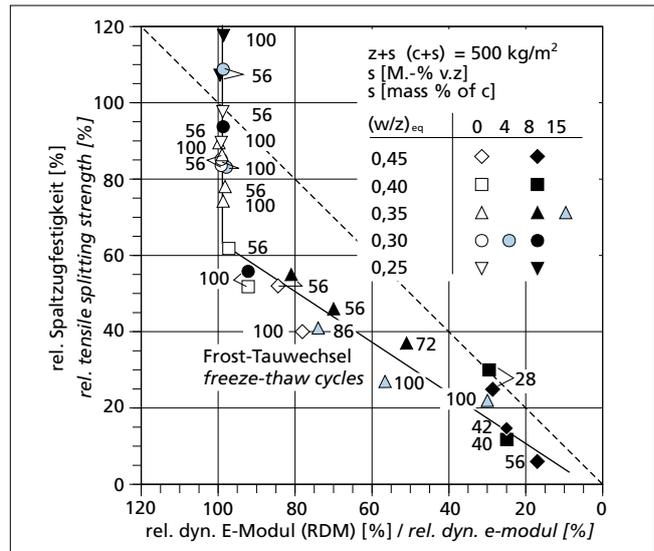
6.3.2 Festigkeitsparameter  
Die Änderung des relativen dynamischen E-Moduls wurde als Kriterium für eine innere Gefügeschädigung gewertet. Um zu klären, inwieweit sich eine Änderung des relativen dynamischen E-Moduls auch als eine Veränderung anderer wichtiger Betoneigenschaften infolge einer Frostbeanspruchung bei der Laborprüfung zeigt, wurde die Spaltzugfestigkeit ( $t_{ct,sp}$ ) der CF/CIF-Platten nach 56 und 100 Frost-Tau-Wechseln bestimmt. Zusätzlich wurde bei zwei Serien (mS35 und mS35/15) die Spaltzugfestigkeit nach einem Abfall des dynamischen E-Moduls auf rd. 80 %, 60 % und 40 % seines Ausgangswerts bestimmt. Die Ergebnisse – außer die 40 %-Werte – sind in Tafel 2, Spalten 6 bis 9, zusammengefasst. In Bild 4 ist die relative Spaltzugfestigkeit in Abhängigkeit des relativen dynamischen E-Moduls sowie des äquivalenten Wassermenge-Wert ( $w/z)_{eq}$ , des Silikastaubgehalts und der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel dargestellt.

Unabhängig von der Betonzusammensetzung und der Dauer der Frostbeanspruchung können in Bild 4 zwei Bereiche unterschieden werden. Im ersten Bereich wurde eine z.T. deutliche Änderung der relativen Spaltzugfestigkeit festgestellt, obwohl der relative dynamische E-Modul der Probekörper annähernd unverändert blieb. Diese Gefügeveränderung war bis zu einer relativen Spaltzugfestigkeit von rd. 60 % nicht aus der Entwicklung des relativen dynamischen E-Moduls erkennbar. Im zweiten Bereich – ab etwa einer relativen Spaltzugfestigkeit von 60 % – nahm die relative Spaltzugfestigkeit mit weiter sinkendem relativen dynamischen E-Modul annähernd linear ab. In jedem Fall war die relative Spaltzugfestigkeit kleiner als der zum gleichen Zeitpunkt bestimmte relative dynamische E-Modul. Lohaus und Petersen [13] kamen bei ihren vergleichenden Untersuchungen zwischen relativem dynamischen E-Modul und anderen wichtigen Festbetoneigenschaften zu vergleichbaren Ergebnissen.

Das Verhalten kann wie folgt erklärt werden: Die Zugfestigkeit der Betone wird durch Mikrorisse in der Matrix bzw. in der Kontaktzone zwischen Matrix und Gesteinskörnung, die z.B. durch die Frostbeanspruchung induziert wurden, unmittelbar herabgesetzt. Dagegen beruht die Abnahme des dynamischen E-Moduls bei der zerstörungsfreien Prüfung auf einer Verringerung der Ultraschallgeschwindigkeit im Probekörper infolge von Gefügeschädigungen. Durch Feuchtigkeit in den Mikrorissen oder durch Kontakt der Rissufer können jedoch Mikrorisse von Ultraschallwellen z.T. „überbrückt“ werden. Dadurch wird die Ultraschallgeschwindigkeit und damit der dynamische E-Modul nicht in dem Maße verringert, wie die Zugfestigkeit. Bei fortschreitender innerer Schädigung verlieren diese „Überbrückungen“ u.a. aufgrund von Rissaufweitungen an Bedeutung (vgl. Abschnitt 6.3.3), sodass, wie im Bild 4 zu sehen ist, die Differenz zwischen der relativen Spaltzugfestigkeit und dem relativen dynamischen E-Modul kleiner wurde. Zurzeit fehlen Erkenntnisse, inwieweit die an den Laborprobekörpern gewonnenen Zusammenhänge auch auf die Baupraxis übertragen werden können.

### 6.3.3 Dünnschliffe

Bild 5 zeigt v.l.n.r. Dünnschliffe der Betone mit 0 M.-%, 8 M.-% und 15 M.-% Silikastaub bezogen auf die Zementmasse 28 Tage nach ihrer Herstellung, d.h. vor Beginn der Frostbeanspruchung. Die obere Bilderreihe zeigt das Gefüge im Fluoreszenzlicht, während in der unteren Reihe jeweils derselbe Ausschnitt im Durch-



**Bild 4:** Relative Spaltzugfestigkeit in Abhängigkeit des relativen dynamischen E-Moduls (RDM)  
**Figure 4:** Relative tensile splitting strength as a function of relative dynamic modulus of elasticity

sile splitting strength ( $t_{ct,sp}$ ) of the CF/CIF slabs after 56 and 100 freeze-thaw cycles was measured in order to clarify the extent to which a change in the relative dynamic elastic modulus also indicated a change in other important concrete properties as a result of freeze-thaw attack in the laboratory test. For two series (mS35 and mS35/15) the tensile splitting strength was also measured after the dynamic elastic modulus had dropped to about 80 %, 60 % and 40 % of its original value. The results – apart from the 40 % values – are summarized in Table 2, Columns 6 to 9. Fig. 4 shows the relative tensile splitting strength as a function of the relative dynamic elastic modulus, of the equivalent water/cement ratio  $w/c_{eq}$ , of the silica fume content and of the number of freeze-thaw cycles.

It is possible to differentiate between two areas in Fig. 4 independently of the concrete composition and of the duration of the freeze-thaw attack. In the first area a sometimes significant change in the relative tensile splitting strength could be detected although the relative dynamic elastic moduli of the test pieces remained virtually unchanged. Down to a relative tensile splitting strength of about 60 % it was not possible to detect this change in the microstructure from the trend in the relative dynamic elastic modulus. In the second region – from a relative tensile splitting strength of about 60 % – the relative tensile splitting strength decreased almost linearly with decreasing relative dynamic elastic modulus. In each case the relative tensile splitting strength was smaller than the relative dynamic elastic modulus measured at the same time. Lohaus and Petersen [13] obtained comparable results in their comparative investigations between relative dynamic elastic moduli and other important properties of hardened concrete.

This behaviour can be explained as follows: the tensile strengths of the concretes are immediately reduced by microcracks in the matrix or in the contact zone between matrix and aggregate that are induced by, for example, the freeze-thaw attack. On the other hand, the decrease in the dynamic elastic modulus during non-destructive testing is based on a reduction in the ultrasonic velocity in the test piece due to damage to the microstructure. However, microcracks can sometimes be “bridged” by ultrasonic waves as result of moisture in the microcracks or through contact between the crack faces. This means that the ultrasonic velocity, and therefore the dynamic elastic modulus, are not reduced to the same extent as the tensile strength. As the internal damage progresses these “bridges” become less important due, among other things, to the widening of the cracks (cf. Section 6.3.3) so that, as can be seen in Fig. 4, the difference between the relative tensile splitting strength and the relative dynamic elastic modulus becomes smaller. At present it is

licht zu sehen ist. Bei einem Vergleich der entsprechenden Bilder kann insbesondere bei dem Beton oS35 gut zwischen einem Mikroriss und porösen Bereichen wie der Kontaktzone unterschieden werden. Aus Anschauungsgründen wurde bei jedem Beispiel ein Ausschnitt mit einem Mikroriss ausgewählt, obwohl alle Betone unabhängig vom Silikastaubgehalt nur wenige, vereinzelte Mikrorisse im Gefüge aufwiesen. Eine frühe Mikrorissbildung bis zum Beginn der Frostprüfung konnte somit nicht als Ursache für die starke Änderung des dynamischen E-Moduls der silikastaubhaltigen Betone während des CIF-Tests bestätigt werden. Das Gefüge der Betone wurde durch den Einsatz von Silikastaub dichter. Im Fluoreszenzlicht (obere Reihe in Bild 5) ist gut zu erkennen, dass insbesondere die Kontaktzone zwischen Matrix und Gesteinskörnung durch den Silikastaub verdichtet wurde.

Bei der CF/CIF-Prüfung wird eine innere Gefügeschädigung als Änderung des dynamischen E-Moduls charakterisiert. Mithilfe der Dünnschliffe wurde sie für die silikastaubhaltigen Betone mit  $(w/z)_{eq} = 0,35$  visualisiert und in Bild 6 in Abhängigkeit des Silikastaubgehalts und der Änderung des dynamischen E-Moduls dargestellt. Die Ausschnitte der Bilder stammen jeweils aus einem vergleichbaren Bereich der CF/CIF-Probekörper.

Unabhängig vom Silikastaubgehalt ging die Schädigung des Gefüges immer von der Prüfoberfläche aus. Bei einem dynamischen Elastizitätsmodul von rd. 80 % seines Ausgangswerts wurden etliche Risse festgestellt. Diese verliefen um die Gesteinskörner und durch die Matrix zum nächsten Korn. Dauerte die Frostbeanspruchung an, schritt die Gefügeschädigung ins Betoninnere vor. Die Risse waren bei einer Änderung des dynamischen Elastizitätsmoduls auf rd. 60 % seines Ausgangswerts im Vergleich zu einer Änderung auf 80 % aufgeweitet und verliefen ungeordnet durch die Matrix (Bild 6). Die Kontaktzone zwischen Matrix und Gesteinskorn war deutlich geschwächt. Ein Vergleich mit dem Beton ohne Silikastaub (oS35) konnte nicht gezogen werden, da dieser selbst nach 100 Frost-Tauwechseln keine Änderung des RDM aufweist (vgl. Bild 2 links).

6.3.4 Quecksilberdruckporosimetrie

Mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie wurde die Porosität der Mörtelmatrix in Abhängigkeit der Porengröße bestimmt. Bei der Untersuchung 28 Tage nach der Herstellung nahm die Gesamtporosität der Mörtelmatrix mit sinkendem  $(w/z)_{eq}$  infolge des dichteren Gefüges ab (vgl. Tafel 4, Spalte 2). An den Proben der silikastaubhaltigen Betone wurde im Vergleich zu denen der Betone ohne Silikastaub sowohl eine geringere Gesamt- als auch Kapillarporosität gemessen. Ähnlich wie bei der Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme (vgl. Abschnitt 6.3.1) fiel diese Abnahme mit abnehmendem äquivalentem Wasserzementwert geringer aus.

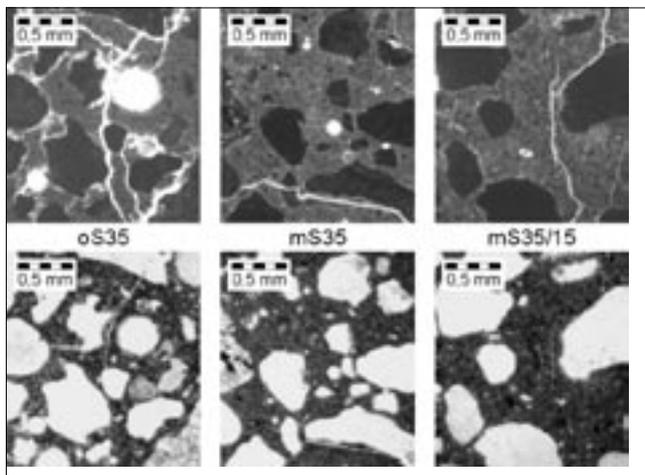


Bild 5: Dünnschliffe aus dem Betongefüge 28 d nach der Herstellung: oben Fluoreszenzlicht, unten Durchlicht  
 Figure 5: Thin sections of the concrete microstructure 28 d after casting: top – fluorescent light; bottom – transmitted light

not known how far the relationships discovered with the laboratory test pieces can be applied to building practice.

6.3.3 Thin sections

Fig. 5 shows thin sections of concretes with, from left to right, 0 mass %, 8 mass % and 15 mass % silica fume relative to the weight of cement 28 days after casting, i.e. before the start of the freeze-thaw attack. The upper series of photomicrographs shows the microstructure under fluorescent light while the lower series shows the same section in each case using transmitted light. In a comparison of the corresponding photomicrographs it is easy to differentiate between microcracks and porous regions like the contact zones, especially with concrete oS35. For illustrative purposes a section with a microcrack was chosen for each example, although all the concretes, regardless of the silica fume content, had only a few isolated microcracks in the microstructure. Early microcracking before the start of the freeze-thaw testing therefore cannot be confirmed as the reason for the sharp change in the dynamic elastic moduli of the concretes containing silica fume during the CIF test. The concrete microstructure was made denser by the use of silica fume. Under fluorescent light (upper series in Fig. 5) it is easy to see that silica fume causes consolidation, especially in the contact zone between matrix and aggregate.

In the CF/CIF test any internal damage to the microstructure is indicated by a change in the dynamic elastic modulus. With the aid of the thin sections this was illustrated for the concretes containing silica fume with  $w/c_{eq} = 0.35$  and shown in Fig. 6 as a function of the silica fume content and the change in dynamic elastic modulus. The sections in the photomicrographs each come from comparable regions of the CF/CIF test pieces.

Regardless of the silica fume content the damage to the microstructure always proceeded from the surface of the test piece. A number of cracks were detected at a dynamic elastic modulus of about 80 % of its original value. These passed around the grains of aggregate and through the matrix to the next grain. When the freeze-thaw attack continued the damage to the microstructure progressed towards the centre of the concrete. With a change in the dynamic elastic modulus to about 60 % of the original value the cracks were widened in comparison to the change to 80 % and passed randomly through the matrix (Fig. 6). The contact zone between matrix and aggregate was significantly weakened. It was not possible to make a comparison with the concrete without any silica fume (oS35) as this did not exhibit any change in the RDM even after 100 freeze-thaw cycles (cf. Fig. 2, left).

6.3.4 Mercury intrusion porosimetry

The porosity of the mortar matrix was measured as a function of the pore size with the aid of mercury intrusion porosimetry. In the

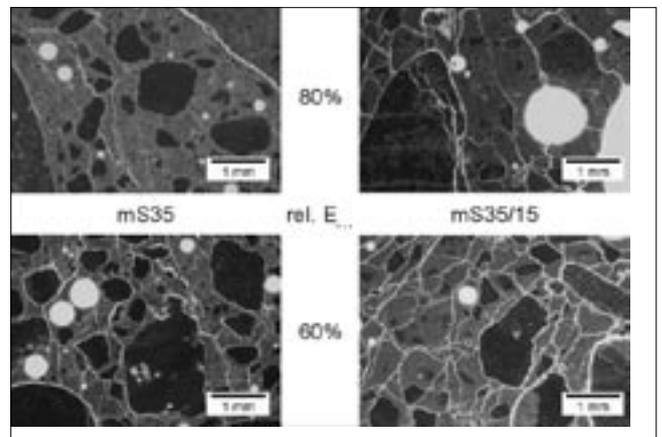


Bild 6: Dünnschliffe aus dem Betongefüge im Fluoreszenzlicht: oben rel. dyn. E-Modul von rd. 80 %, unten von rd. 60 %  
 Figure 6: Thin sections for the concrete microstructure under fluorescent light: top – relative dynamic elastic modulus approx. 80 %; bottom – approx. 60 %

Tafel 4: Ergebnisse zum Gefüge der Betone  
Table 4: Results relating to the microstructure of the concrete

Beton Concrete	Porosität (Hg-Intrusion) porosity (Hg-intrusion) [Vol.-%]	Grenzzradius threshold radius [ $\mu\text{m}$ ]	$W_{15\text{MPa}}$ [Vol.-%]	$W_{28}$ [Vol.-%]	RDPF nach kap. Saugen RDPF after cap. suction [%]
oS45	10,50	0,047	16,6	10,4	76
mS45	9,01	0,046	17,8	13,1	82
oS40	8,62	0,039	15,0	9,1	69
mS40	8,02	0,015	16,1	11,6	81
oS35	7,12	0,019	14,5	8,5	66
mS35	4,84	0,011	14,8	10,8	80
mS35/15	5,20	0,008	n.b.	n.b.	n.b.
oS30	6,56	0,032	12,9	7,7	65
mS30	5,25	0,007	13,7	9,0	70
mS30/04	5,18	0,021	n.b.	n.b.	n.b.
oS25	6,28	0,021	11,4	6,1	57
mS25	n.b.	n.b.	11,7	7,3	66

n.b. nicht bestimmbar/not determinable

Der Grenzzradius ist eine weitere charakteristische Größe der Porenverteilung eines Betons. Er ist als der Porenradius definiert, ab dem erstmals größere Mengen Quecksilber in das Gefüge eindringen. Die Kontinuität des Porengefüges ist nach [14] an dieser Stelle gestört (pore blocking effect). Auf hochfeste Betone übertragen kann das bedeuten, dass Reaktionsprodukte des Silikastaubs sich besonders an Poreneingängen bzw. Porenkanälen anlagern und durch den Flaschenhalseffekt die notwendigen Ausweichräume nicht oder nur eingeschränkt erreicht werden. Bei den untersuchten Betonen verschob sich der Grenzzradius mit sinkendem  $(w/z)_{\text{eq}}$  im Allgemeinen zu feineren Porenradien (Tafel 4, Spalte 3). Jedoch lassen sich die Unterschiede im Frostwiderstand zwischen den Betonen ohne und mit Silikastaub bei der Prüfung mit dem CF/CIF-Test mithilfe einer Grenzzradiusbetrachtung nicht eindeutig erklären. So lag der Grenzzradius des silikastaubhaltigen Betons (mS40) mit  $(w/z)_{\text{eq}} = 0,40$  zwischen dem des silikastaubhaltigen Betons (mS30) mit  $(w/z)_{\text{eq}} = 0,30$  und denen der Betone ohne Silikastaub. Dennoch fiel nur bei dem Beton (mS40) der dynamische E-Modul bei der Prüfung im CF/CIF-Test deutlich ab.

### 6.3.5 Wasseraufnahme bei 150 bar

Die offene Porosität ( $w_{15\text{MPa}}$ ) der Betone, bestimmt mithilfe der Wasseraufnahme bei 15 MPa, wurde an Betonwürfeln mit einer Kantenlänge von 100 mm ermittelt. Dadurch wurden Einflüsse der Verbundzone zwischen Mörtel und Gesteinskörnung miterfasst. Die Ergebnisse sind in Tafel 4, Spalte 4 dargestellt. Erwartungsgemäß nahm auch bei dieser Prüfung die Wasseraufnahme und damit die offene Porosität mit fallendem  $(w/z)_{\text{eq}}$  ab. Das offene Porenvolumen der Betone mit Silikastaub war bei gleichem  $(w/z)_{\text{eq}}$  ungefähr um 7 % bis 9 % größer als bei den Betonen ohne Silikastaub. Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen der Quecksilberdruckporosimetrie ist an dieser Stelle nicht möglich, da die Prüfung am Beton erfolgte, während bei der Quecksilberdruckporosimetrie lediglich Teilproben aus der Mörtelmatrix untersucht wurden.

Mithilfe von Gleichung 2 wurde der Feuchtegehalt des Betons 28 Tage nach der Herstellung berechnet (Tafel 4, Spalte 5). Die silikastaubhaltigen Betone mit  $(w/z)_{\text{eq}} \geq 0,35$  wiesen einen rd. 30 % höheren Feuchtegehalt auf als die vergleichbaren Betone ohne Silikastaub. Ab  $(w/z)_{\text{eq}} \leq 0,30$  betrug der Unterschied im Feuchtegehalt nur noch rd. 20 % gegenüber den Betonen ohne Silikastaub. Der generell höhere Feuchtegehalt der silikastaubhaltigen Betone liegt vermutlich an der puzzolanischen Reaktion des Silikastaubs mit dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aus der Zementhydratation. Dabei werden wasserärmere C-S-H-Phasen gebildet, wodurch nach [15] in diesen Systemen offenbar mehr Wasser in den Gelporen physikalisch gebunden vorliegt.

investigation 28 days after casting the total porosity of the mortar matrix decreased with falling  $w/c_{\text{eq}}$  as a result of the denser microstructure (cf. Table 4, Column 2). Lower total porosity as well as capillary porosity were measured in the samples of concrete containing silica fume when compared to those of the concretes without silica fume. As with the determination of the capillary water absorption (cf. Section 6.3.1) this drop became less with decreasing equivalent water/cement ratio.

The threshold radius is another characteristic variable of the pore size distribution of a concrete. It is defined as the pore radius above which fairly large quantities of mercury can first penetrate into the microstructure. According to [14] this is the point at which the continuity of the pore microstructure becomes defective (pore blocking effect). When applied to high-strength concrete this can mean that reaction products of the silica fume tend to build up at pore inlets and pore ducts and the necessary alternative space cannot be reached, or can only be reached to a limited extent, due to the bottleneck effect. With the concretes under investigation the threshold radius was generally displaced towards finer pore radii with falling  $w/c_{\text{eq}}$  (Table 4, Column 3). However, the differences in freeze-thaw resistance between the concretes with and without silica fume in the CF/CIF test cannot be unambiguously explained by considering the threshold radius. For example, the threshold radius of the mS40 concrete containing silica fume with  $w/c_{\text{eq}} = 0.40$  lay between that of the mS30 concrete containing silica fume with  $w/c_{\text{eq}} = 0.30$  and those of the concretes without silica fume. However, it was only with the mS40 concrete that the dynamic elastic modulus dropped significantly in the CF/CIF test.

### 6.3.5 Water absorption at 150 bar

The open porosity ( $w_{15\text{MPa}}$ ) of the concretes, measured using the water absorption at 15 MPa, was determined on concrete cubes with an edge length of 100 mm. This also covered the influence of the bond zone between mortar and aggregate. The results are shown in Table 4, Column 4. As expected, the water absorption, and therefore the open porosity, also decreased in this test with falling  $w/c_{\text{eq}}$ . The open pore volume in concretes with silica fume was about 7 % to 9 % greater than in the concretes without silica fume with the same  $w/c_{\text{eq}}$ . Comparison of the results with those from the mercury intrusion porosimetry is not possible here as the test was carried out on concrete while the investigations with mercury intrusion porosimetry were only carried out on sub-samples taken from the mortar matrix.

The moisture content of the concrete 28 days after casting (Table 4, Column 5) was calculated with the aid of Equation 2. The concretes containing silica fume with  $w/c_{\text{eq}} \geq 0.35$  exhibited a

Aus dem jeweiligen Gesamtfeuchtegehalt ( $w_f$ ) und der offenen Porosität ( $w_{15MPa}$ ) wurde während des CF/CIF-Tests zu jedem Prüfzeitpunkt der relative Porenfüllungsgrad (RPF) berechnet. Bild 7 zeigt die Änderung des dynamischen E-Moduls in Abhängigkeit des zum gleichen Zeitpunkt berechneten RPF. Unabhängig von der Betonzusammensetzung war eine deutliche Abnahme des relativen dynamischen E-Moduls zu erkennen, wenn der RPF einen Wert von rd. 90 % erreichte. Als Ursache für die innere Gefügeschädigung der silikastaubhaltigen Betone mit  $(w/z)_{eq} \geq 0,35$  als Folge der Frostbeanspruchung kann somit ein Überschreiten der von Fagerlund in [5] definierten kritischen Sättigung angesehen werden. Jedoch wird in Bild 7 auch deutlich, dass bei einem  $(w/z)_{eq} = 45$  der Beton ohne Silikastaub (oS45) einen RPF von rd. 90 % erst nach 100 Frost-Tau-Wechseln aufwies, während dieser Wert bei dem vergleichbaren Beton mit Silikastaub (mS45) schon nach 28 Frost-Tau-Wechseln erreicht wurde. Daraus folgt, dass eine kritische Sättigung vermutlich immer erreicht werden kann, wenn die Frostprüfung nur lange genug andauert. Das Einstellen einer kritischen Sättigung ist somit kein Nachweis des Frostwiderstands. Vielmehr sind die Bedingungen von Interesse, unter denen diese kritische Sättigung in der Praxis erreicht werden kann.

Da der Abfall des dynamischen E-Moduls der silikastaubhaltigen Betone mit einem  $(w/z)_{eq} \geq 0,35$  innerhalb weniger Frost-Tau-Wechsel erfolgte, muss aus diesem Grund der zur Verfügung stehende Porenraum dieser Betone schon zu Beginn der Frost-Tau-Wechsel deutlich stärker gesättigt sein. Diese Annahme wird durch die Berechnung des RPF zu Beginn der Frost-Tau-Wechsel (Tafel 4, Spalte 6, sowie Bild 8) bestätigt. Eine kritische Sättigung konnte sich während der ersten Frost-Tau-Wechsel zumindest lokal einstellen, wodurch es zu den ersten beobachteten Gefügeschädigungen kam.

**7 Zusammenfassung**

Die Untersuchungen bestätigen für hochfeste Betone das in der Literatur beschriebene Verhalten, dass bei einem  $(w/z)_{eq} \leq 0,25$  ein ausreichender Frostwiderstand gegeben ist. Silikastaubhaltige Betone mit  $(w/z)_{eq} < 0,35$  und alle Betone ohne Silikastaub wiesen selbst nach 100 Frost-Tau-Wechseln bei der CF/CIF-Prüfung nur geringe Änderungen des dynamischen E-Moduls auf. Dagegen fiel der dynamische E-Modul der silikastaubhaltigen Betone mit  $(w/z)_{eq} \geq 0,35$  zum Teil schon nach wenigen Frost-Tau-Wechseln deutlich ab. Zum Zeitpunkt der deutlichen Abnahme betrug der

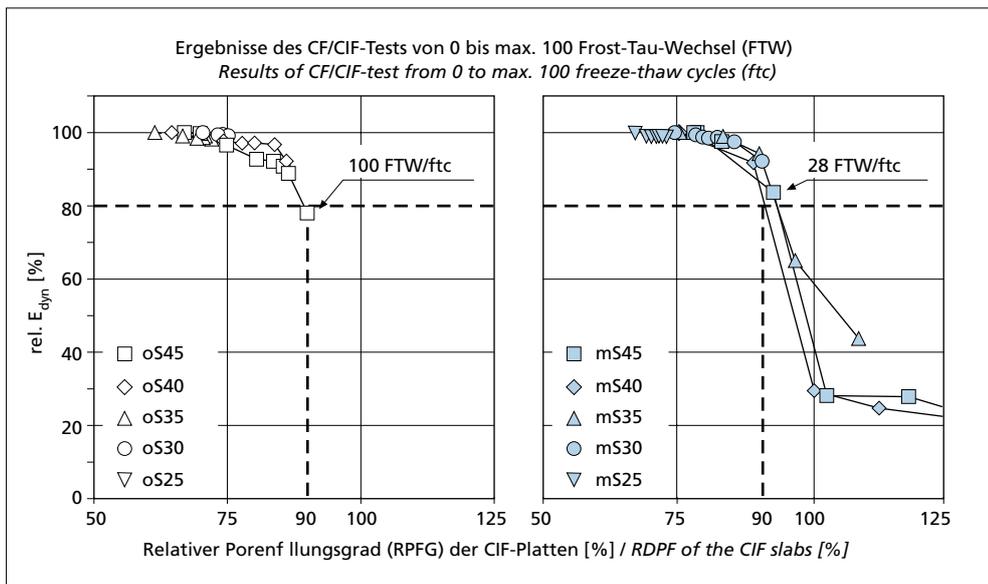
moisture content that was about 30 % higher than that of comparable concretes without silica fume. From  $w/c_{eq} \leq 0.30$  the difference in moisture content from that of concretes without silica fume was only about 20 %. The generally higher moisture content of the concretes containing silica fume is presumably due to the pozzolanic reaction of the silica fume with the  $Ca(OH)_2$  from hydration of the cement. This results in the formation of water-depleted C-S-H phases so that, according to [15], more water is apparently present in the gel pores in these systems in physically combined form.

The relative degree of pore filling (RDPF) was calculated at each test time during the CF/CIF test from the respective total moisture content ( $w_f$ ) and the open porosity ( $w_{15MPa}$ ). Fig. 7 shows the change in dynamic elastic modulus as a function of the RDPF calculated at the same time. Regardless of the concrete composition there was a significant decrease in the relative dynamic elastic modulus when the RDPF reached a value of about 90 %. The damage to the internal microstructure of the concretes containing silica fume with  $w/c_{eq} \geq 0.35$  as a consequence of the freeze-thaw attack can therefore be regarded as due to the fact that the critical saturation defined by Fagerlund in [5] had been exceeded. However, it is also clear in Fig. 7 that with a  $w/c_{eq} = 0.45$  it is only after 100 freeze-thaw cycles that the concrete without silica fume (oS45) has an RDPF of 90 %, while with the comparable concrete with silica fume (mS45) this value was reached after only 28 freeze-thaw cycles. From this it follows that a critical saturation can presumably always be reached if the freeze-thaw test carries on for long enough. The establishment of a critical saturation is therefore no proof of freeze-thaw resistance. It is the conditions under which this critical saturation can be reached in practice that are of interest.

The drop in dynamic elastic modulus of the concretes containing silica fume with  $w/c_{eq} \geq 0.35$  occurred within a few freeze-thaw cycles, so for this reason the available void space in these concretes must be saturated to a significantly greater extent even at the start of the freeze-thaw cycles. This assumption is supported by the calculation of the RDPF at the start of the freeze-thaw cycles (Table 4, Column 6, and Fig. 8). A critical saturation could have occurred, at least locally, during the initial freeze-thaw cycles, which then resulted in the first damage observed in the microstructure.

**7 Summary**

The investigations confirmed the behaviour described in the literature for high-strength concretes, namely that they have adequate freeze-thaw resistance at  $w/c_{eq} \leq 0.25$ . Concretes containing silica fume with  $w/c_{eq} < 0.35$  and all concretes without silica fume exhibited only slight changes in dynamic elastic modulus in the CF/CIF test, even after 100 freeze-thaw cycles. On the other hand the dynamic elastic modulus of concretes containing silica fume with  $w/c_{eq} \geq 0.35$  dropped significantly in some cases after only a few freeze-thaw cycles. In every case the relative degree of pore filling at the time of the significant drop was about 90 %. The observed damage to the microstructure occurred when the "critical saturation" defined by Fagerlund was exceeded (at least locally). The relative degree of pore filling (RDPF), calculated on the basis of the water absorption at 15 MPa, in these concretes containing silica fume was significantly higher at the start of the freeze-thaw cycles than in the other concretes. The higher

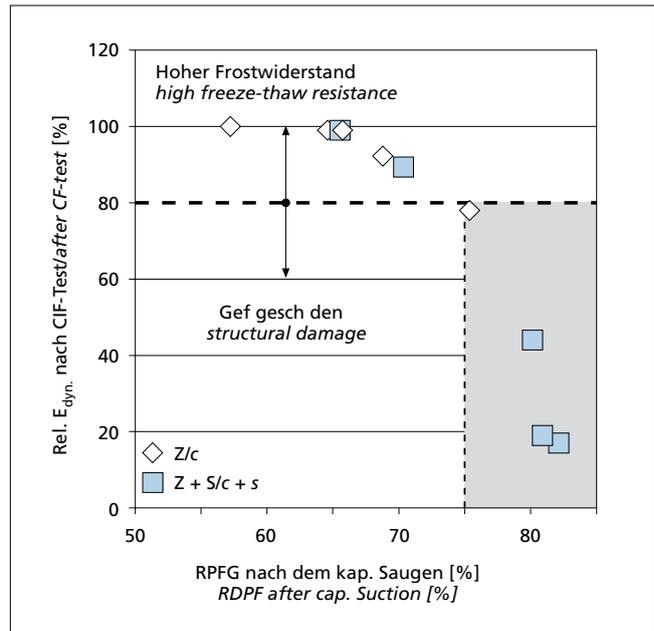


**Bild 7: Relativer dynamischer E-Modul in Abhängigkeit des relativen Porenfüllungsgrades (RPF) der Betone: links ohne Silikastaub; rechts mit 8 M.-% Silikastaub**  
**Figure 7: Relative dynamic elasticity modulus as a function of the relative degree of pore filling (RDPF) of the concretes: left without silica fume, right with 8 mass % silica fume**

relative Porenfüllungsgrad in jedem Fall rd. 90 %. Eine (zumindest lokale) Überschreitung der von Fagerlund definierten „kritischen Sättigung“ führte zu den beobachteten Gefügeschäden. Dabei war der relative Porenfüllungsgrad (RPF) zu Beginn der Frost-Tau-Wechsel dieser silikastaubhaltigen Betone im Vergleich zu dem der übrigen Betone deutlich höher. Der höhere Gesamtfeuchtegehalt dieser silikastaubhaltigen Betone resultiert aus dem höheren Feuchtegehalt der Betone zu Beginn der Frostprüfung, da sowohl die kapillare Wasseraufnahme als auch die Wasseraufnahme während der Frost-Tau-Wechsel bis zum Beginn des E-Modulabfalls annähernd gleich war. Der höhere Feuchtegehalt beruht vermutlich auf einer veränderten Morphologie der C-S-H-Phasen bei der Reaktion des Silikastaubs, wodurch im Vergleich zur reinen Zementhydratation weniger Wasser chemisch und mehr Wasser physikalisch gebunden wird.

Die mechanischen Eigenschaften der Betone, insbesondere die der silikastaubhaltigen Betone, wurden zum Teil durch die Frostbeanspruchung maßgeblich beeinflusst. Die relative Spaltzugfestigkeit war i.d.R. immer kleiner als der zum selben Zeitpunkt bestimmte relative dynamische E-Modul, weil Mikrorisse die Zugfestigkeit unmittelbar herabsetzen, jedoch von Ultraschallwellen bei der CF/CIF-Prüfung durch Feuchtigkeit oder den Kontakt der Rissufer scheinbar „überbrückt“ werden können.

Das Forschungsvorhaben (Nr. 12961N) wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) gefördert.



**Bild 8:** Relativer dynamischer E-Modul nach dem CIF-Test in Abhängigkeit des relativen Porenfüllungsgrades nach dem kapillaren Saugen

**Figure 8:** Relative dynamic modulus of elasticity after the CIF-test as a function of the relative degree of pore filling after capillary suction

total moisture content of these concretes containing silica fume resulted from the higher natural moisture content of the concretes as both the capillary water absorption and the water absorption during the freeze-thaw cycles until the elastic modulus started to drop were approximately the same. The higher natural moisture content is presumably due to an altered morphology of the C-S-H phases during the reaction of the silica fume whereby less water is combined chemically and more water is combined physically.

The mechanical properties of the concretes, especially those of the concretes containing silica fume, were in some cases decisively affected by the freeze-thaw attack. As a rule, the relative tensile splitting strength was always smaller than the relative dynamic elastic modulus measured at the same time. This is because microcracks cause an immediate reduction in tensile strength but during the CF/CIF test they can apparently be “bridged” by ultrasonic waves through moisture or contact between the crack faces.

The research project (No. 12961N) was funded the Federal Ministry for Economic Affairs through the AiF (“Otto von Guericke” Federation of Industrial Research Associations).

## Literatur / Literature

- [1] Feldrappé, V.: Frostwiderstand hochfester Betone. Beiträge zum 41. Forschungskolloquium des DAfStb am 11. und 12. Juli 2002 im Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Berlin, 2002, S. 161–173
- [2] Powers, T. C.: A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete. ACI Journal Vol. 41/1945, pp 245–272
- [3] Litvan, G. G.: Phase Transitions of Adsorbates: IV, Mechanism of Frost Action in Hardened Cement Paste. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 55, 1/1972, pp 38–42
- [4] Setzer, M. J.: Frostschaden – Grundlagen und Prüfung. Beton und Stahlbetonbau, Vol. 97, 7 2002, pp 350–359
- [5] Fagerlund, G.: Internal frost attack – state of the art. In: Frost resistance of concrete, M. J. Setzer and R. Aberg (eds.), E&FN Spon, 1997, pp 321–338
- [6] Feldmann, R. F.: Dependence of the durability of mortars on sand/cement ratio and micro-silica (Silica Fume) addition. Durability of Building Materials, 4/1986, pp 137–149
- [7] Malhotra, V. M.: Condensed Silica Fume in Concrete. CRC Press, 1987
- [8] Pigeon, M.; Pleau, R. (eds.): Durability of concrete in cold climates. E&FN Spon, London, 1995
- [9] Setzer, M. J.; Aberg, R.; Keck, H.-J.: Frost Resistance of Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop Essen/Germany 2002, RILEM Publications Sarl, Cachan, 2002
- [10] Petersson, P. E.; Utgenannt, P.: New findings in the field of freeze/thaw and scaling resistance. In: 15. Internationale Baustofftagung – ibausil vom 24.–27.09.2003 in Weimar, Volume 2, Weimar, 2003, pp 755–777
- [11] Alonso, M.-T.: Hochfester Beton. beton 52 (2002) H. 11, S. 563–567 und H. 12, S. 621–624
- [12] Setzer, M. J.: RILEM Draft Recommendation, RILEM TC 176 IDC (2001) CIF-Test – Capillary suction, Internal damage and Freeze Thaw test – Reference method and alternative methods A and B, Materials & Structures 34, pp 515–525
- [13] Lohaus, L.; Petersen, L.: Einfluss der Frostschädigung auf Betoneigenschaften. beton 52 (2002) H. 12, S. 588–593
- [14] Wiens, U.; Müller, Ch.: Die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche – Kinetik und Auswirkung auf das Betongefüge. Beton-Informationen 40 (2000) H. 2/3, S. 27–35
- [15] Zhang, M.-H.; Gjörv, O. E.: Effect of Silica Fume on Cement Hydration in Low Porosity Cement Pastes. Cement and Concrete Research, Vol. 21, 1991, pp 800–808