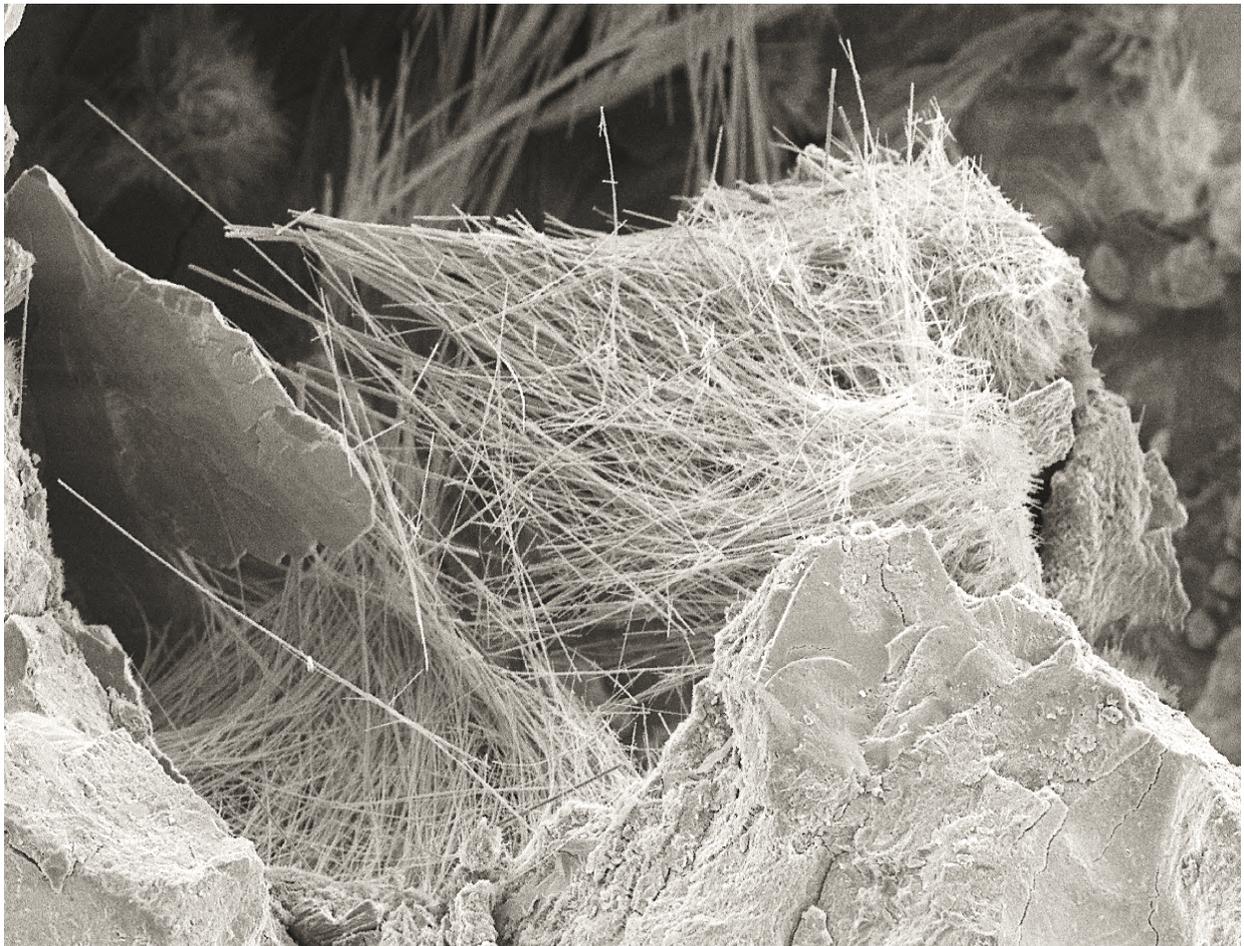


MECHANISMEN DES SULFATANGRIFFS
AUF BETON – PHASENNEUBILDUNGEN
UND EXPANSIONSDRÜCKE IN MÖRTELN
UNTER Na_2SO_4 BELASTUNG



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Centrum Baustoffe und Materialprüfung
Fachgebiet Gesteinshüttenkunde

Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton – Phasenneubildungen und Expansionsdrücke in Mörteln unter Na₂SO₄ Belastung

Wolfram Erwin Müllauer

Vollständiger Abdruck der von der Ingenieur fakultät Bau Geo Umwelt der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christoph Gehlen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz

2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Technische Universität Clausthal

3. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Johann Peter Plank

Die Dissertation wurde am 28.05.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Ingenieur fakultät Bau Geo Umwelt am 15.10.2013 angenommen.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG	1
2	STAND DES WISSENS.....	3
2.1	ERSCHEINUNGSFORMEN VON SULFATANGRIFF AUF BETON.....	3
2.2	STABILITÄT VON ETTRINGIT UND GIPS.....	5
2.3	EINFLUSSFAKTOREN AUF DEN SULFATWIDERSTAND VON BETON.....	7
2.3.1	<i>Chemischer Sulfatwiderstand.....</i>	<i>7</i>
2.3.2	<i>Physikalischer Sulfatwiderstand.....</i>	<i>11</i>
2.4	DEHNUNGSMECHANISMEN UND EXPANSIONSTHEORIEN.....	13
2.5	PRÜFVERFAHREN FÜR DEN SULFATWIDERSTAND VON BETON.....	18
2.5.1	<i>Dehnung von Flachprismen.....</i>	<i>19</i>
2.5.2	<i>Unterschied Labor - Praxis.....</i>	<i>20</i>
2.6	MODELLIERUNG DES SULFATANGRIFFS AUF BETON.....	22
3	VORGEHENSWEISE	23
3.1	AUSGANGSSTOFFE.....	26
3.2	MISCHUNGEN	26
3.3	PROBEKÖRPER.....	28
3.3.1	<i>Zementsteinzylinder.....</i>	<i>28</i>
3.3.2	<i>Zementsteinpulver</i>	<i>28</i>
3.3.3	<i>Prismen und Flachprismen</i>	<i>28</i>
3.3.4	<i>Mörtel- und Zementsteinscheiben</i>	<i>29</i>
3.3.5	<i>Hohlzylinder.....</i>	<i>29</i>
3.4	LAGERUNGSBEDINGUNGEN	30
4	UNTERSUCHUNGSMETHODEN.....	32
4.1	CHEMISCHE UND MINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	32
4.2	GEFÜGEUNTERSUCHUNGEN UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN	34
4.3	MÖRTELUNTERSUCHUNGEN	36
4.4	MESSVORRICHTUNG ZUR ERMITTLUNG VON EXPANSIONSSPANNUNGEN.....	36
4.5	ÜBERSICHT ÜBER DIE LAGERUNG DER PROBEKÖRPER UND DIE ANALYSEMETHODEN... ..	38
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	39
5.1	CHEMISCHE UND MINERALOGISCHE CHARAKTERISIERUNG DER MISCHUNGEN VOR DER SULFATLAGERUNG	39
5.2	CHEMISCHE MECHANISMEN DES SULFATANGRIFFS AUF BETON.....	41
5.2.1	<i>Einfluss des C₃A-Gehaltes des Zements.....</i>	<i>50</i>
5.2.2	<i>Einfluss von Steinkohlenflugasche</i>	<i>54</i>
5.2.3	<i>Einfluss des w/z-Wertes.....</i>	<i>63</i>

5.2.4	<i>Einfluss der Lagerungstemperatur</i>	64
5.2.5	<i>Zusammenhang Phasenneubildung - Dehnung</i>	70
5.2.6	<i>Untersuchung der Lagerungslösungen - Sulfatbindung und Auslaugung</i>	72
5.2.7	<i>Zusammenfassung der chemischen Mechanismen</i>	77
5.3	TRANSPORTMECHANISMEN DER SULFATIONEN BEI EINEM SULFATANGRIFF.....	79
5.4	DEHNUNGSMECHANISMEN	82
5.4.1	<i>Dehnung von Hohlzylindern mit definierter Dehnungsbehinderung</i>	82
5.4.2	<i>Einfluss des w/z-Wertes auf die Dehnung von Hohlzylindern</i>	97
5.4.3	<i>Einfluss des C₃A-Gehaltes auf die Dehnung von Hohlzylindern</i>	101
5.4.4	<i>Diskussion der Ergebnisse mit bekannten Dehnungstheorien</i>	107
5.4.5	<i>Zusammenfassung der Dehnungsmechanismen</i>	109
6	SCHLUSSFOLGERUNGEN	112
7	AUSBLICK	116
8	ANERKENNUNG UND DANKSAGUNG	119
9	LITERATURVERZEICHNIS	120
10	ANHANG	130
10.1	ANHANG A-I: MÖRTELEIGENSCHAFTEN UND FESTIGKEITEN.....	130
10.2	ANHANG A-II: ERGEBNISSE DER RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE	130
10.3	ANHANG A-III: ²⁷ AL- UND ²⁹ SI-NMR-SPEKTROSKOPIE	136
10.4	ANHANG A-IV: DEHNUNGEN UND MASSENÄNDERUNGEN DER FLACHPRISMEN	139
10.5	ANHANG A-V: FOTOS DER NORMPRISMEN (4×4×16 cm ³)	140
10.6	ANHANG A-VI: MASSENÄNDERUNG, DYNAMISCHER E-MODUL UND DEHNUNG	141
10.7	ANHANG A-VII: DEHNUNGSMESSUNGEN UND SPANNUNGEN DER HOHLZYLINDER	150

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

<i>C₃S</i>	<i>Ca₃SiO₅ (Klinkerphase)</i>
<i>C₂S</i>	<i>Ca₂SiO₄ (Klinkerphase)</i>
<i>C₃A</i>	<i>Ca₃Al₂O₆ (Klinkerphase)</i>
<i>C₄AF</i>	<i>Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ (Klinkerphase)</i>
<i>AFm</i>	<i>Al,Fe-Monophasen (Monocarbonat, Monosulfat, ...)</i>
<i>AFt</i>	<i>Al,Fe-Triphase (Ettringit...)</i>
<i>C-A-H</i>	<i>Calcium-Aluminium-Hydrat</i>
<i>C-S-H-Phasen</i>	<i>Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen (festigkeitsbildende Phasen im Zementstein)</i>
<i>AKR</i>	<i>Alkali-Kieselsäure-Reaktion</i>
<i>Ca/Si-Verhältnis</i>	<i>Calcium/Silizium-Verhältnis</i>
<i>DEF</i>	<i>Delayed Ettringite Formation</i>
<i>EDX</i>	<i>Energiedispersive Röntgenspektroskopie</i>
<i>FA</i>	<i>Flugasche</i>
<i>Hg-Druck</i>	<i>Quecksilberdruckporosimetrie</i>
<i>HS-Zement</i>	<i>Zement mit einem hohen Sulfatwiderstand</i>
<i>ICP-OES</i>	<i>Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry</i>
<i>ICSD</i>	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
<i>NMR-Spektroskopie</i>	<i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (Kernspinresonanzspektroskopie)</i>
<i>REM</i>	<i>Rasterelektronenmikroskopie</i>
<i>TSA</i>	<i>Thaumasite Sulfate Attack</i>
<i>w/b-Wert</i>	<i>Wasser/Bindemittel-Wert</i>
<i>w/z-Wert</i>	<i>Wasser/Zement-Wert</i>
<i>XRD</i>	<i>Röntgendiffraktometrie/Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)</i>

ERKLÄRUNG DER ABKÜRZUNGEN DER MISCHUNGEN AN EINEM BEISPIEL:

M4_FM_Z1+30FA_0,5_20°C

M4: Mischung Nr. 4

FM: Feinmörtelmischungen für Herstellung der Hohlzylinder

Z1: Zement Z1

+30FA: Zementaustausch durch 30 % Flugasche ($k = 1$)

0,5: w/b-Wert = 0,5

20°C: Lagerungstemperatur 20 °C

Zusammenfassung

Die Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton sind bis heute nicht vollständig geklärt. Vor allem die grundlegenden Mechanismen der Dehnung bei einem treibenden Angriff sind nach wie vor unklar. Aufbauend auf den chemischen Mechanismen wurden die Dehnungsmechanismen für unterschiedliche Bindemittelzusammensetzungen und Lagerungsbedingungen untersucht. Durch die Kombination von Röntgendiffraktometrie und ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie war es möglich, neben Änderungen in den kristallinen Phasen auch Änderungen in den C-S-H-Phasen durch einen Sulfatangriff quantitativ zu erfassen. Die Ergebnisse zeigen, dass sich bei einer Sulfatlagerung Ettringit aus vor allem AFm-Phasen bildet. Anders als bisher angenommen konnte erstmals nachgewiesen werden, dass Aluminium, das strukturell in Brückentetraeder-Positionen in C-S-H-Phasen gebunden ist, bei einem Sulfatangriff mobilisiert werden und zu einer Ettringitbildung beitragen kann. Das wirkt sich vor allem auf die Interpretation des Sulfatwiderstandes aluminiumreicher Bindemittelmischungen, wie z.B. beim Einsatz von Steinkohlenflugasche, aus. Die Sulfatkonzentration der Lagerungslösung und die Lagerungstemperatur beeinflussen den Sulfatwiderstand maßgeblich. Mit steigender Sulfatkonzentration nimmt die Wahrscheinlichkeit einer Schädigung durch Sulfatangriff zu. Bei in Laborprüfverfahren üblichen hohen Sulfatkonzentrationen kommt es auch bei Zementen mit einem hohen Sulfatwiderstand durch die Bildung von eisenhaltigen Ettringit zu Schädigungen, weil sehr hohe Übersättigungen der Porenlösung erreicht werden. Zudem tritt eine überproportionale Gipsbildung auf, wodurch verstärkt Calcium aus den C-(A)-S-H-Phasen auslaugt wird. Eine niedrigere Umgebungstemperatur führt zu einer langsameren Diffusion der Sulfationen aber es stellen sich größere Kristallisationsdrücke ein, weil die Löslichkeit von Ettringit mit abnehmender Temperatur sinkt. Es gibt unterschiedliche Theorien in der Literatur für die Entstehung der Dehnungen, jedoch fehlen eindeutige Beweise für eine dieser Theorien. Zur Simulation großer Bauwerke, wo es zu keiner homogenen Dehnung kommt, wurde ein spezieller Versuchsaufbau entwickelt, mit dem es möglich war, die durch Kristallisationsdruck entstehenden Spannungen zu messen. Phasenänderungen und die Porengrößenverteilung wurden mit Röntgendiffraktometrie und Quecksilberdruckporosimetrie untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ursache der Dehnungen in der Entstehung von Kristallisationsdrücken durch die Bildung von Ettringit in kleinen Poren (ca. 10-100 nm, abhängig von der Mischungszusammensetzung) liegt. Übersteigen die durch den Kristallisationsdruck hervorgerufenen Spannungen die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix, dann kommt es zu einer ausgeprägten Dehnung, Rissbildung und durchgehenden Gefügeschädigung. Die treibende Kraft der Kristallisation ist die Übersättigung der Porenlösung. Die Bildung von Ettringit in großen Poren führt zu keinen Schäden, weil hier keine ausreichend großen Kristallisationsdrücke erzeugt werden. Das erklärt auch die Tatsache warum es keine Korrelation zwischen der Bildung von Ettringit und der Dehnung gibt. Die Bildung von Gips bei hohen Sulfatkonzentrationen führt zu keinen Spannungen, die freie Dehnung von bereits geschädigten Proben wird aber durch die Gipsbildung in gebildeten Rissen verstärkt.

Abstract

The mechanisms of sulfate attack on concrete are still not well understood. Especially the mechanisms causing expansion, which are responsible for the damage to concrete, are still unclear. The expansion mechanisms were investigated for different binder compositions and storage conditions on the basis of the changes in phase composition and pore structure occurring during sulfate attack. By combining X-ray diffraction with ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy, it was possible to quantify changes in the crystalline phases as well as changes in the amorphous C-S-H phases due to sulfate attack. Storing hardened cement paste in sulfate solutions results in the formation of ettringite from mainly AFm. Opposed to current theories, it is shown that aluminium, which is structurally bound in bridging tetrahedral sites in C-S-H, can be mobilized during sulfate attack thus contributing to the formation of ettringite. This affects the interpretation of tests on the sulfate resistance of binder compositions high in aluminium such as mixes with fly ash. The sulfate concentration of the storage solution and the temperature affect sulfate resistance significantly. Increasing the sulfate concentration of the storage solution enhances ettringite formation and expansion. Under laboratory conditions, in which high sulfate concentrations are used, mixes with a high sulfate resistant cement show a significant expansion and damage too because an unrealistically high supersaturation results in the formation of high amounts of iron-containing ettringite. Moreover, large amounts of gypsum form which leads to calcium leaching from portlandite and C-(A)-S-H-phases. The storage temperature affects sulfate attack differently. Low storage temperatures lead to a slower diffusion of the sulfate ions. Higher crystallization pressures can occur because the solubility of ettringite decreases with temperature. Different expansion theories exist in the literature but none of them can be proofed so far. A specially constructed stress cell was used to measure the development of sulfate expansion for different degrees of restraint which enabled the determination of the stress resulting from the crystallization pressure. At the same time, changes in phase composition and porosity were investigated by X-ray diffraction and mercury intrusion porosimetry. The results show that expansion and damage is caused by the crystallization pressure due to ettringite formation in small pores (approximately 10-100 nm in diameter, depending on the mix). When the stress produced by the crystallization pressure exceeds the tensile strength of the binder matrix pronounced macroscopic cracking and damage occur. The driving force for the crystallization of ettringite in such small pores is the supersaturation of the pore solution. The formation of ettringite in large pores does not result in damage because a sufficiently high crystallization pressure cannot be generated. This also explains why no well-defined correlation between the formation of ettringite and the expansion of mortar slabs is observed because the formation of ettringite in large pores does not result in any expansion or damage. The formation of gypsum at high sulfate concentrations does not generate crystallization pressure. Just the free expansion of already damaged specimen is intensified by the formation of gypsum in cracks which were formed previously.

1 Einleitung und Zielstellung

Der schädigende Einfluss von Sulfationen auf Beton ist seit über 100 Jahren bekannt und wurde erstmals 1877 dokumentiert. Erste Untersuchungen zu den bei Sulfatangriff auf Beton ablaufenden Reaktionen wurden um 1890 von Candlot und Michaelis durchgeführt [Candlot, 1890; Michaelis, 1892]. Generell unterscheidet man zwischen innerem und äußerem Sulfatangriff, wobei sich der äußere Sulfatangriff nach seiner Ursache in einen treibenden Angriff durch die Bildung von expansiven Phasen und in eine Art „lösenden“ Angriff durch das Auflösen der festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen durch die Bildung von Thaumasit unterteilen lässt. Bei innerem Sulfatangriff liegen im Gegensatz zum äußeren Sulfatangriff die Sulfationen bereits im Beton vor. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf dem äußeren, treibenden Sulfatangriff.

Sulfatangriff auf Beton wird von zahlreichen chemischen und physikalischen Parametern beeinflusst und ist immer eine Kombination aus den für die Sulfationen maßgebenden Transportbedingungen und den chemischen Reaktionen der Sulfationen mit dem Bindemittel und dessen Hydratationsprodukten. Vor allem auch die zunehmende Verwendung von Zusatzstoffen führt zu einer zusätzlichen Komplikation der chemischen und physikalischen Reaktionen bei Sulfatangriff. Die grundlegenden, für die Schädigung verantwortlichen Mechanismen sind bis heute nicht vollständig geklärt. Eine unter allen Rahmenbedingungen allgemein gültige Theorie für die Erklärung der Schädigung von Beton unter Sulfatangriff zu entwickeln, wird auf Grund der Komplexität dieses Angriffes nur schwer zu realisieren sein. Zudem ist zwischen einem Sulfatangriff, der primär durch das Sulfation hervorgerufen wird, und zusätzlichem Angriff, der von den zum Sulfation gehörigen Kationen hervorgerufen wird, zu unterscheiden. So kann es z.B. in Anwesenheit von Mg-Ionen zu einem anderen Schadensbild kommen als bei nur Na-Sulfat. Ziel dieser Arbeit ist es, die vom Sulfation ausgehenden chemischen Reaktionen und deren Auswirkung auf die Schädigung von Beton zu untersuchen. In den Untersuchungen wurden daher Natriumsulfat-Lösungen verwendet, weil diese zum einen eine hohe Löslichkeit aufweisen und zum anderen den geringsten Einfluss auf die chemischen Reaktionen bei einem Sulfatangriff aufweisen, siehe auch Kapitel 2.3.1.

Die Arbeit teilt sich in drei Schwerpunkte. Im ersten Teil wurden die chemischen Abläufe für Portlandzement und Portlandzement-Steinkohlenflugasche Mischungen unter verschiedenen Lagerungsbedingungen untersucht. Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Einfluss der Phasenbildung und -lösung auf die Porengrößenverteilung und die Transporteigenschaften der Sulfationen ermittelt. Im dritten und letzten Teil wurden die Dehnungsmechanismen unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den ersten beiden Teilen untersucht.

Der Einfluss von Flugasche auf den Sulfatwiderstand von Beton wurde bereits in zahlreichen Veröffentlichungen diskutiert, jedoch beschränken sich viele Untersuchungen auf Dehnungsmessungen von Kleinprüfkörpern im Labor, ohne dabei die grundlegenden Mechanismen zu untersuchen. Die positive Wirkung von Steinkohlenflugasche wird allgemein auf eine Erhö-

hung des chemischen und des physikalischen Widerstandes zurückgeführt. Durch den Einsatz von Flugasche steigt aber der Gehalt an Aluminium in der Bindemittelmischung. Es wurde daher untersucht, ob, in Abhängigkeit unterschiedlicher Lagerungsbedingungen, dieses zusätzliche Aluminium aus der Steinkohlenflugasche dauerhaft in Form fester Phasen gebunden bleibt oder mobilisiert wird und zu einer Ettringitbildung beitragen kann.

Ein grundlegendes Problem bei der Prüfung des Sulfatwiderstandes von Beton ist, dass das Verhalten von Betonbauteilen in der Praxis stark von dem erwarteten Verhalten auf Grund von Prüfverfahren abweicht [Bellmann und Stark, 2006b; Xu et al., 1998]. Da das Eindringen der Sulfationen und die Bildung von Ettringit ein langsamer Prozess ist, wird in Laborversuchen der Angriff durch die Verwendung kleiner Probekörper mit hohen w/z-Werten in Sulfatlösungen mit sehr hohen Konzentrationen beschleunigt. Zudem wird bei den meisten Prüfverfahren ausschließlich bei 20 °C geprüft, und nicht bei praxisnahen niedrigeren Temperaturen. Als Grenzkriterium wird bei vielen Prüfverfahren die Dehnung nach einer definierten Lagerungsdauer gewählt. Neben der positiven, beschleunigenden Wirkung durch die gewählten Versuchsbedingungen kommt es aber zu anderen Reaktionen und Vorgängen als in der Praxis. So bestehen z.B. Bindemittelmischungen aktuelle Prüfverfahren nicht, obwohl keine Schädigung in der Praxis beobachtet wurde. Aktuelle Prüfverfahren für den Sulfatwiderstand von Beton stehen daher weit verbreitet in der Kritik. Bemühungen in den letzten Jahren neue Prüfverfahren zu entwickeln sind bisher gescheitert. In Europa gibt es bis heute kein genormtes Prüfverfahren für den Sulfatwiderstand von Beton. Ein zentraler Punkt dieser Arbeit ist daher der Einfluss unterschiedlicher Lagerungsbedingungen. Durch unterschiedliche Lagerungstemperaturen und Sulfatkonzentrationen soll der Einfluss dieser bedeutenden Umwelteinflüsse auf die chemischen Reaktionen und deren Auswirkung auf die Dehnung von Kleinprüfkörpern untersucht werden. Die Ergebnisse sollen die Grundlage für die Entwicklung neuer Prüfverfahren für den Sulfatwiderstand von Beton liefern.

Das Verständnis der Mechanismen der Entstehung der für die Schädigung bzw. Dehnung von Kleinprüfkörpern verantwortlichen Spannung ist von zentraler Bedeutung, weil nur darauf aufbauend zuverlässige Prüfverfahren und Vorhersagemodelle entwickelt werden können. Die Forscher sind sich im Wesentlichen einig, dass die Dehnung auf die Bildung von Ettringit und bei höheren Sulfatkonzentrationen Gips zurückzuführen ist. In der Literatur existieren unterschiedliche Expansionstheorien, die die Dehnung von Beton unter Sulfatangriff beschreiben [Brown und Taylor, 1999]. Es gibt aber bis heute keine allgemein gültige Theorie, die unter Berücksichtigung der maßgebenden Mechanismen die Schädigung von Beton unter Sulfatangriff beschreibt. In dieser Arbeit soll die Ursache der Dehnung unter Berücksichtigung unterschiedlicher Bindemittelzusammensetzungen und Lagerungsbedingungen untersucht und geklärt werden. Es wird eine spezielle Vorrichtung verwendet, um die durch die Kristallbildung von Ettringit entstehenden Expansionsspannungen zu messen. Die Ergebnisse sollen zu einem besseren Verständnis der Dehnungs- und Schädigungsmechanismen beitragen.

2 Stand des Wissens

2.1 Erscheinungsformen von Sulfatangriff auf Beton

Unter äußerem Sulfatangriff auf Beton versteht man eine Reihe chemischer Reaktionen zwischen Sulfationen und den erhärteten Komponenten des Betons, im speziellen dem Bindemittel, die bei der Einwirkung von Feuchtigkeit und Sulfat auf Betonbauteile ablaufen und zu Expansionen des Betongefüges, Rissbildung und schließlich Gefügestörung führen [Glasser et al., 2008; Hime und Mather, 1999; Neville, 2004; Santhanam et al., 2001; Skalny et al., 2002]. Als allgemein anerkannt gilt, dass es durch die Bildung von Ettringit ($\text{Ca}_6(\text{Al,Fe})_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) und Gips ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) zu einer Treibreaktion kommen kann, die für die Schädigung von Beton verantwortlich ist. Ettringit ist eine herkömmliche Phase der Zementhydratation. In der frühen Phase der Hydratation von Zement reagiert C_3A mit dem Sulfatträger des Bindemittels zu Ettringit [Locher, 2000; Taylor, 1997a]. Diese Reaktion läuft relativ schnell ab und findet daher im noch nicht verfestigten Zementleim statt. Kommt es jedoch im bereits erhärteten Zementstein zur Bildung von Ettringit, so kann das unter bestimmten Voraussetzungen zu einer Schädigung führen.

Grundvoraussetzung für die Bildung von Ettringit ist das Vorhandensein von Aluminium. Bei Sulfatangriff wird Aluminium primär aus C_3A bzw. dessen Hydratationsprodukten AFm und C-A-H (Calcium-Aluminat-Hydrat) zur Verfügung gestellt. Zur Vermeidung einer schädigenden Ettringitbildung wird daher in zahlreichen nationalen und internationalen Normen und Richtlinien ein maximal erlaubter C_3A -Gehalt für Zement mit erhöhtem Sulfatwiderstand vorgeschrieben. In vielen Forschungsarbeiten zeigt sich aber, dass neben dem C_3A -Gehalt auch andere Faktoren den Sulfatwiderstand deutlich beeinflussen können. So wurde in mehreren Untersuchungen beobachtet, dass auch Zemente mit einem niedrigen C_3A -Gehalt bei Langzeitprüfungen oder in der Praxis die Kriterien für den Sulfatwiderstand nicht erfüllen können, siehe z.B. [Brown und Hooton, 2002]. Speziell im Hinblick auf eine schädigende Thaumasitbildung oder in Anwesenheit von Mg-Ionen kann es auch bei Zementen, die nach aktuellen Normen und Richtlinien einen erhöhten Sulfatwiderstand aufweisen, in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen zu einer Schädigung kommen [Lipus und Rickert, 2011].

Bei Sulfatangriff auf Beton unterscheidet man generell zwischen „Innerem Sulfatangriff“ bzw. „DEF (**D**elayed **E**ttringite **F**ormation)“ und „Äußerem Sulfatangriff“. Bei Innerem Sulfatangriff werden die Sulfationen nicht von außen in den Beton eingetragen, sondern liegen bereits im Beton in Form des Sulfatträgers vor. Ursachen für inneren Sulfatangriff können eine Fehldosierung des Sulfatträgers im Zement oder eine falsche Wärmebehandlung von Betonfertigteilen sein. Im Fall einer zu hohen Wärmebehandlung von Betonfertigteilen zersetzt sich Ettringit (AFt) in AFm und Calciumsulfat. Unter Einwirkung von Feuchtigkeit können bei Raumtemperatur die AFm-Phasen mit Calciumsulfat wieder zu Ettringit reagieren, was im erhärteten Beton zu einer Schädigung führen kann [Bollmann, 2000; Heinz, 1986].

Von äußerem Sulfatangriff auf Beton spricht man, wenn die Sulfationen von außen in den Beton eingetragen werden und zu einer Schädigung führen. Als äußere Sulfatquellen kommen z.B. sulfathaltige Grundwässer und Böden oder Abwässer aus der Industrie in Frage. Äußerer Sulfatangriff wird nach seiner Erscheinungsform und seinen Mechanismen in zwei Arten unterteilt:

- a) treibender Sulfatangriff durch Ettringit und/oder Gips (im englischen auch als ESA (Ettringite Sulfate Attack bezeichnet) und
- b) Sulfatangriff durch Thaumasit (im englischen auch als TSA (Thaumasite Sulfate Attack bezeichnet)

Bei Sulfatangriff durch Ettringit und Gips kommt es zu einer Dehnung und Rissbildung, wohingegen bei Thaumasit ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) von einem „lösenden“ Angriff gesprochen wird, weil die festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen angegriffen werden und es zu einer Entfestigung des Gefüges kommt. Bei einem treibenden Sulfatangriff dringen die Sulfationen in den Beton ein und reagieren mit den bei der Hydratation entstandenem AFm (Monosulfat, Monocarbonat, ...) und anderen Aluminhydraten (C-A-H, z.B. C_4AH_{13}) zu Ettringit, Abbildung 2-1. Bei höheren Sulfatkonzentrationen kommt es zusätzlich zur Bildung von Gips, wobei das Calcium primär von Portlandit und nach dessen Verbrauch auch von C-S-H zur Verfügung gestellt wird. Inwieweit Gips zu einer Dehnung und daher zu einer Schädigung im Beton führt, wird in der Literatur nach wie vor kontrovers diskutiert [Bellmann et al., 2006a; Santhanam et al., 2003; Tian und Cohen, 2000; Wang, 1994].

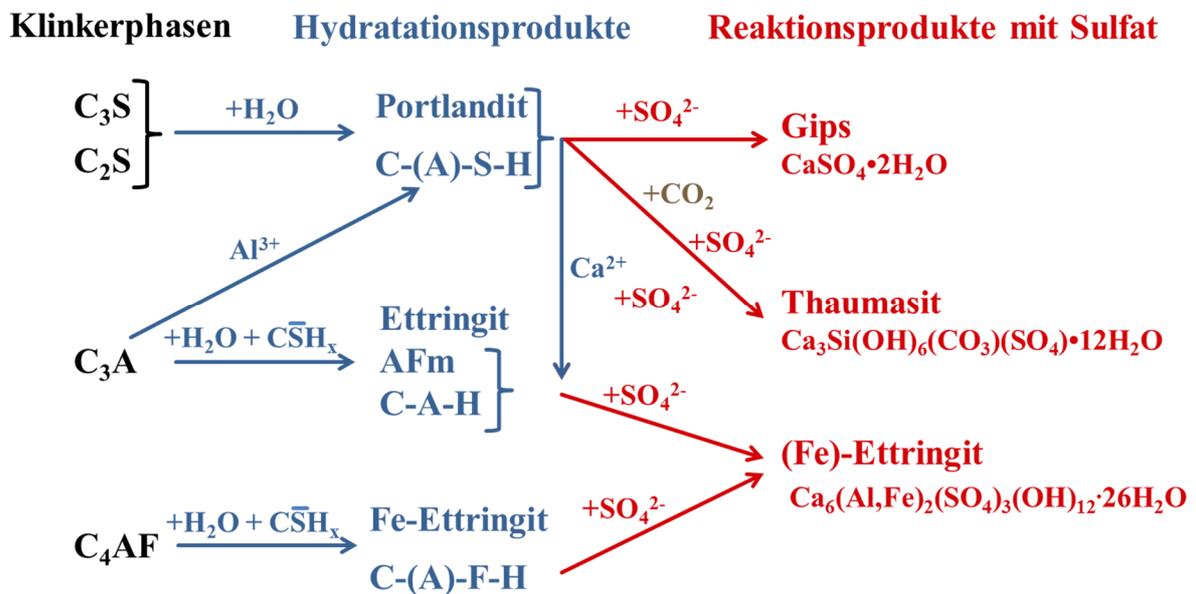


Abbildung 2-1: Hydratation von Portlandzement und mögliche chemische Reaktionen bei Sulfatangriff auf Beton

Die Bildung von Thaumasit setzt das Vorhandensein einer Carbonatquelle voraus. Thaumasit-schäden treten daher vor allem bei der Verwendung von Portlandkalksteinzement auf. Thau-

masit kann sich aber auch aus Calciumcarbonat bilden, das durch eine Carbonatisierung von Portlandit mit Luft-CO₂ entstanden ist, wobei sich dessen Bildung in diesem Fall auf oberflächennahe Bereiche des Betons beschränkt. Obwohl eine Bildung von Thaumasit auch bei Temperaturen von 20 °C möglich ist, treten Schäden infolge Thaumasit bevorzugt bei niedrigen Temperaturen von ca. < 15 °C auf [Irassar, 2009; Schmidt et al., 2009; Schmidt et al., 2008]. In der Literatur werden mehrere Bildungswege für Thaumasit diskutiert. Obwohl Thaumasit kein Aluminium in seiner Struktur aufweist, scheint eine bestimmte Menge an Ettringit für die Thaumasitbildung von Vorteil zu sein [Köhler, 2009; Köhler et al., 2006]. Köhler kommt in ihrer Dissertation zu der Schlussfolgerung, dass Thaumasit epitaktisch auf bereits vorhandenen Ettringit aufwächst. Das erklärt auch, warum einer Thaumasitbildung meist eine Dehnung infolge einer Ettringitbildung voraus geht [Köhler, 2009].

2.2 Stabilität von Ettringit und Gips

Im Hinblick auf die Klärung der Mechanismen bei Sulfatangriff auf Beton ist das Wissen über die thermodynamische Stabilität der für die Schädigung von Beton verantwortlichen Phasen von entscheidender Bedeutung. Besonders Ettringit ist eine sehr sensible Phase in Bezug auf seine Umgebungsbedingungen. In Abbildung 2-2 sind die Abhängigkeit des Löslichkeitsproduktes K von Ettringit von der Temperatur nach [Damidot et al., 2011] und die Stabilität von Ettringit in Abhängigkeit vom pH-Wert nach [Damidot und Glasser, 1993] dargestellt.

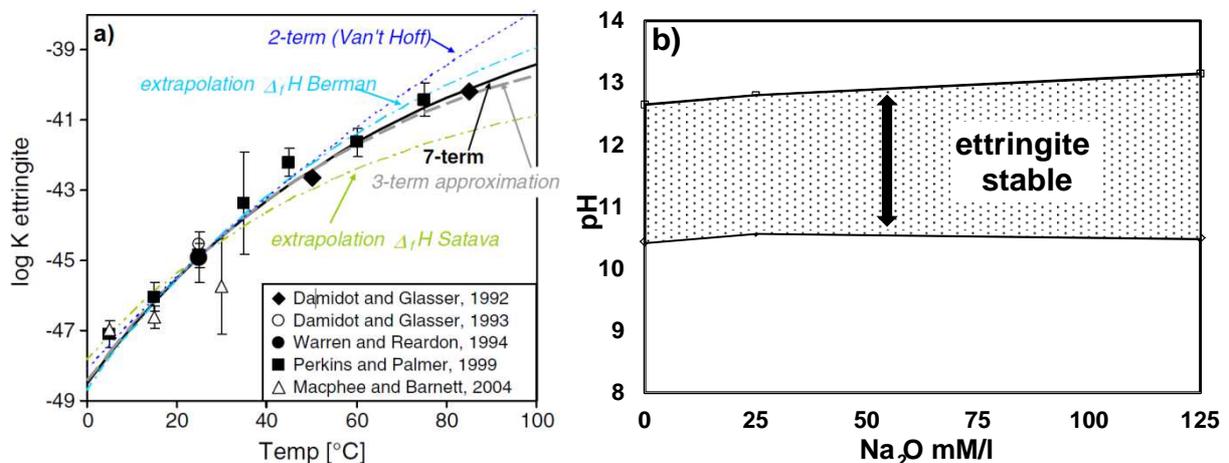


Abbildung 2-2: a) Löslichkeitsprodukt von Ettringit in Abhängigkeit von der Temperatur nach [Damidot et al., 2011] und b) Stabilität von Ettringit in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Na₂O Konzentration nach [Damidot und Glasser, 1993]

Die Löslichkeit von Ettringit nimmt mit steigender Temperatur zu. Nach [Ghorab und Kishar, 1985] beginnt die Entwässerung von Ettringit bereits bei einer Temperatur von ca. 50 °C. Bei einer Temperatur von 75 °C verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht von Ettringit zu Monosulfat. Nach [Damidot und Glasser, 1993] ist Ettringit im Bereich von pH-Werten von ca. 10,5 bis 13,2 stabil. Myneni et al. studierten die Löslichkeit von Ettringit bzw.

das System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ [Myneni et al., 1998]. Bei pH-Werten zwischen 10,7 und 9,5 wandelt sich Ettringit in Gips und Aluminiumhydroxid um.

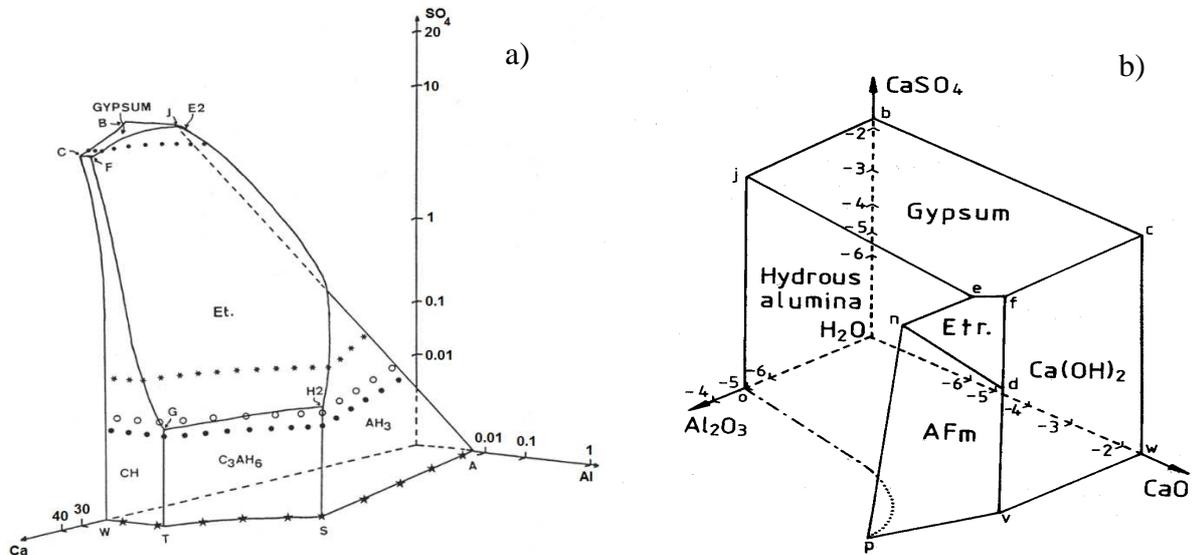


Abbildung 2-3: Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei a) 25°C nach [Damidot und Glasser, 1993] und b) 20°C nach [Taylor, 1997a] basierend auf Arbeiten von [D'ans und Eick, 1953]

In Abbildung 2-3 ist der Stabilitätsbereich von Ettringit im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C nach thermodynamischen Berechnungen von [Damidot und Glasser, 1993] und bei 20°C nach [Taylor, 1997a] basierend auf Arbeiten von [D'ans und Eick, 1953] dargestellt. Aus dem dreidimensionalen Stabilitätsdiagramm geht hervor, dass die Stabilität von Ettringit mit sinkender SO_4^{2-} - Konzentration und mit abnehmender Ca - Konzentration abnimmt. Im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ weist Ettringit einen großen Stabilitätsbereich auf und tritt auch metastabil bei niedrigen Sulfatkonzentrationen auf. Gips ist nur bei hohen Sulfatkonzentrationen und einem ausreichendem Angebot von Ca^{2+} in Form von Portlandit stabil.

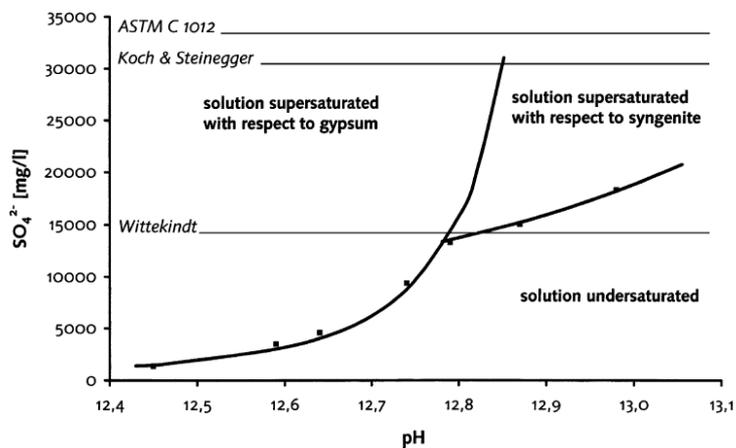


Abbildung 2-4: Stabilität von Gips und Syngenit in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration und dem pH-Wert nach [Bellmann et al., 2006a]

Nach [Bellmann et al., 2006a] kann sich Gips, in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration, bis zu einem pH-Wert von ca. 12,8 aus Portlandit in Sulfatlösungen bilden. Bei höheren pH-Werten, welche üblicherweise in der Porenlösung eines Betons vorherrschen, ist die Bildung von Gips nach den Versuchen von [Bellmann et al., 2006a] nicht möglich. Das könnte auch der Grund sein, warum bei Sulfatangriff auf Beton Gips meist nur in oberflächennahen Bereichen auftritt, weil hier durch eine fortschreitende Auslaugung der pH-Wert der Porenlösung abnimmt. Nach Bellmann ist eine Gipsbildung in einer an Portlandit gesättigten Lösung, abhängig vom pH-Wert, erst ab einer Sulfatkonzentration von ca. 1400 mg/l möglich.

2.3 Einflussfaktoren auf den Sulfatwiderstand von Beton

Bei den Einflussfaktoren auf den Sulfatwiderstand von Beton wird prinzipiell zwischen chemischen und physikalischen Parametern unterschieden. Da bei äußerem Sulfatangriff im Gegensatz zum inneren Sulfatangriff die Sulfationen von außen in den Beton eindringen müssen, um eine Schädigung hervorzurufen, spielen Transportprozesse und die Permeabilität, die das Eindringen der Sulfationen in den Beton steuern, eine entscheidende Rolle. Will man den Sulfatwiderstand eines Betons erhöhen, so kann dies entweder auf chemischer, auf physikalischer Ebene oder auf einer Kombination beider Ebenen geschehen. Im Folgenden werden die wesentlichen chemischen und physikalischen Einflussfaktoren auf den Sulfatwiderstand von Beton diskutiert.

2.3.1 Chemischer Sulfatwiderstand

Einfluss des Bindemittels

Das Bindemittel hat einen entscheidenden Einfluss auf den Sulfatwiderstand von Beton. Geht man von einem Portlandzement aus, dann hat der C_3A -Gehalt des Zements die größte Bedeutung. Aus diesem Grund wird nach DIN EN 1164 ein maximal zulässiger C_3A -Gehalt von 3 M.-% in CEM I Zementen mit einem hohem Sulfatwiderstand (HS-Zemente) vorgeschrieben. Neben dem C_3A -Gehalt beeinflussen auch Zusatzstoffe wie Flugasche oder Hüttensand den Sulfatwiderstand maßgeblich, siehe z.B. [Skalny et al., 2002].

Bei der Verwendung von Portlandzement ist nicht alleine der C_3A -Gehalt der bestimmende Faktor für den Sulfatwiderstand. Mehrere Untersuchungen an Portlandzementen mit unterschiedlichen C_3A -Gehalten haben gezeigt, dass auch Zemente mit höheren C_3A -Gehalten nach den gängigen Prüfverfahren durchaus die Kriterien für einen erhöhten Sulfatwiderstand bestehen können, bzw. dass auch Zemente mit relativ niedrigen C_3A -Gehalten zu Dehnungen führen können [González und Irassar, 1997; Monteiro und Kurtis, 2008]. Monteiro und Kurtis kommen des Weiteren zu dem Schluss, dass es einen „sicheren Bereich“ für Zemente mit einem C_3A -Gehalt < 8 M.-% gibt. Unterhalb dieser Grenze ist nach ihrer Auffassung mit keinem Schaden zu rechnen, sofern der w/z-Wert $< 0,45$ gehalten wird, also auch auf den physikalischen Sulfatwiderstand Einfluss genommen wird [Monteiro und Kurtis, 2003]. Tikalsky hat

in Untersuchungen an Portlandzementen mit variierenden Zusammensetzungen gezeigt, dass neben dem C_3A -Gehalt vor allem auch dem C_4AF bzw. dem C_3A/C_4AF -Verhältnis ein hoher Stellenwert hinsichtlich der Vermeidung einer Schädigung durch Sulfatangriff zuzurechnen ist [Tikalsky et al., 2002]. So haben sich Zemente mit hohen C_4AF -Gehalten bzw. niedrigen C_3A/C_4AF -Verhältnissen durchweg als widerstandsfähiger gegenüber Sulfatangriff erwiesen als Zemente mit niedrigen C_4AF -Gehalten bzw. hohen C_3A/C_4AF -Verhältnissen. Speziell bei der Verwendung C_4AF -reicher Zemente wird Aluminium in Ettringit zunehmend durch Eisen substituiert [Möschner et al., 2008; Möschner et al., 2009]. Aufgrund der trägen Reaktion des C_4AF läuft die Bildung von eisenhaltigem Ettringit wesentlich langsamer ab als die Bildung von Aluminium-reichem Ettringit. Nach [Smolczyk, 1961] ist eisenhaltiger Ettringit auf Grund seines langsameren Wachstums daher weniger expansiv als Aluminium-Ettringit.

In Arbeiten von [Monteiro und Kurtis, 2008; Shanahan und Zayed, 2007] wird ein Zusammenhang zwischen dem C_3S -Gehalt des Zements und dem Widerstand gegenüber Sulfatangriff hergestellt. Zemente mit höheren C_3S -Gehalten schneiden durchwegs schlechter ab als Zemente mit niedrigeren C_3S - und höheren C_2S -Gehalten bei gleichen C_3A -Gehalten. Das C_3S/C_2S -Verhältnis ist maßgebend für die bei der Hydratation entstehende Portlanditmenge und das Ca/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen. Mit zunehmendem Portlanditgehalt steigt das Risiko der Bildung von Ettringit und Gips. Hinsichtlich einer Thaumasitbildung ist das Ca/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen von entscheidender Bedeutung. Mit sinkendem Ca/Si-Verhältnis steigt die Stabilität der C-S-H-Phasen in Bezug auf eine Thaumasitbildung [Bellmann und Stark, 2008; Köhler, 2009; Köhler et al., 2006].

Der Einsatz von Flugasche führt zu einer Erhöhung des chemischen Sulfatwiderstandes von Beton, siehe z.B. [Aye und Oguchi, 2011; Bellmann et al., 2003; Bonakdar und Mobasher, 2010; Plowman und Cabrera, 1996; Tikalsky und Carrasquillo, 1992]. Nach DIN 1045-2 ist daher bei Sulfatkonzentrationen bis 1500 mg/l die Verwendung von Zement-Flugaschemischungen zulässig. Die positive Wirkung der Flugasche auf den chemischen Sulfatwiderstand beruht auf der Reduzierung des C_3A -Gehalts und der Reduzierung von Portlandit in der Bindemittelmischung durch den Austausch von Zement durch Flugasche, was eine Verdünnung als Ursache hat. Zudem wird Portlandit durch die puzzolanische Reaktion der Flugasche verbraucht. Trotz der deutlich höheren Al_2O_3 -Gehalte von Flugasche (bis zu ca. 30 M.-%) im Vergleich zu Portlandzement (ca. 4-7 M.-%) wird das Risiko der Bildung großer Mengen an Ettringit reduziert. Nach Gollop und Taylor wird ein Großteil des Aluminiums bei der Hydratation von flugaschehaltigen Zementen in C-A-S-H gebunden und kann später durch Sulfatangriff auf Beton nicht wieder für eine Ettringitbildung mobilisiert werden [Gollop und Taylor, 1996a; Gollop und Taylor, 1996b; Taylor und Gollop, 1997b]. Beim Sulfatwiderstand von Zement-Flugaschemischungen spielt die Feinheit der Flugasche eine wichtige Rolle. Nach [Chindaprasirt et al., 2004] ist mit zunehmender Feinheit ein Anstieg des Sulfatwiderstandes erkennbar, was auf eine Erhöhung der Reaktivität der Flugasche zurückzuführen ist, wodurch Portlandit durch die puzzolanische Reaktion schneller verbraucht

wird und in kürzerer Zeit ein dichteres Gefüge ausgebildet wird. Der CaO-Gehalt der Flugasche hat einen entscheidenden Einfluss auf den Sulfatwiderstand flugaschehaltiger Mischungen. Nach [Tikalsky und Carrasquillo, 1992] ist mit zunehmendem CaO-Gehalt der Flugasche eine Reduktion des Sulfatwiderstandes erkennbar. In Abbildung 2-5 a) ist der Einfluss von zwei amerikanischen Flugaschen auf den Sulfatwiderstand von Beton zu sehen. FA 1 hat einen CaO-Gehalt von 4,56 M.-%, FA 2 von 19,8 M.-%. Mischungen mit Flugasche FA 2 führen zu deutlich größeren Dehnungen als Mischungen mit Flugasche FA 1. In Deutschland stellt diese Tatsache jedoch kein Problem dar, da der CaO-Gehalt von Flugaschen auf maximal 10 M.-% begrenzt ist (DIN EN 450-1). Nach [Baghabra Al-Amoudi, 2002] liegt der positive Einfluss von Flugasche auch daran, dass sich durch die puzzolanische Reaktion der Flugasche pH-Werte $< 12,0$ einstellen. Nach [Mehta, 1973] wirkt Ettringit nur bei pH-Werten $> 12,0$ expansiv. Bei der Untersuchung von Porenlösungen flugaschehaltiger Betone zeigt sich aber, dass auch bei einem Einsatz von bis zu 60 M.-% Flugasche der pH-Wert der Porenlösung noch deutlich über 12,0 liegt [Zhang et al., 2000], wodurch der Ansatz von Baghabra Al-Amoudi nicht zutrifft.

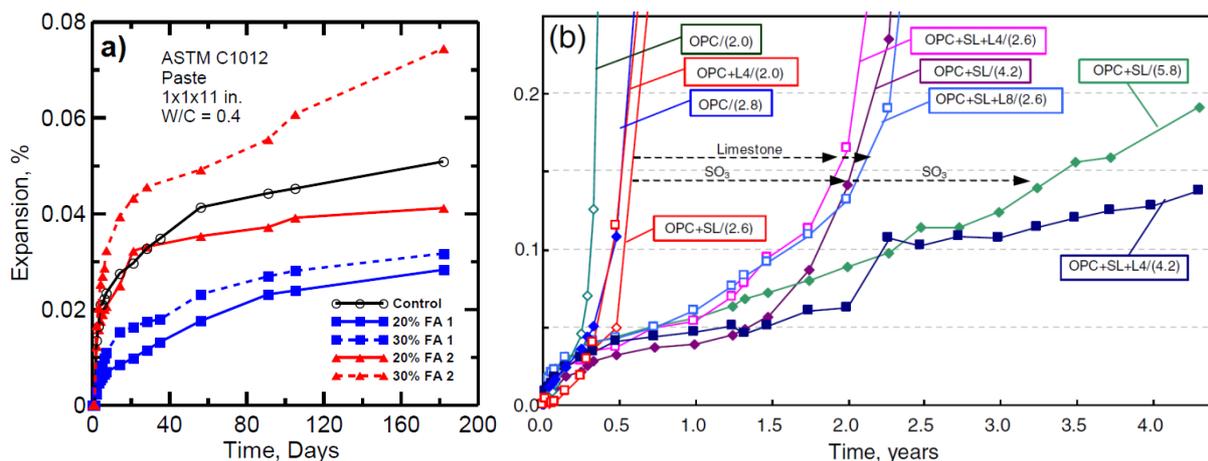


Abbildung 2-5: a) Einfluss von Flugasche auf die Dehnung von Zementstein in einer Lösung mit 50 g/l Na₂SO₄ nach [Mobasher et al., 2007b] und b) Einfluss von Hüttensand und Kalksteinmehl auf die Dehnung von Mörtelproben nach ASTM C 1012 in 5 % Na₂SO₄ nach [Ogawa et al., 2012], OPC = Portlandzement, SL = Hüttensand, L4 und L8 = 4 bzw. 8 % Kalksteinmehl und Zahl in Klammer = SO₃-Gehalt des gesamten Bindemittels

Kalksteinmehl und Hüttensand können den Sulfatwiderstand von Beton in unterschiedlicher Weise beeinflussen. Die Verwendung von Kalksteinmehl kann das Risiko einer schädigenden Thaumasitbildung [Irassar, 2009; Irassar et al., 2003; Schmidt et al., 2009] erhöhen, kann sich aber positiv auf einen treibenden Sulfatangriff auswirken, weil in geringen Zugabemengen ein dichteres Gefüge erreicht wird, was den Eindringwiderstand gegenüber Sulfationen erhöht. Der Sulfatwiderstand von Hochofenzementen hängt unter anderem vom Al₂O₃-Gehalt des Hüttensandes ab. Prinzipiell kann durch die Verwendung von Hochofenzementen eine Erhöhung des Sulfatwiderstandes erreicht werden, wobei mit steigendem Aluminiumgehalt des Hüttensandes eine Abnahme dieses positiven Effekts zu erkennen ist [Bakharev et al., 2002;

Gollop und Taylor, 1996a; Gollop und Taylor, 1996b]. In Abbildung 2-5 b) ist der Einfluss von Hüttensand und Kalksteinmehl auf die Dehnung von Flachprismen bei Sulfatangriff nach [Ogawa et al., 2012] dargestellt. Durch die Zugabe von Hüttensand und Kalksteinmehl ist eine Erhöhung der Sulfatwiderstandes zu sehen, weil diese sowohl den chemischen als auch den physikalischen Sulfatwiderstand beeinflussen. Kalksteinmehl und Hüttensand werden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher behandelt. Für mehr Informationen hinsichtlich des Einflusses dieser Stoffe auf den Sulfatwiderstand wird auf die Literatur verwiesen.

Einfluss der Temperatur

Eine Veränderung der Temperatur beeinflusst das Löslichkeitsprodukt der am Sulfatangriff beteiligten Phasen, kann zu anderen chemischen Reaktionen führen und beeinflusst die Reaktionskinetik und die Diffusion von Sulfationen [Santhanam et al., 2002]. [Negro und Bachiorrini, 1982] stellten einen Zusammenhang zwischen der Dehnung von Modellmischungen in Sulfatlösungen und der Temperatur her. Bei Temperaturen von 20 bis 60 °C ist ein Anstieg der Dehnung mit zunehmender Temperatur erkennbar, weil die Bildung von Ettringit beschleunigt wird. Bei niedrigeren Temperaturen führt ein langsames Wachstum von Ettringit zu einer langsameren Dehnung. Eine Verringerung der Temperatur begünstigt, wie bereits erwähnt, die Bildung von Thaumasit. Untersuchungen am Centrum Baustoffe und Materialprüfung der TU München zeigen, dass es bei niedrigen Temperaturen auch bei HS-Zementen zu einer ausgeprägten Thaumasitbildung kommen kann [Urbonas, 2009]. Bei der Verwendung von Steinkohlenflugasche führen niedrigere Temperaturen zu einer Verlangsamung der puzzolanischen Reaktion der Flugasche, wodurch sich ein dichteres Gefüge erst zu einem späteren Zeitpunkt ausbilden kann [Lipus und Puntke, 2003].

Einfluss von Lösungsart, Sulfatkonzentration und pH-Wert der Lösung

Prinzipiell ist zwischen Sulfatangriff, der primär durch das Sulfation verursacht wird, und zusätzlichen Angriffen auf den Zementstein, die vom jeweiligen zum Sulfat gehörenden Kation (z.B. H^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+}) herrühren, zu unterscheiden. Mehrere Arbeiten setzten sich in der Vergangenheit mit dem Einfluss unterschiedlich zusammengesetzter Lösungen auf den Sulfatwiderstand von Beton auseinander, siehe z.B. [Al-Amoudi, 2002; Bonen und Cohen, 1992a; Bonen und Cohen, 1992b; Brown und Doerr, 2000; Dehwah, 2007; Gollop und Taylor, 1995; Gollop und Taylor, 1996a; Lee et al., 2005; Lipus und Rickert, 2011; Lipus und Rickert, 2012; Müller und Ludwig, 2012]. Der Angriff von Na_2SO_4 und K_2SO_4 führt vorwiegend zur Bildung von Ettringit. Ein Angriff durch Alkalisulfate reduziert das Ca/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen und durch den Eintrag von Alkalien kann der pH-Wert in der Porenlösung des Betons ansteigen. Im Fall von Calcium als Kation kommt es zu einem vergleichbaren Angriff wie bei Alkalisulfaten, wobei es bei $CaSO_4$ zu keiner Auslaugung von Calcium aus den C-S-H-Phasen kommt. Calciumsulfat weist allerdings nur eine vergleichsweise geringe Löslichkeit auf.

Wirkt z.B. Magnesiumsulfat auf einen Beton ein, entsteht neben Gips und Ettringit auch Brucit und die C-S-H-Phasen werden durch die Umbildung in Magnesium-Silicat-Hydrat (M-S-H) angegriffen [Bonen und Cohen, 1992a; Bonen und Cohen, 1992b]. Einige Autoren sind der Meinung, dass durch die Bildung einer oberflächlichen Brucitschicht das weitere Eindringen von Magnesiumsulfat behindert wird und somit einen positiven Einfluss auf den Sulfatwiderstand hat [Bonen und Cohen, 1992a; Bonen und Cohen, 1992b]. Neue Untersuchungen zeigen aber, dass bereits geringe Mengen Magnesium (100-200 mg/l) zu einer deutlichen Verschlechterung des Sulfatwiderstandes von vor allem flugaschehaltigen Mischungen führen können [Lipus und Rickert, 2011; Lipus und Rickert, 2012; Müller und Ludwig, 2012].

In Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration kann es zu unterschiedlichen Reaktionen kommen. Während bei niedrigen Sulfatkonzentrationen keine Gipsbildung zu erwarten ist, kann es bei höheren Sulfatkonzentrationen $> 1400 \text{ mg/l SO}_4^{2-}$ bei $\text{pH} = 12,45$ [Bellmann et al., 2006a], zu einer ausgeprägten Gipsbildung kommen. Zudem steigt mit zunehmender Sulfatkonzentration die Übersättigung gegenüber Ettringit, wodurch sich nach der Kristallisationsdruck-Theorie größere Kristallisationsdrücke einstellen können, siehe Kapitel 2.4. Bei sehr hohen Na_2SO_4 Konzentrationen wurde auch das Auftreten der so genannten U-Phase, einer Na-substituierten AFm-Phase, beobachtet [Li et al., 1997; Li et al., 1996a; Li et al., 1996b]. Das Auftreten dieser Phase kann nach [Li et al., 1996b] zu einer Expansion und damit zu einer Schädigung des Betons führen. Jedoch beschränkt sich die Bildung dieser Phase auf Prüfverfahren, bei denen hohe Na_2SO_4 Konzentrationen zum Einsatz kommen.

Der pH-Wert der einwirkenden Sulfatlösung und damit der Porenlösung spielt nach [Brown und Taylor, 1999] eine sehr wichtige Rolle. In der Praxis kann die Betonoberfläche mit größeren Mengen sulfathaltigem Wasser beaufschlagt werden, so dass ein durch Auslaugung geringerer pH-Wert die Phasenentwicklung (inkl. Entkalkifizierung von C-S-H, Gipsbildung) im Randbeton beeinflusst. Hier kann die Zersetzung von C-S-H Calcium für die Gipsbildung liefern. In Bezug auf die Dehnung bei Sulfatangriff ist, wie bereits erwähnt, nach [Mehta, 1973; Min und Mingshu, 1994] Ettringit nur bei pH-Werten $> 12,0$ expansiv. Die Bildung von expansivem Ettringit findet praktisch aber immer im Inneren der Probekörper statt, wo pH-Werte $> 13,0$ in der Porenlösung vorherrschen.

2.3.2 Physikalischer Sulfatwiderstand

Einfluss des Porengefüges

Dem Porengefüge des Betons kommt bei Sulfatangriff eine wichtige Bedeutung zu, da es das Eindringen der Sulfationen in den Beton steuert. Das Eindringen der Sulfationen läuft, in Abhängigkeit von den Randbedingungen, im Wesentlichen über Diffusion in den Kapillarporen des Betons ab. In Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen können aber auch andere Transportprozesse, wie zum Beispiel kapillares Saugen, zu einem Eintrag von Sulfationen führen. Die Diffusion von Ionen in Beton leitet sich aus dem ersten Fick'schen Gesetz ab, mit

der Diffusionsstromdichte J und dem Konzentrationsunterschied Δc über die Tiefe Δx , Gleichung 1.

$$J = -D_{eff} \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad \text{Gleichung 1}$$

Im Fall von Beton spricht man von effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}), die neben dem spezifischen Diffusionskoeffizienten D die Porosität P und die Tortuosität τ (Grad der Gewundenheit der Transportwege in porösen Materialien) berücksichtigen, Gleichung 2.

$$D_{eff} = \frac{D \cdot P}{\tau} \quad \text{Gleichung 2}$$

Bei einem diffusionsgesteuerten Eindringen der Sulfationen in den Beton findet der Transport vorwiegend über die Kapillarporen (Porengröße ca. 10 nm - 100 μ m nach [Romberg, 1971]) statt. Den größten Einfluss auf den Kapillarporenanteil hat der w/z-Wert. Mit steigendem w/z-Wert nimmt die Kapillarporosität des Betons zu. Der Einfluss des w/z-Wertes auf den Sulfatwiderstand von Beton ist in Abbildung 2-6 dargestellt und wurde in zahlreichen Publikationen untersucht, siehe z.B. [Hughes, 1985; Khatri et al., 1997]. Monteiro und Kurtis gehen davon aus, dass bei w/z-Werten unter 0,4 in der Praxis mit keinen Sulfatschäden zu rechnen ist [Monteiro und Kurtis, 2003]. Mehta ist der Ansicht, dass eine Reduzierung der Permeabilität einen höheren Stellenwert hat als die Wahl eines geeigneten Bindemittels [Mehta, 1992]. Wird das Gefüge also so weit verdichtet, dass das Eindringen der Sulfationen verhindert oder ausreichend verzögert wird, dann ist mit keiner Schädigung zu rechnen.

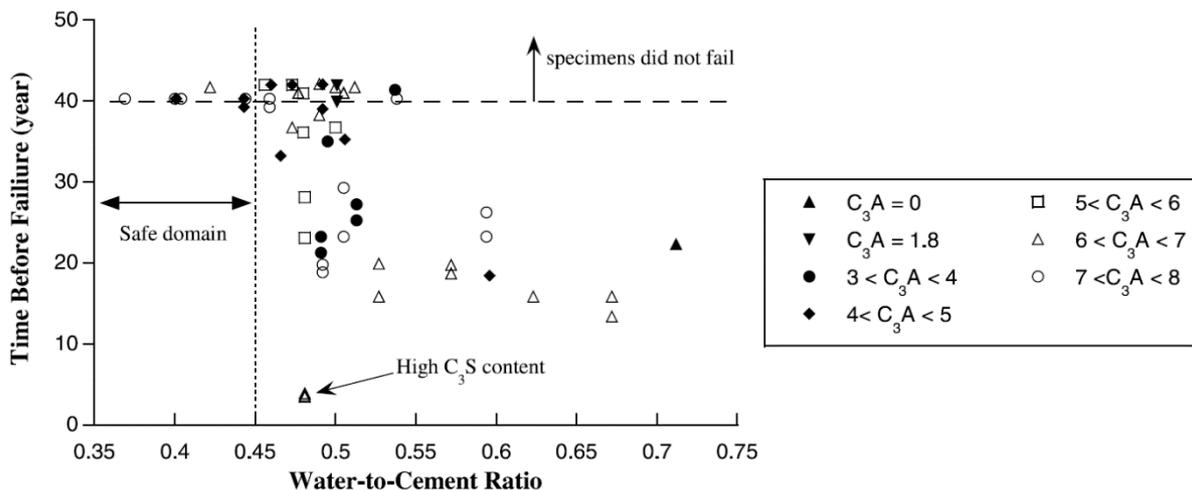


Abbildung 2-6: Einfluss des w/z-Wertes und des C_3A -Gehaltes auf die Lebensdauer von Beton unter Sulfatangriff, nach [Monteiro und Kurtis, 2003]

Neben dem w/z-Wert beeinflussen auch das Betonalter und Zusatzstoffe die Permeabilität von Beton maßgebend. Mit zunehmendem Betonalter bzw. Hydratationsgrad des Zements nimmt die Dichtigkeit des Porengefüges von Beton zu. Betone mit einer längeren Vorlagerungsdauer

haben einen höheren Sulfatwiderstand als jüngere Betone. Ein hoher Hydratationsgrad der Betonrandzone kann auch durch eine gezielte Nachbehandlung erreicht werden.

Durch den Einsatz von Flugasche wird neben dem chemischen vor allem auch der physikalische Sulfatwiderstand erhöht. Durch die puzzolanische Reaktion der Flugasche bildet sich ein dichteres Gefüge aus als bei Portlandzement. Die puzzolanische Reaktion ist allerdings relativ träge, wodurch sich ein dichteres Gefüge erst nach einer längeren Hydratationsdauer einstellt.

Größe und Form der Probekörper und Betonbauteile

Es ist allgemein bekannt, dass die Proben- und Bauteilgröße sowie deren Form den Sulfatwiderstand bzw. die Schadensbilder bei einem Sulfatangriff beeinflussen können. Den Einfluss der Proben- und Bauteilgröße auf den Sulfatwiderstand untersuchten z.B. [Ferraris et al., 1997], [Planel et al., 2006], [Brunetaud et al., 2011], [Yu et al., 2012] und [Mobasher et al., 2007b]. Die Forscher sind sich einig, dass mit zunehmender Proben- und Bauteilgröße die Dehnung bzw. der Schadensfortschritt langsamer wird, vgl. Abbildung 2-7. Planel et al. stellten fest, dass mit zunehmender Probengröße der Beginn der Rissbildung erst nach späteren Zeitpunkten einsetzt; die Entwicklung und Verteilung der Risse war jedoch unabhängig von der Probengröße [Planel et al., 2006]. Das heißt, durch die Verwendung größerer Proben und Bauteile kommt es zwar zu einer Verzögerung der Schädigung, verhindert wird sie dadurch aber nicht. Nach Ferraris et al. kommt es durch die Wahl unterschiedlicher Probenformen zwar zu einem Unterschied im Rissbild, ein Einfluss auf die Dehnung durch die Verwendung unterschiedlicher Probengeometrien ist allerdings nicht erkennbar [Ferraris et al., 1997].

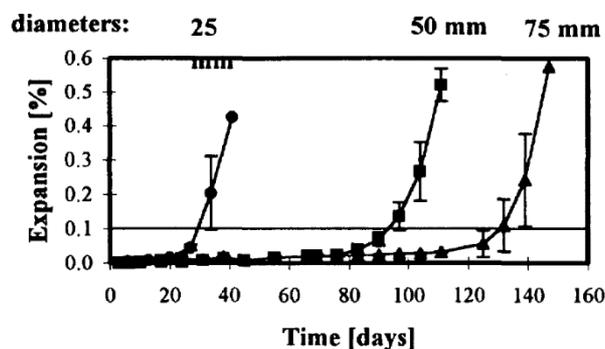


Abbildung 2-7: Einfluss des Durchmessers von Mörtelzylindern auf die Dehnung, nach [Ferraris et al., 1997]

2.4 Dehnungsmechanismen und Expansionstheorien

Die Mechanismen der Dehnung von Betonbauteilen und vor allem kleinförmigen Laborprüfkörpern bei Sulfatangriff auf Beton sind bis heute nicht vollständig geklärt. In der Literatur finden sich zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit Expansions- bzw. Schädigungsmechanismen auseinandersetzen, jedoch gibt es keine allgemein gültige Theorie [Brown und Taylor, 1999; Clifton und Pommersheim, 1994; Lafuma, 1929; Mehta, 1973; Min und Mingshu, 1994; Odler und Glasser, 1988]. Allgemein anerkannt ist, dass die Ursache der

Dehnung in der Bildung von Ettringit liegt, wie diese allerdings zu Stande kommt und welche Parameter im Endeffekt ausschlaggebend sind, ob ein Beton unter Einwirkung von Sulfat geschädigt wird oder nicht, ist nach wie vor unklar. Mehrere Forscher versuchten in der Vergangenheit einen Zusammenhang zwischen der Bildung von Ettringit und der Dehnung herzustellen. Es zeigt sich zwar, dass ein Zusammenhang zwischen der Ettringitmenge und der Dehnung besteht, jedoch gibt es keine Korrelation, nach der einer vorhandenen Ettringitmenge eine bestimmte Dehnung zugeordnet werden kann [Min und Mingshu, 1994; Schmidt-Döhl, 1996; Wang, 1994]. Das liegt zum einen daran, dass eine exakte Quantifizierung von Ettringit nach wie vor ein Problem darstellt und zum anderen hängt die Dehnung neben der Menge an neu gebildeten Phasen auch von anderen Faktoren ab. Der für die Kristallisation zur Verfügung stehende Porenraum, ein zusätzlicher Angriff auf die C-S-H-Phasen, die Kinetik der Phasenbildung und die mechanischen Eigenschaften der Betone haben einen deutlichen Einfluss auf die Dehnung bzw. Schädigung.

In der Literatur finden sich mehrere Hypothesen für die Ursache der Dehnung. In z.B. [Brown und Taylor, 1999; Skalny et al., 2002] ist ein Überblick über existierende Expansionstheorien dargestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Theorien kurz zusammengefasst:

- Kristallisationsdruck [Chatterji und Thaulow, 1997; Correns, 1926; Correns, 1949; Heinz, 1986; Henkel, 1975; Henkel und Rost, 1954; Ping und Beaudoin, 1992a; Ping und Beaudoin, 1992b; Scherer, 1999; Scherer, 2000; Scherer, 2002; Scherer, 2004; Steiger, 2005; Steiger, 2005]
- Topochemische Reaktion [Bentur und Ish-Shalom, 1974; Därr, 1977; Ish-Shalom und Bentur, 1974; Ish-Shalom und Bentur, 1975; Lafuma, 1929]
- Änderung der Gel-Eigenschaften von C-S-H [Thorvaldson, 1954]
- Quellen und Umkehr lokaler Austrocknung [Mehta, 1973; Mehta, 1983; Mehta, 1992; Mehta und Hu, 1978; Mehta und Wang, 1982]
- Zunahme des Feststoffvolumens [Därr, 1977; Taylor, 1989]

Kristallisationsdruck („Crystal growth pressure“)

Die Theorie, dass sich durch das Wachstum von Phasen unter Zwang ein Kristallisationsdruck aufbaut, der für die Schädigung durch z.B. Salzsprengung von Beton verantwortlich ist, lässt sich bereits auf Veröffentlichungen von [Correns, 1926] zurückverfolgen. [Henkel, 1975; Henkel und Rost, 1954] führten erste systematische Untersuchungen zur Entstehung von Kristallisationsdrücken durch die Bildung von Ettringit in Modellsystemen durch. Um die Jahrtausendwende wurde die Theorie erneut aufgegriffen und in zahlreichen Veröffentlichungen diskutiert und erweitert [Chatterji und Thaulow, 1997; Müller und Ludwig, 2012; Ping und Beaudoin, 1992a; Ping und Beaudoin, 1992b; Scherer, 1999; Scherer, 2000; Scherer, 2002; Scherer, 2004; Steiger, 2005; Steiger, 2005].

Nach der Kristallisationsdruck-Theorie ist die Übersättigung der Porenlösung die treibende Kraft der Kristallbildung und bestimmt den Druck, welcher durch Kristallwachstum an der Porenwand entstehen kann. Die Bildung und das Wachstum von Kristallen im Porengefüge hängen von der Porengröße ab, weil die Gleichgewichtsübersättigung gegenüber Ettringit in kleineren Poren größer ist als in großen Poren [Scherer, 1999; Scherer, 2004]. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass die mechanische Spannung durch Salzkristallisation in porösen Baustoffen vom Salz, der Porengrößenverteilung und auch einer Wachstumskinetik abhängt [Espinosa-Marzal et al., 2009]. Nach z.B. [Taylor et al., 2001] sind Porenradien < 100 nm erforderlich, um einen Druck zu erzeugen, der ausreicht, um die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix zu überschreiten. Der Kristallisationsdruck p_c in solchen Poren führe aber nicht zur Schädigung, weil er nur auf ein sehr kleines Volumen wirke. Nach [Correns, 1926; Correns, 1949] kann der Kristallisationsdruck aus der Übersättigung der Porenlösung berechnet werden, Gleichung 3. Der Zusammenhang zwischen miteinander verbundenen Poren unterschiedlicher Größe und dem Kristallisationsdruck wurde von [Everett, 1961] abgeleitet. Nach [Schmidt-Döhl und Rostásy, 1995] ist die Bezeichnung Kristallisationsdruck für den ersten Teil von Gleichung 3 nicht korrekt, weil er das Gleichgewicht zwischen einer festen Phase und seiner umgebenden Lösung beschreibt. Sie schlagen die Bezeichnung Bildungsdruck einer festen Phase anstelle von Kristallisationsdruck vor.

$$p_c = \frac{RT}{v_c} \ln\left(\frac{Q}{K}\right) = \gamma_{cl} \kappa_{cl} \quad \text{Gleichung 3}$$

Der Term (Q/K) beschreibt die Übersättigung der Porenlösung mit dem Ionenaktivitätsprodukt Q und dem Löslichkeitsprodukt K . Neben der Übersättigung der Porenlösung hängt der Kristallisationsdruck von der Temperatur T , dem molaren Volumen von Ettringit v_c und der Gaskonstanten R ab. Die unterschiedlichen Einflussparameter auf den Kristallisationsdruck sind in Abbildung 2-8 dargestellt.

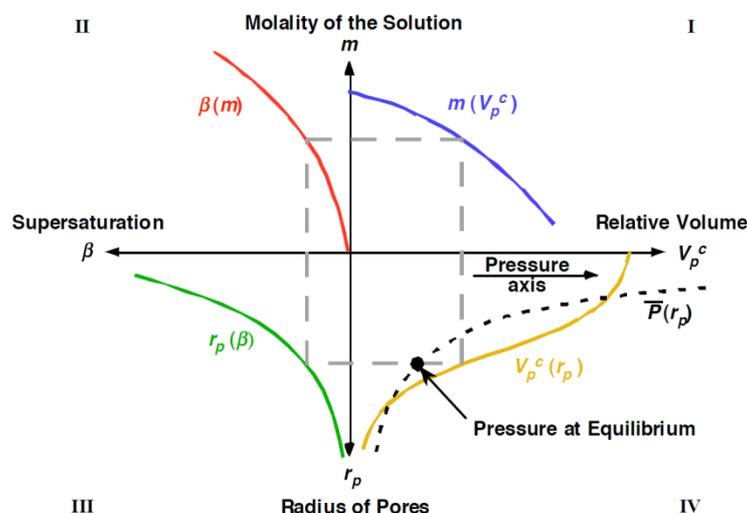


Abbildung 2-8: Darstellung der Einflussparameter für die Gleichgewichtsbedingungen für einen bestimmten Kristallisationsdruck im Vier-Quadranten Diagramm nach [Chanvillard und Scherer, 2006]

Ein kleiner Kristall mit der Krümmung κ_{Cl} hat ein größeres chemisches Potential als ein großer Kristall, weil seine Oberflächenenergie γ_{Cl} größer ist. Das heißt ein kleiner Kristall kann nicht im Gleichgewicht mit derselben Lösung stehen wie ein großer Kristall. Stehen zwei Kristalle unterschiedlicher Größe durch z.B. das offene Porensystem in einem Beton in Verbindung und stehen in Kontakt mit einer Lösung der gleichen Konzentration, dann löst sich der kleinere Kristall unter Wachstum des größeren Kristalls. Im Fall von Beton mit einem offenen Porensystem würde das bedeuten, dass sich Ettringit in den kleinen Poren (< 100 nm) mit zunehmender Zeit auflösen und in größeren Poren und Rissen rekristallisieren würde, weil diese nicht stabil sind. Die Kinetik dieses Ausgleichs ist aber langsam und so kann es zu einem Expansionsdruck dieser metastabilen Kristalle in den kleinen Poren kommen. Das ist auch eine Erklärung, warum bei Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop an durch Sulfatangriff geschädigten Betonbauwerken meist große Ettringitkristalle in Rissen und großen Poren zu finden sind. Diese Kristalle sind aber nicht die Ursache der Schädigung sondern ein sekundäres Erscheinungsprodukt der Rekristallisation [Scrivener und Taylor, 1993].

Topochemische Reaktion („Topochemical reaction“)

Lafuma entwickelte 1929 eine Theorie, wonach die Bildung von Ettringit expansiv wirkt, wenn er über eine topochemische Reaktion in situ aus C_3A , ohne Ionentransport in der Porenlösung, gebildet wird [Lafuma, 1929]. Die Kristallstrukturen von C_3A und Ettringit sind allerdings sehr unterschiedlich (C_3A : kubisch oder orthorhombisch; Ettringit: hexagonal), sodass eine Bildung von Ettringit auf diesem Weg aus mineralogischer Sicht nur schwer vorstellbar ist. Zusätzlich erscheint dieser Bildungsweg unwahrscheinlich, da C_3A auf Grund seiner vergleichsweise hohen Reaktivität innerhalb weniger Tage oder Wochen vollständig zu primärem Ettringit, AFm und anderen Al-haltigen Phasen hydratisiert ist. Veröffentlichungen, die die Reaktionen bei Sulfatangriff auf Beton untersuchen, zeigen, dass sich expansiver Ettringit hauptsächlich aus AFm und anderen Aluminat-Hydraten bildet. [Bentur und Ish-Shalom, 1974; Ish-Shalom und Bentur, 1974; Ish-Shalom und Bentur, 1975] erklären die Dehnung einer Mischung aus C_4A_3S , C_3S , CH und Wasser durch eine topochemische Bildung von Ettringit auf C_4A_3S -Partikel, was die Theorie von Lafuma bekräftigt.

Änderung der Gel-Eigenschaften von C-S-H-Phasen

In der von [Thorvaldson, 1954] begründeten Theorie spielt Ettringit nur eine untergeordnete Rolle. Die Ursache der Dehnung liegt demnach in einer Änderung der Gel-Eigenschaften durch Quellen und Schrumpfen der C-S-H-Phasen, verursacht durch osmotische Kräfte. Die Hydratationsprodukte bilden demnach eine semipermeable Membran um die noch unhydratisierten Körner, was die freie Bewegung der Ionen behindert. Das resultiert in Konzentrationsunterschieden auf den zwei Seiten der Membran, was einen osmotischen Druck erzeugt, zu inneren Spannungen und zu einer Expansion der Matrix führt. Thorvaldson unterstützt seine Theorie mit der Tatsache, dass es keine eindeutige Korrelation zwischen gebildetem Ettringit und der Dehnung gibt.

Quellen und Umkehr lokaler Austrocknung („Swelling“)

Die Theorie, dass eine Wasseraufnahme von kolloidalem Ettringit die Ursache für die Dehnung bei einem Sulfatangriff ist, wurde erstmals von Mehta 1973 begründet und in weiteren Arbeiten untersucht [Mehta, 1973; Mehta und Hu, 1978; Mehta und Wang, 1982]. Die von Mehta entwickelte Theorie setzt voraus, dass der für die Dehnung verantwortliche Ettringit nicht kristallin, sondern kolloidal vorliegt. Kolloidaler Ettringit ist demnach fähig, große Mengen an Wasser aufzunehmen, was zu einer Dehnung der Zementsteinmatrix führt. Die Theorie von Mehta wird allerdings von mehreren Forschern kritisiert. So sind z.B. [Brown und Taylor, 1999] der Meinung, dass die für diese Theorie nötigen Voraussetzungen im hydratisierten Zement nicht gegeben sind. Sie sind der Meinung, dass es keine Hinweise gibt, wonach Ettringit große Mengen Wasser an seiner Oberfläche binden sollte, zudem C-S-H-Phasen eine sehr viel größere spezifische Oberfläche aufweisen. [Odler und Glasser, 1988; Odler und Stassinopoulos, 1982] sind der Meinung, dass Quellen durch Wasseraufnahme zwar die Dehnung unterstützen kann, jedoch nicht dessen Ursache ist.

Als „Umkehr lokaler Austrocknung“ wird eine erweiterte Theorie des Quellens von Mehta bezeichnet. Sie beruht auf der Annahme, dass es zur Bildung eines „dehydrierten“ primären Ettringites infolge einer begrenzten Verfügbarkeit von Wasser kommt. Eine Dehnung tritt auf, wenn es zu einem Zutritt von Wasser kommt, was zu einem Quellen des Ettringites führt. Aus heutiger Sicht sind diese Theorien für äußeren Sulfatangriff nicht ausreichend belegt, weil sie theoretisch auch in Abwesenheit von Sulfationen zu einer Dehnung führen müssten.

Zunahme des Feststoffvolumens („Increase in solid volume“)

Die Überlegung, dass die Ursache der Dehnung in einer Zunahme des Feststoffvolumens begründet ist, wurde von [Taylor, 1989] ausführlich beschrieben. Die Hypothese beruht auf der Tatsache, dass Ettringit im Vergleich zu seinen Edukten ein deutlich größeres molares Volumen aufweist (Ettringit: $707 \text{ cm}^3/\text{mol}$, Monosulfat $309 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [Lothenbach et al., 2008]). Die Zunahme des Volumens durch die Bildung von Ettringit aus AFm entspricht in etwa auch der Zunahme des Volumens bei der Reaktion von C_2S und C_3S zu Portlandit und C-S-H, was zu keiner Dehnung führt. Jede Reaktion dieser Art findet nur statt, wenn a) ausreichend Platz für die Kristallisation vorhanden ist oder b) wenn die Übersättigung der Porenlösung ausreicht, um Spannungen zu erzeugen, die die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix überschreiten. Wenn keiner der beiden Fälle eintritt stoppt die Reaktion. Nach [Brown und Taylor, 1999] ist es daher unwahrscheinlich, dass ein Anstieg des Feststoffvolumens für derart große Dehnungen, wie sie bei äußerem Sulfatangriff auf Beton vorkommen, verantwortlich ist. [Clifton und Pommersheim, 1994] entwickelten ein Modell zur Beschreibung der Dehnung infolge einer Zunahme des Feststoffvolumens. Sie kommen zu dem Schluss, dass eine Reaktion von Monosulfat zu Ettringit nicht expansiv ist. Ist jedoch eine größere Menge an unhydratisiertem C_3A vorhanden, so kann eine Reaktion von C_3A mit Gips zu Ettringit bei niedrigen w/z-Werten expansiv sein.

Fazit

Aus heutiger Sicht scheint die Kristallisationsdruck-Theorie am vielversprechendsten zu sein, jedoch fehlen klare Beweise, die diese Hypothesen eindeutig als Ursache für die Dehnung belegen können. Auch eine Kombination zweier oder mehrerer Theorien wäre vorstellbar. So sind z.B. [Min und Mingshu, 1994] der Meinung, dass die Ursache der Dehnung in einer Kombination aus Kristallisationsdruck und Quellen liegt, wobei Quellen nur eine untergeordnete Rolle zukommt. [Därr, 1977] kommt in seiner Dissertation zu dem Ergebnis, dass sich Ettringit infolge einer topochemischen Reaktion bildet, die Ursache der Dehnung aber in der großen Volumenzunahme durch die Kristallisation von Ettringit liegt. Dies verursacht Spalt- risse, in denen später Gips kristallisieren kann und diese weiter ausdehnt.

2.5 Prüfverfahren für den Sulfatwiderstand von Beton

Ein Überblick über die in Deutschland bisher verwendeten Prüfverfahren für den Sulfatwiderstand von Bindemitteln ist in Tabelle 2-1 dargestellt.

Tabelle 2-1: Überblick über die in Deutschland verwendeten Prüfverfahren für die Prüfung des Sulfatwiderstandes von Bindemitteln [Breitenbücher et al., 2006]

Prüfverfahren	Probekörper [-]	w/z- Wert [-]	Vorlagerung [-]	SO ₄ ²⁻ [g/l]	Temperatur [°C]	Prüfkriterium [-]
Wittekindt [Wittekindt, 1960]	Mörtelflachprismen 1x4x16 cm ³	0,6	2 d feucht + 5 d in Wasser	14,4	20	rel. Längenände- rung < 0,5 mm/m nach 56 d Sulfatla- gerung
CEN	Mörtelflachprismen 2x2x16 cm ³	0,5	1 d feucht + 27 d in Wasser	16,0	20	rel. Längenände- rung, bis 52 d Sul- fatlagerung
^{a)} SVA	Mörtelflachprismen 1x4x16 cm ³	0,5	2 d feucht + 12 d in gesät- tigter Ca(OH) ₂ - Lösung	29,8	20	rel. Längenände- rung < 0,5 mm/m nach 91 d Sulfatla- gerung
Koch- Steinegger [Koch und Steinegger, 1960]	Mörtelkleinprismen 1x1x6 cm ³	0,6	1 d feucht + 20 d in Wasser	29,8	20	rel. Biegezugfestig- keit > 0,7 nach 56 d Sulfatlagerung
MNS [Mulenga et al., 1999]	Feinbetonprismen 4x4x16 cm ³ oder Zylinder d=50 mm, l=150 mm	0,5	2d feucht, 7 d in Wasser und 21 d bei 65% r.F.; Sättigung mit 5%iger Sulfatlösung bei 150 mbar	35,1	8	rel. Zugfestigkeit ≥ 0,7 nach 56 d bzw. 120 d Sulfatlage- rung

^{a)}SVA-Verfahren: Erweitertes Wittekindt-Verfahren, Deutsches Institut für Bautechnik

Die meisten Prüfverfahren verwenden hohe Na₂SO₄ Konzentrationen. Natriumsulfat weist eine hohe Löslichkeit auf und durch die hohe Konzentration wird ein schnelles Eindringen der

Sulfationen in die dünnwandigen Probekörper gewährleistet, was durch die Wahl hoher w/z-Werte zusätzlich verstärkt wird. Die Prüfdauer kann somit möglichst kurz gehalten werden. Durch die Wahl von Kleinprüfkörpern kommt es zu einer homogenen Dehnung und die Rissbildung bringt eine durchgehende Gefügeschädigung mit sich. Die meisten Sulfat-Prüfverfahren verwenden daher eine relative Längenänderung oder eine relative Änderung der Biegezugfestigkeit nach einer definierten Prüfdauer als Grenzkriterium.

2.5.1 Dehnung von Flachprismen

Bei der Lagerung von Flachprismen ($1 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) oder vergleichbaren Kleinprüfkörpern in Sulfatlösungen verhält sich die Dehnung nicht linear. In einer ersten Phase ist die Dehnung meist gering und steigt ab einem gewissen Zeitpunkt, abhängig von der Zusammensetzung der Probekörper und den Lagerungsbedingungen, steil an. Nach [Clifton et al., 1999] läuft die Dehnung von Flachprismen in zwei Stufen ab, Abbildung 2-9. Die erste Phase (Stage 1) wird demnach als eine diffusionsgesteuerte Phase beschrieben, in der Poren und Hohlräume mit Ettringit und Gips gefüllt werden, ohne dabei eine große Dehnung zu erzeugen. In der zweiten Phase (Stage 2) führt die weitere Bildung von Ettringit und Gips zu einer ausgeprägten Dehnung, bis es schließlich zu einer Rissbildung und einer vollständigen Zerstörung der Probekörper kommt. Diese Hypothese wird auch von anderen Autoren unterstützt, siehe z.B. [Santhanam et al., 2002]. [Schmidt et al., 2009] erklären den plötzlichen Anstieg der Dehnung (Übergang Stage 1 – Stage 2) damit, dass der Schadensfortschritt in Flachprismen eine Tiefe von ca. 1-1,5 mm erreicht hat und der unbeschädigte Kernbereich dem in der äußeren Schicht aufgebauten Druck nicht mehr standhalten kann. Es kommt dadurch zu einem vollständigen Versagen der Flachprismen und zu einem plötzlichen Anstieg der Dehnung.

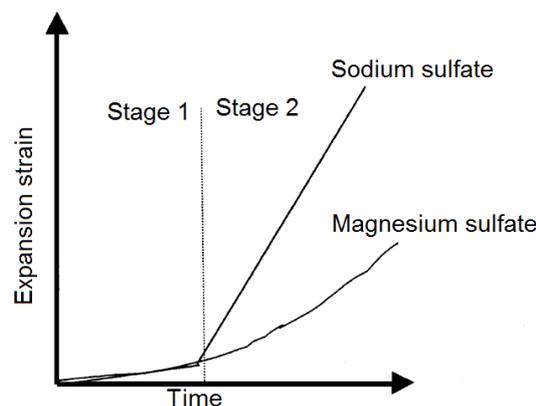


Abbildung 2-9: Dehnung von Flachprismen nach einem 2-Stufen Modell nach [Santhanam et al., 2002]

Chabrelie erweiterte dieses 2-Stufen Modell um eine dritte Stufe [Chabrelie, 2010], Abbildung 2-10. In der sogenannten Induktionsperiode („induction“) (Stufe 1) werden eindringende Sulfationen am „inneren C-S-H“ und „äußeren C-S-H“ physikalisch gebunden, verbunden mit der Ausfällung von feinem Ettringit im „inneren C-S-H“. Diese Phase entspricht Stufe 1 nach Clifton. In der zweiten Stufe, von Chabrelie als Oberflächenschädigung („surface damage“)

bezeichnet, kommt es zur Ausfällung von Ettringit im „äußeren C-S-H“, was zu einer einsetzenden Rissbildung führt. In der dritten und letzten, als ausgeprägte Schädigung („bulk damage“) bezeichneten Stufe, kommt es zu einer ausgeprägten Diffusion von Sulfationen durch die in der Matrix entstandenen Risse und dadurch zu einer schnelleren und ausgeprägteren Ettringit- und Gipsbildung, was in einer großen Dehnung resultiert. Nach Chabreliè sind diese drei Phasen auch anhand der Massenänderung und der Änderung des dynamischen E-Moduls nachweisbar. Nach [Scrivener, 2012; Yu et al., 2012] müssen die C-S-H-Phasen mit ausreichend Sulfat gesättigt sein, damit eine Übersättigung der Porenlösung gegenüber Ettringit möglich ist, die Kristallisationsdrücke im Bereich der Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix erzeugen kann.

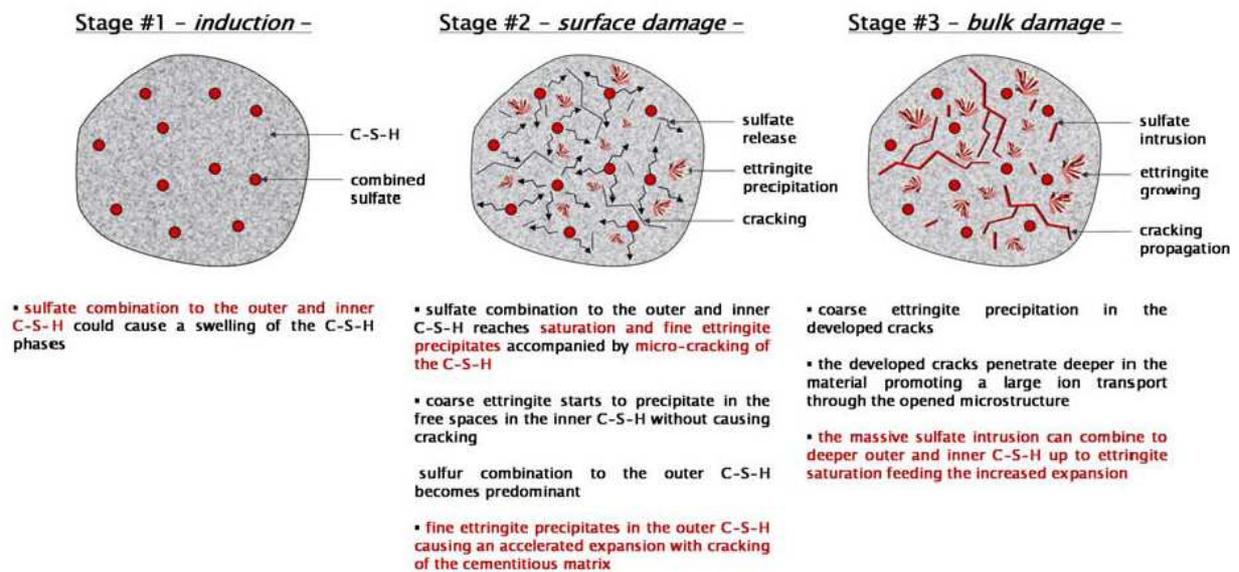


Abbildung 2-10: Dehnung von Flachprismen nach dem 3-Stufen Modell von [Chabreliè, 2010]

2.5.2 Unterschied Labor - Praxis

Die Prüfung des Sulfatwiderstandes von Bindemitteln stellt eine große Herausforderung dar. Ein wesentliches Problem ist die Diskrepanz zwischen Labor- und Praxisbedingungen. Die Diffusion von Sulfationen in den Beton ist ein langwieriger Prozess. In der Praxis kann es Jahre oder Jahrzehnte dauern, bis ein Schaden durch Sulfatangriff auftreten kann. Ziel von Laborprüfverfahren ist es, möglichst schnell eine Aussage über den Sulfatwiderstand von Bindemitteln zu treffen. In gängigen Laborprüfverfahren werden daher meist kleine Probekörper mit hohen w/z-Werten in Sulfatlösungen mit sehr hohen Sulfatkonzentrationen, meistens Natriumsulfat, gelagert. So kommt es innerhalb weniger Wochen zu einer Dehnung und Schädigung der Probekörper. Das wesentliche Problem ist, dass die Laborprüfverfahren die Praxis nur unzureichend oder zu scharf abbilden. So bestehen z.B. manche Bindemittel gängige Laborprüfverfahren nicht, obwohl eine Schädigung in der Praxis nicht beobachtet wurde [Haynes, 2002; Lipus und Rickert, 2011]. Die hohen Sulfatkonzentrationen von z.B. 30.000 mg/l führen zu anderen Reaktionen, wie sie in der Praxis zu erwarten sind. Neben der Sulfatkonzentration spielen auch die dem Sulfat-Anion zugehörigen Kationen eine Rolle.

Während im Labor die Proben meist nur in einer Natriumsulfat-Lösung gelagert werden, sind die Zusammensetzungen der angreifenden Lösungen in der Natur meist komplexer, was den Sulfatwiderstand beeinflussen kann. Auch die Lagerungsart hat einen entscheidenden Einfluss auf das Prüfergebnis. In vielen Prüfverfahren werden die Proben in neutralen Sulfatlösungen gelagert. Bedingt durch die Auslaugung von Alkalien, steigt der pH-Wert der Lagerungslösungen rasch an, während in der Natur pH-Werte im neutralen Bereich (pH 7) zu erwarten sind. Chabrelie untersuchte daher in ihrer Dissertation vor allem den Einfluss unterschiedlicher Lagerungsbedingungen [Chabrelie, 2010]. Sie prüfte Proben, die a) vollständig in der Lagerungslösung eingetaucht waren ohne pH-Kontrolle, b) vollständig in der Lagerungslösung eingelagerte Proben mit pH-Kontrolle (pH wurde auf pH 7 eingestellt), c) halb eingetauchte Proben und d) Proben, die Feucht-Trocken-Zyklen ausgesetzt waren. Bei halb eingetauchten Proben und Feucht-Trocken-Zyklen kann es neben der Bildung von Ettringit und Gips zusätzlich zur Ausbildung der Salze Thenardit und Mirabilit kommen, was zu einer zusätzlichen Schädigung durch Salzsprengung führen kann [Haynes et al., 2008; La Iglesia et al., 1997; Nehdi und Hayek, 2005]. Dadurch kommt es zu einer Überlagerung mehrerer Mechanismen, die nicht mehr eindeutig voneinander getrennt werden können. Nach Chabrelie hat ein niedrigerer pH-Wert keinen entscheidenden Einfluss auf die Schädigung, allerdings nimmt die Auslaugung zu. Die Lagerung unter Feucht-Trocken-Zyklen scheint das Eindringen von Sulfationen zu beschleunigen und kann in Abhängigkeit von der Bindemittelzusammensetzung zu einer verstärkten Schädigung führen.

Nur bei den wenigsten Prüfverfahren wird die Thaumasitbildung berücksichtigt. So können z.B. Bindemittel bei einer Prüfung bei 20 °C bestehen, bei niedrigeren Temperaturen jedoch versagen sie innerhalb weniger Wochen oder Monate. Bei den meisten Prüfverfahren ist die Dehnung das entscheidende Kriterium. Die Bildung von Thaumasit ist aber nicht zwangsweise mit einer Dehnung verbunden und wird mit vielen Prüfverfahren daher nicht erfasst.

Während in der Praxis hauptsächlich Beton eingesetzt wird, werden bei nahezu allen Sulfat-Prüfverfahren Zementstein oder Mörtelproben verwendet. Die mechanischen Eigenschaften und die Transportbedingungen von Zementstein-, Mörtel- und Betonproben unterscheiden sich jedoch voneinander. Bei der Anwesenheit von Gesteinskörnern kommt es im Kontaktbereich Gesteinskorn-Zementstein zur Ausbildung einer Übergangszone (im englischen als ITZ **I**nterfacial **T**ransition **Z**one bezeichnet), die im Vergleich zur restlichen Bindemittelmatrix eine höhere Porosität aufweist und den Transport von Sulfationen in die Proben begünstigen kann [Bourdette et al., 1994; Breton et al., 1993]. Allerdings nimmt auf der anderen Seite die Tortuosität bei der Verwendung von Gesteinskörnung zu. Ein entscheidendes Problem bei gängigen Prüfverfahren stellen auch die kleinen Probekörperabmessungen dar. In gängigen Laborprüfverfahren wird eine Schädigung meist durch die Dehnung charakterisiert, während an großen Betonbauwerken in der Praxis keine homogene Dehnung auftritt, weil nur die äußere Schicht angegriffen wird und der Kernbeton genügend Widerstand gegen die Dehnung aufbringt. In der Praxis werden meist oberflächliche Abplatzungen der angegriffenen Schicht

dokumentiert. Eine Übertragung von Dehnungsmessungen von Mörtelproben im Labor auf Schadensfälle an massigen Betonbauwerken in der Praxis ist daher bisher nicht möglich [Scrivener, 2012].

All diese Unterschiede führen dazu, dass es in Europa bis heute kein genormtes Prüfverfahren für den Sulfatwiderstand von Beton gibt. In anderen Ländern, z.B. in Amerika, gibt es zwar genormte Prüfverfahren (z.B. ASTM 1012), jedoch stehen diese wegen der oben genannten Gründe weit verbreitet in der Kritik [Cohen und Mather, 1991; Ferraris et al., 2005; Mehta, 1992; Monteiro et al., 2000; Sahmaran et al., 2007; Tumidajski und Turc, 1995].

2.6 Modellierung des Sulfatangriffs auf Beton

In der Literatur finden sich zahlreiche thermodynamische und mechanische Modellierungen des Sulfatangriffs. Da im Rahmen dieser Arbeit kein Modell entwickelt wird, wird dieses Thema im Rahmen der Literaturstudie nur kurz behandelt. Prinzipiell unterscheidet man zwischen thermodynamischen Modellen, bei denen chemische Vorgänge in Abhängigkeit unterschiedlichster Einflussparameter (Bindemittel, Temperatur, Konzentration...) simuliert werden können und mechanischen Modellen, die eine Prognose über die Schädigung von Betonbauteilen unter Sulfatangriff liefern. Thermodynamische Modellierungen mit z.B. GEMS [Kulik, 2005] oder PHREEQC [Parkhurst und Appelo, 1999] sind vor allem ein gutes Instrument zur Untersuchung unterschiedlicher Einflussparameter auf die Phasenbildung und Porenlösung.

Es existieren mittlerweile mehrere Modelle zur Vorhersage der Schädigung durch Sulfatangriff auf Beton [Bary, 2008; Basista und Weglewski, 2008; Basista und Weglewski, 2009; Fenchel und Müller, 2009; Mobasher, 2007a; Mobasher et al., 2007b; Mobasher und Ferraris, 2004; Sarkar et al., 2010; Schmidt-Döhl, 1996; Tixier und Mobasher, 2003]. In z.B. dem Modell *transreac* von [Schmidt-Döhl, 1996] wird die durch thermodynamische Berechnungen ermittelte Menge von Ettringit proportional zu der volumenbezogenen Oberfläche auf die mit Quecksilberdruckporosimetrie ermittelten Porengrößen verteilt. Die Dehnung des Materials wird über das Ettringitvolumen ermittelt, das über das Volumen der Poren hinausgeht. Nach der Kristallisationstheorie ist dieses Modell aber nur bedingt richtig, weil nicht alle Poren für die Dehnung relevant sind.

Allen Modellen ist gemein, dass sie auf einer Vielzahl von Annahmen und Vereinfachungen basieren und die grundlegenden Mechanismen bei Sulfatangriff nicht oder nur zum Teil berücksichtigen. Eine Schadensprognose ist daher nur unter bestimmten Voraussetzungen gegeben. Ein Modell, das eine zielsichere Prognose für ein beliebiges Betonbauteil unter verschiedensten Umgebungsbedingungen zuverlässig ermöglicht, existiert bis heute nicht.

3 Vorgehensweise

Ziel dieser Arbeit ist es, die maßgebenden Mechanismen, die zur Zerstörung von Betonbauteilen durch Sulfatangriff führen können, unter den gegebenen Rahmenbedingungen zu klären. Die Arbeit wird in drei Teile geteilt:

- 1) Chemische Mechanismen
- 2) Einfluss der Phasenbildung und -lösung auf die Transportbedingungen von SO_4^{2-}
- 3) Dehnungs- bzw. Schädigungsmechanismen

Die Dehnungsmechanismen können nur durch das Verständnis der chemischen Reaktionen unter Berücksichtigung der Transportvorgänge verstanden werden. Im ersten Teil der Arbeit wurden daher chemische Reaktionen in Abhängigkeit von verschiedenen Einflussfaktoren untersucht. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, können zahlreiche Parameter die Dauerhaftigkeit von Beton unter Einwirkung von Sulfat und Feuchtigkeit beeinflussen. Es wurden praxisnahe Sulfatkonzentrationen (1,5- und 3,0 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$) mit einer in Prüfverfahren üblichen Sulfatkonzentration (30 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$) verglichen. Zusätzlich wurde der Einfluss der Lagerungstemperatur und der Bindemittelzusammensetzung in den Versuchen berücksichtigt. Dabei wurden Einflüsse auf die chemischen Reaktionen und auf das Gefüge und die Mikrostruktur aufgezeigt. Der Einfluss unterschiedlicher Kationen und die Thaumasitbildung, in der Literatur als eigenständiger Angriffsmechanismus behandelt, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher behandelt. Es sollten die Mechanismen des Sulfatangriffs, die möglichst nur vom Sulfation herühren, untersucht werden. Im Vordergrund standen daher die Reaktionen von Sulfationen mit ausreichend hydratisierten Proben. Die Vorlagerungsdauer wurde daher auf 28 Tage und bei Mischungen mit Flugasche auf 90 Tage festgelegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende chemische und physikalische Einflussparameter untersucht:

- Einfluss des C_3A -Gehaltes des Zementes
- Einfluss von Steinkohlenflugasche als puzzolanische Bindemittelkomponente
- Einfluss des w/z-Wertes bzw. des w/b-Wertes
- Einfluss der Sulfatkonzentration
- Einfluss der Lagerungstemperatur

Die chemischen Reaktionen der Feststoffe wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie und kombinierter ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht. Damit konnten Änderungen des Bestandes der kristallinen Phasen quantifiziert werden. Mit ^{29}Si -NMR-Spektroskopie konnten zudem Änderungen in den C-S-H-Phasen quantifiziert werden, was bisher meist nur qualitativ möglich war. Die Lagerungslösungen wurden mit ICP-OES untersucht, was Aufschluss über Auslaugungsprozesse und die Sulfatbindung gab. Durch regelmäßige Kontrollen des pH-Wertes der Lagerungslösung mittels Titration wurde der Einfluss des pH-Wertes ermittelt.

Ausgewählte Proben wurden mit Quecksilberdruckporosimetrie, Diffusionszellen und mikroskopisch untersucht. Bedingt durch die Ausfällung von Ettringit und Gips, einsetzende Rissbildungen und Auslaugung kann es zu einer Änderung der Transporteigenschaften für die Sulfationen durch einen Sulfatangriff kommen. Mit Quecksilberdruckporosimetrie, Diffusionszellen und mikroskopischen Untersuchungen konnten Änderungen der maßgebenden Transportparameter sowie mikrostrukturelle Änderungen und Änderungen der Porosität infolge Sulfatangriffs qualitativ und quantitativ erfasst werden.

Untersuchungen zu Längen-, Massenänderung und dem dynamischen E-Modul, sowie fotografische Dokumentation des Schadensbildes an Mörtelproben dienten zur makroskopischen Erfassung der Dehnung und der Schädigung und gewährleisteten eine Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse mit Werten aus der Literatur.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Klärung der für die Schädigung verantwortlichen Dehnung. Die Dehnungsmechanismen sind bis heute nicht vollständig geklärt. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, gibt es mehrere Theorien, die als Ursache für die Dehnung und daher die Schädigung von Beton unter Sulfatangriff infrage kommen. Untersuchungen mit Feinmörtel-Hohlzylindern sollten eine Verbindung zwischen den chemischen und mikrostrukturellen Beobachtungen mit den tatsächlich am Bauwerk auftretenden Schäden herstellen. Durch diesen Versuchsaufbau konnten die durch die Bildung von expansiven Phasen entstehenden Expansionsspannungen gemessen werden.

Es wurden ausschließlich Zementstein- und Mörtelproben untersucht. Versuche an Betonen wurden nicht durchgeführt, weil auf Grund der langen Versuchsdauer quantitative Aussagen erst nach mehreren Jahren möglich sind. Aussagen über das Verhalten von Betonen sollten die Versuche mit Feinmörtel-Hohlzylindern liefern, weil dabei, wie am realen Bauwerk, die Dehnung unterschiedlich stark unterdrückt wird, wodurch sich Spannungen in der Probe aufbauen. An Bauwerken in der Praxis kommt es bei äußerem Sulfatangriff zu keiner Dehnung sondern meist zu einem Abplatzen der geschädigten Schicht, weil durch die Bildung von Ettringit Spannungen aufgebaut werden, bis diese schließlich zu einem Versagen der geschädigten Schicht führen. Das Aufbauen dieser Spannungen konnte mit diesem Versuchsaufbau simuliert werden.

Die Klärung der Dehnungs- bzw. Schädigungsmechanismen ist von entscheidender Bedeutung, denn nur wenn diese verstanden sind, ist es möglich, praxisnahe Prüfverfahren und Prognosen für Betonbauteile in sulfathaltigen Grundwässern zu machen.

Die Vorgehensweise, die Auswahl der variierten Parameter sowie die gewählten Probekörper und Untersuchungsmethoden sind schematisch in Abbildung 3-1 dargestellt.

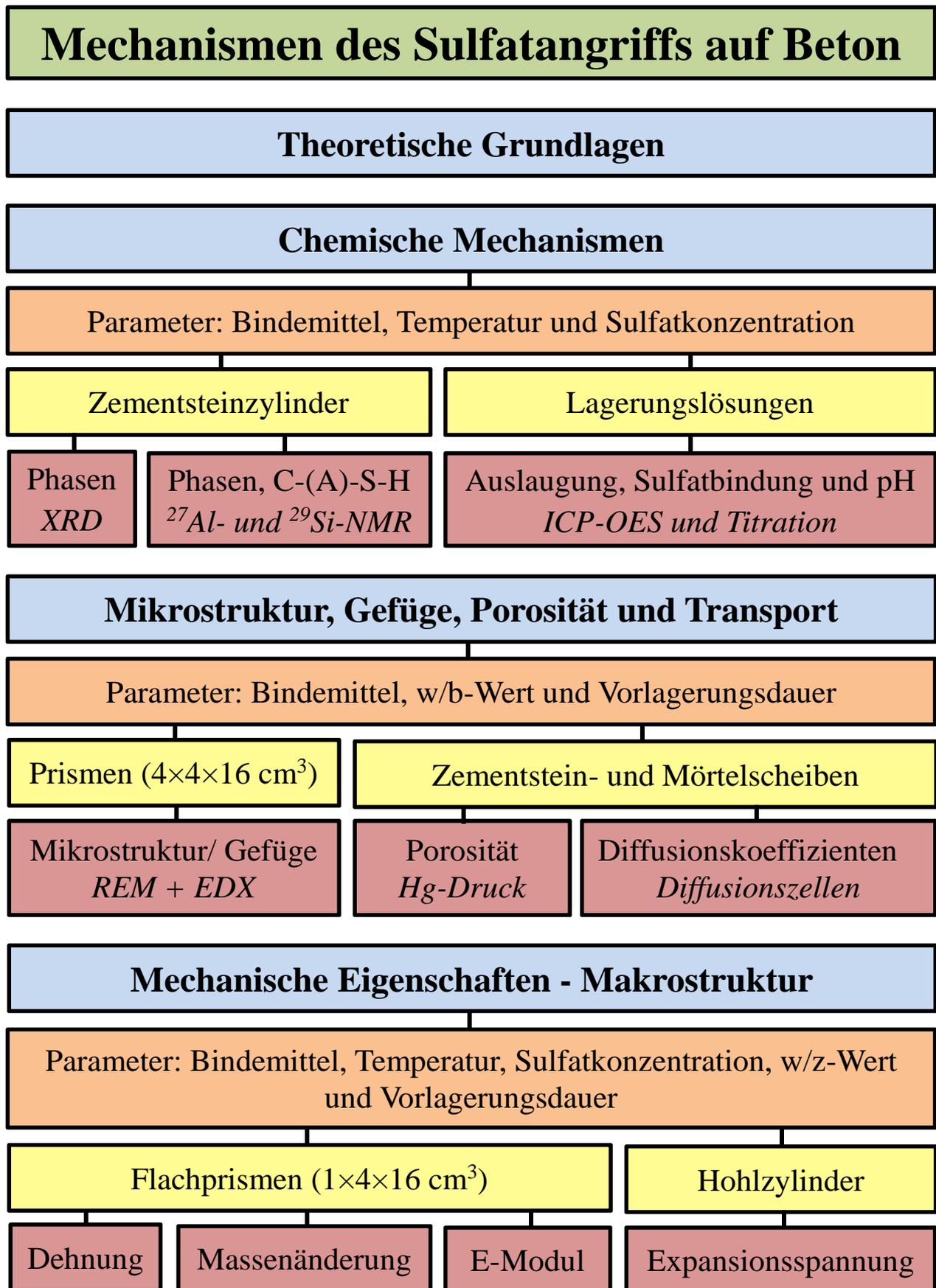


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise, Variationsparameter und Untersuchungsmethoden

3.1 Ausgangsstoffe

Es wurden drei Portlandzemente (CEM I 32,5) und eine Flugasche nach DIN EN 450 verwendet. Die Zemente unterscheiden sich vor allem in ihrem C₃A-Gehalt. Zement Z1 ist ein Zement mit einem hohen C₃A-Gehalt, Zement Z2 hat einen moderaten C₃A-Gehalt und Zement Z3 ist ein Zement mit hohem Sulfatwiderstand. Die mineralogische und chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe sind in Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2 dargestellt.

Tabelle 3-1: Mineralogische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe in M.-% (XRD-Rietveld)

Zement	Anhydrit	Arkanit	Bassanit	Gips	C ₂ S	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO	Calcit	Periklas
Z1	3,3	1,3	n.n.	n.n.	22,0	55,3	11,7	3,7	0,4	2,3	n.n.
Z2	2,3	2,2	0,9	n.n.	16,1	56,0	7,6	9,4	n.n.	3,4	2,0
Z3	3,1	2,0	n.n.	1,8	9,8	62,3	1,2	18,7	n.n.	1,0	0,3
Flugasche	Amorph		CaO		Hämatit		Mullit		Quarz		
FA	69,6		0,4		1,4		23,2		5,4		

n.n. = nicht nachweisbar

Bei der Auswahl der Steinkohlenflugasche (Flugasche nach DIN EN 450-1 mit einer mittleren Feinheit) wurde darauf geachtet, dass der Fe₂O₃-Gehalt möglichst gering sein sollte, da sich ein hoher Fe₂O₃-Gehalt negativ auf die Qualität der NMR-Messungen auswirkt. Als Gesteinskörnung wurde für Mörtelproben Normensand nach DIN EN 196-1 verwendet. Für die Herstellung der Feinmörtel-Hohlzylinder wurde ein Quarzsand, Größtkorn 0,5 mm, verwendet.

Tabelle 3-2: Chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe in M.-% (Säureaufschluss und ICP-OES)

Stoff	GV	u.R.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅
Z1	1,56	2,80	0,23	0,94	66,37	0,97	1,16	5,31	17,49	n.b.	n.b.	2,60	n.b.
Z2	1,91	n.b.	0,12	1,06	63,01	2,68	3,12	5,20	20,32	0,05	0,26	2,24	0,21
Z3	1,74	2,37	0,14	0,85	61,94	1,59	6,84	3,85	17,63	0,08	0,21	2,54	0,13
FA	2,48	n.b.	0,28	1,52	7,29	1,49	4,79	27,31	50,40	0,06	1,50	0,46	1,06

n.b. = nicht bestimmt; GV = Glühverlust; u.R. = unlöslicher Rückstand

3.2 Mischungen

Tabelle 3-3 und Tabelle 3-4 geben einen Überblick über die hergestellten Mischungen. Eine Übersicht über die Frisch- und Festmörteleigenschaften ist im Anhang A-I dargestellt. Die Lagerungsbedingungen sind in Tabelle 3-5 und Tabelle 3-6 dargestellt. Es wurden insgesamt 10 Mischungen verwendet. Mischung M1_Z1_0,5_20°C stellt die Hauptmischung dar, auf die die gesamte Versuchsmatrix angewendet wurde. Bei den weiteren 9 Mischungen wurde jeweils ein Parameter im Vergleich zu Mischung M1_Z1_0,5_20°C verändert. Lediglich bei Mischung M5_Z1+30FA_0,5_8°C und M9_Z3_0,5_8°C wurden zwei Parameter (Lagerungs-

temperatur und Bindemittelzusammensetzung) im Vergleich zu Mischung M1_Z1_0,5_20°C geändert. Bei Mischungen mit Steinkohlenflugasche wurde die Flugasche nach DIN 1045-2 mit einem k-Wert von 1,0 angerechnet. Das Verhältnis Leimvolumen zu Gesteinskörnung wurde konstant gehalten. Die Mischungen für die Zementsteinproben wurden auch nach Tabelle 3-3 hergestellt, jedoch ohne Gesteinskörnung.

Tabelle 3-3: Detaillierte Mischungszusammensetzungen der Rezepturen für Mischungen mit Normensand

Mischung	Zement	Zementgehalt	Flugaschegehalt		Wasser	°GK	w/b	w/z	
	[-]	[M.-%]	[g]	[M.-%]					[g]
^{a)} M0_Z1_0,6_20°C	Z1	100	1000	0	0	600	-	0,60	0,60
M1_Z1_0,5_20°C	Z1	100	450	0	0	225	1350	0,50	0,50
M2_Z1_0,5_8°C	Z1	100	450	0	0	225	1350	0,50	0,50
M3_Z1_0,4_20°C	Z1	100	450	0	0	180	1350	0,40	0,40
M4_Z1+30FA_0,5_20°C	Z1	70	303	30	130	217	1350	0,50	0,71
M5_Z1+30FA_0,5_8°C	Z1	70	303	30	130	217	1350	0,50	0,71
M6_Z1+20FA_0,5_20°C	Z1	80	351	20	88	219	1350	0,50	0,63
M7_Z3_0,5_20°C	Z3	100	450	0	0	225	1350	0,50	0,50
M8_Z2_0,5_20°C	Z2	100	450	0	0	225	1350	0,50	0,50
^{b)} M9_Z3_0,5_8°C	Z3	100	450	0	0	225	1350	0,50	0,50

^{a)}Von Mischung M0_Z1_0,6_20°C wurden nur Leimproben für Zementsteinzylinder und Zementsteinscheiben hergestellt. ^{b)}Von Mischung M9_Z3_0,5_8°C wurden nur Flachprismen für Dehnungsmessungen hergestellt, ^{c)}GK = Gesteinskörnung

Neben Mischungen mit Normensand für die Herstellung von Mörtelprismen wurden Feinmörtelmischungen mit Quarzsand mit einem Größtkorn von 0,5 mm hergestellt. Eine Übersicht über die Mischungen für die Feinmörtel-Hohlzylinder ist in Tabelle 3-4 dargestellt. Es wurden Zemente mit unterschiedlichen C₃A-Gehalten verwendet, um die Übersättigung der Porenlösung gegenüber Ettringit durch unterschiedliche Aluminium-Konzentrationen zu untersuchen. Unterschiedliche w/z-Werte zwischen 0,40-0,55 wurden gewählt, um den Einfluss des Porengefüges auf die Entstehung von Kristallisationsdrücken zu untersuchen.

Tabelle 3-4: Detaillierte Mischungszusammensetzung der Rezepturen für die Feinmörtelmischungen

Mischung	Zement	Zementgehalt	Wasser	Gesteinskörnung	w/z	
	[-]	[%]				[g]
M1_0,45_FM_Z1_0,45_20°C	Z1	100	1560	702	2039	0,55
M1_FM_Z1_0,5_20°C	Z1	100	1560	780	1833	0,50
M1_0,55_FM_Z1_0,55_20°C	Z1	100	1560	858	1626	0,45
M3_FM_Z1_0,4_20°C	Z1	100	1560	624	2210	0,40
M7_FM_Z3_0,5_20°C	Z3	100	1560	780	1833	0,50
M8_FM_Z2_0,5_20°C	Z2	100	1560	780	1833	0,50

3.3 Probekörper

3.3.1 Zementsteinzylinder

Für die Untersuchung der chemischen Reaktionen bei Sulfatangriff auf Beton wurden aus den in Tabelle 3-3 dargestellten Mischungen Zementsteinzylinder ohne Gesteinskörnung hergestellt. Nach dem Mischen wurde der Zementleim in Polyethylen-Flaschen ($\text{Ø } 55 \times 90 \text{ mm}$) ohne Lufteinschlüsse gefüllt, verschlossen und für 24 Stunden in einem Probenwender bei einer Umdrehung von ca. 2 U/min rotiert, um einem Entmischen der Proben vorzubeugen. Anschließend wurden die verschlossenen Flaschen bei 20 °C gelagert. In einem Alter von 28- bzw. 90 Tagen für Mischungen mit Flugasche wurden die Zementsteinzylinder ausgeschalt und in die Lagerungslösungen gegeben. Nach unterschiedlichen Lagerungszeiten wurden Zementsteinzylinder aus den Lagerungslösungen entnommen und auf einer Drehbank wurden Schichten von jeweils einem Millimeter abgedreht, Abbildung 3-2. Das daraus erhaltene Pulver wurde bis zur weiteren Verarbeitung (Vorbereitung für XRD und NMR) in Isopropanol gelagert.

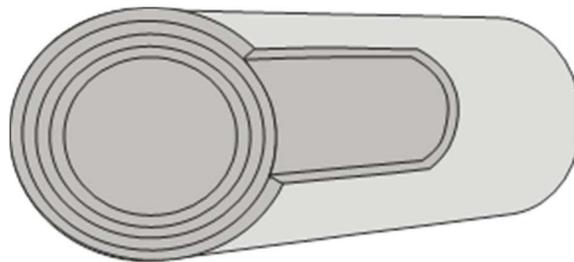


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der schichtweisen Probenahme der Zementsteinzylinder

3.3.2 Zementsteinpulver

Um die Reaktivität von Zementsteinproben und den Einfluss der Flugasche auf den chemischen Sulfatwiderstand unabhängig von Transporteigenschaften untersuchen zu können, wurden von Mischung M1_Z1_0,5_20°C und M4_Z1+30FA_0,5_20°C zusätzlich Zementsteinzylinder, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, hergestellt und nach 28 Tagen Hydratation $< 63 \mu\text{m}$ gemahlen. Anschließend wurde das Pulver in einer künstlichen Porenlösung (0,05 g/l Ca(OH)_2 , 1,68 g/l NaOH und 20,25 g/l KOH) für 14 Tage weiter hydratisiert, um eine Überlagerung von Hydratationsreaktionen der frischen Bruchflächen mit Reaktionen durch Sulfatangriff möglichst gering zu halten.

3.3.3 Prismen und Flachprismen

Normprismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) und Flachprismen ($1 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) wurden nach DIN EN 196-1 mit Rezepturen nach Tabelle 3-3 hergestellt. Je Mischung wurden drei Flachprismen mit Messzapfen und drei Flachprismen ohne Messzapfen hergestellt. Die Prismen wurden in Form bei $20 \text{ °C} > 95 \text{ % r.F.}$ gelagert und nach 24 Stunden ausgeschalt. Ein Teil der Norm-

prismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) wurde nach dem Ausschalen in einem Wasserbad bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und nach 28 und 90 Tagen wurde die Druckfestigkeit nach DIN EN 196-1 geprüft. Weitere Normprismen sowie die Flachprismen wurden nach dem Ausschalen bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Lösung gelagert. In einem Alter von 28 bzw. 90 Tagen für Mischungen mit Flugasche wurden die Prismen gemeinsam mit den Zementsteinzylindern in die Lagerungslösungen gegeben.

3.3.4 Mörtel- und Zementsteinscheiben

Für die Untersuchung der maßgebenden Transportparameter Porosität und effektive Diffusionskoeffizienten wurden Mörtel- und Zementsteinscheiben nach den Rezepturen in Tabelle 3-3 hergestellt. Die Mörtel bzw. Zementleime wurden in Fotofilm Dosen ($\text{Ø } 3 \times 5 \text{ cm}$) gefüllt, verschlossen und bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die Leimproben wurden, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, für 24 Stunden in einen Probenwender gegeben. In einem Alter von 28 bzw. 90 Tagen für Mischungen mit Flugasche wurden die Probekörper ausgeschalt und mit einer Präzisionsäge wurden Scheiben mit Dicken von 3 mm abgesägt. Anschließend wurden die Scheiben in die Lagerungslösungen gegeben, siehe Kapitel 4.2.

3.3.5 Hohlzylinder

Die Herstellung der Feinmörtelmischungen zur Produktion der Hohlzylinder wurde mit einem Vakuummischer der Firma Eirich realisiert. Dies ermöglicht die Herstellung von Probekörpern, die weitgehend frei von Luftporen sind, da durch das Anlegen eines definierten Vakuums während des Mischens von ca. 100 mbar in der Mischung eingeschlossene Luft entzogen wird. Nach dem Mischen wurde der Feinmörtel in die Formen gegossen und für 60 Sekunden bei einer Schwingfrequenz von ca. 50 Hz verdichtet, Abbildung 3-1.



Abbildung 3-3: Formen für die Herstellung der Feinmörtel-Hohlzylinder

Bei den Gießformen handelt es sich um speziell angefertigte Kunststoffformen. Diese bestehen aus zwei Kunststoffschalen, die zusammen einen Zylinder mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Länge von 100 mm ergeben. In die Mitte der Gießform wurde konzentrisch ein Stahlzylinder mit einem Außendurchmesser von 25 mm geschoben. Der Edelstahlzylinder ist leicht konisch ($0,05^\circ$), um ein Ausschalen der Proben zu ermöglichen. Nach dem Befüllen der Formen wurden diese luftdicht verschlossen und bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach 48 Stunden wurden die Hohlzylinder mit Hilfe einer hydraulischen Presse ausgeschalt und in einer gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung gelagert. In einem Alter von 28 Tagen wurde bei den Hohlzylindern an beiden Enden ein Stück mit einer Präzisionssäge (Isomet 5000 linear precision saw) abgesägt, sodass eine Zylinderlänge von 70 mm erreicht wurde. Anschließend wurden die Hohlzylinder planparallel geschliffen, in die Messvorrichtung (Abbildung 4-2) eingebaut und in die Lagerungslösungen eingelagert.

3.4 Lagerungsbedingungen

Tabelle 3-5 gibt einen Überblick über die Lagerungsbedingungen der Zementsteinzylinder, Norm- ($4 \times 4 \times 16\text{ cm}^3$) und Flachprismen ($4 \times 4 \times 16\text{ cm}^3$), sowie der Zementstein- und Mörtelscheiben. Bei den Zementstein- und Mörtelscheiben wurde auf die Lagerung in $3\text{ g SO}_4^{2-}/\text{l}$ verzichtet.

Tabelle 3-5: Übersicht über die Lagerungsbedingungen für die Zementstein- und Mörtelmischungen

Mischung	Vorlagerung	Lagerungslösungen	Lagerungstemperatur	V/O
^{a)} M0_Z1_0,6_20°C	28 Tage $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $1,5\text{ g SO}_4^{2-}/\text{l}$ $3,0\text{ g SO}_4^{2-}/\text{l}$ $30\text{ g SO}_4^{2-}/\text{l}$	20°C	$\sim 15\text{ l/m}^2$
M1_Z1_0,5_20°C	28 Tage $\text{Ca}(\text{OH})_2$		20°C	$\sim 15\text{ l/m}^2$
M2_Z1_0,5_8°C	28 Tage $\text{Ca}(\text{OH})_2$		8°C	$\sim 15\text{ l/m}^2$
M3_Z1_0,4_20°C	28 Tage $\text{Ca}(\text{OH})_2$		20°C	$\sim 15\text{ l/m}^2$
M4_Z1+30FA_0,5_20°C	90 Tage $\text{Ca}(\text{OH})_2$		20°C	$\sim 15\text{ l/m}^2$
M5_Z1+30FA_0,5_8°C	90 Tage $\text{Ca}(\text{OH})_2$		8°C	$\sim 15\text{ l/m}^2$
M6_Z1+20FA_0,5_20°C	90 Tage $\text{Ca}(\text{OH})_2$		20°C	$\sim 15\text{ l/m}^2$
M7_Z3_0,5_20°C	28 Tage $\text{Ca}(\text{OH})_2$		20°C	$\sim 15\text{ l/m}^2$
M8_Z2_0,5_20°C	28 Tage $\text{Ca}(\text{OH})_2$		20°C	$\sim 15\text{ l/m}^2$
^{c)} M9_Z3_0,5_8°C	28 Tage $\text{Ca}(\text{OH})_2$		8°C	$\sim 15\text{ l/m}^2$

V/O = Lösungsvolumen zu Oberflächen-Verhältnis; ^{a)}Mischung M0_Z1_0,6_20°C wurde nicht in $3,0\text{ g/l SO}_4^{2-}$ gelagert; ^{b)}gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung. ^{c)}Mischung M9_Z3_0,5_8°C wurde nur in Lösungen mit einer Konzentration von $1,5\text{- und }30\text{ g/l SO}_4^{2-}$ gelagert und es wurden nur Flachprismen für Dehnungsmessungen hergestellt.

Als Lagerungslösungen wurden eine gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung als Referenzlagerung gewählt, zwei praxisnahe Sulfatkonzentrationen ($1,5\text{- und }3,0\text{ g/l}$) und eine für die Prüfung des Sulfatwiderstandes im Labor gängige Sulfatkonzentration von 30 g/l . Um den Einfluss der Temperatur zu untersuchen, wurden drei Mischungen bei einer Temperatur von $8\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, die restlichen Mischungen wurden bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die Zementsteinzylinder, Normmörtel

und Flachprismen wurden gemeinsam in Kisten bei einem Lösungsvolumen/Oberflächenverhältnis von ca. 15 l/m² gelagert. Die Kisten wurden luftdicht verschlossen. Das Eindringen von CO₂ in die Kisten und damit in die Lagerungslösungen konnte nicht vollständig verhindert werden, wodurch mit einer oberflächlichen Carbonatisierung der Proben mit zunehmender Lagerungsdauer zu rechnen ist. Die Sulfatlösungen wurden zu jedem Prüftermin chemisch analysiert und anschließend durch eine neue Lösung ersetzt. Dadurch wird eine konstante Sulfatkonzentration gewährleistet und es stellen sich mit zunehmender Lagerungsdauer niedrigere, praxisnahe pH-Werte ein.

Tabelle 3-6 gibt einen Überblick über die Lagerungsbedingungen der Feinmörtel-Hohlzylinder. Im Vergleich zu den Zementstein- und Mörtelproben wurde die Lagerung in diesen Versuchen auf zwei Sulfatkonzentrationen beschränkt. Auch auf die Referenzlagerung in einer gesättigten Ca(OH)₂-Lösung wurde verzichtet. Die Lagerungslösungen wurden in gleichen Intervallen wie bei der Lagerung der Zementstein- und Mörtelproben ausgetauscht und bei einem gleichen Lösungsvolumen zu Probekörperoberflächen-Verhältnis gelagert.

Tabelle 3-6: Übersicht über die Lagerungsbedingungen für die Feinmörtel-Hohlzylinder

Mischung	Vorlagerung	Lagerungslösungen	Lagerungstemperatur	V/O
M1_0,45_FM_Z1_0,45_20°C	28 Tage Ca(OH) ₂	30 g SO ₄ ²⁻ /l	20°C	~15 l/m ²
M1_FM_Z1_0,5_20°C	28 Tage Ca(OH) ₂	1,5- und 30 g SO ₄ ²⁻ /l	20°C	~15 l/m ²
M1_0,55_FM_Z1_0,55_20°C	28 Tage Ca(OH) ₂	30 g SO ₄ ²⁻ /l	20°C	~15 l/m ²
M3_FM_Z1_0,4_20°C	28 Tage Ca(OH) ₂	30 g SO ₄ ²⁻ /l	20°C	~15 l/m ²
M7_FM_Z3_0,5_20°C	28 Tage Ca(OH) ₂	30 g SO ₄ ²⁻ /l	20°C	~15 l/m ²
M8_FM_Z2_0,5_20°C	28 Tage Ca(OH) ₂	30 g SO ₄ ²⁻ /l	20°C	~15 l/m ²

V/O = Lösungsvolumen zu Oberflächen-Verhältnis

4 Untersuchungsmethoden

4.1 Chemische und mineralogische Untersuchungen

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Probenvorbereitung für die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde für alle Proben nach einem Standardverfahren durchgeführt. Die Proben wurden in einer Wolframcarbid-Kugelmühle (Fassungsvermögen 10 ml) in Isopropanol für 5 Minuten zerkleinert. In Vorversuchen wurde der Einfluss der Mahldauer auf die Stabilität der Hydratphasen und die Partikelgröße untersucht. Bei einer Mahldauer von 5 Minuten in Isopropanol konnte eine für die Rietveld-Verfeinerung optimale Partikelgröße ($< 32 \mu\text{m}$) erreicht werden, ohne dass dabei ein Einfluss auf die Hydratphasen erkennbar war. Bei längeren Mahldauern konnte eine einsetzende Amorphisierung des Ettringites nachgewiesen werden. Nach [Taylor, 1997a; Taylor und Turner, 1987] hat das Mahlen bzw. die Lagerung von hydratisiertem Zementstein in Isopropanol keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Röntgenbeugung. Nach dem Zerkleinern wurden die Proben bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ für ca. 30 min im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde das Pulver mit 20 M.-% ZnO als internem Standard versetzt, um die amorphen Bestandteile und damit auch absolute Werte der kristallinen Phasen zu bestimmen. Nach [Westphal, 2007] ist ein Gehalt von 20 M.-% ZnO für die bei hydratisiertem Zementstein auftretenden amorphen Anteile von ca. 40-70 M.-% ausreichend. Bei der Interpretation der Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse muss beachtet werden, dass aufgrund der geringen Kristallinität von Phasen wie z.B. AFm oder Ettringit diese z.T. als röntgenamorph erscheinen und daher in dem amorphen Anteil beinhaltet sind. Die Probenpräparation wurde nach dem sogenannten Side-loaded Verfahren durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird die Probe seitlich in den Proben-träger gefüllt. Dadurch kann eine deutliche Reduktion des Textureffektes (bevorzugte Orientierung von Mineralen im Pulverpräparat) erreicht werden [Allmann, 2003]. Für die Messungen wurde ein Theta-Theta Röntgendiffraktometer (TT 3003) mit Bragg-Brentano-Geometrie verwendet, das mit einer automatischen Divergenzblende und einem Sekundärmonochromator ausgestattet ist. Als Detektor wurde ein Szintillationsdetektor verwendet. Die Messungen erfolgten mit $\text{CuK}\alpha$ Strahlung ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) in einem Winkelbereich von $5 \text{ bis } 70 \text{ }^\circ 2 \text{ Theta}$, einer Schrittweite von $0.02 \text{ }^\circ 2 \text{ Theta}$ und einer Messzeit von 6 s pro Schritt. Der quantitative Phasenbestand wurde mit der Rietveld-Methode mit dem Programm Autoquan berechnet. Die quantitative Rietveld-Analyse wurde für alle Proben nach einem Standard Auswerte-File durchgeführt, der für die in diesen Versuchen verwendeten Bindemittelzusammensetzungen konzipiert wurde. Das ermöglicht eine Vergleichbarkeit der Probenreihen und die quantitative Erfassung der Änderungen von Phasen durch Sulfatangriff.

²⁷Al- und ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie

Vor dem Versetzen der Zementsteinproben mit ZnO als internem Standard bei der Probenvorbereitung für die Röntgenbeugungsanalyse wurde eine Teilprobe entnommen, die für die ²⁷Al- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie-Messungen verwendet wurde. Die sorgfältig homogenisierten Pulverproben wurden in die NMR-Messrotoren abgefüllt und diese bis zur Messung unter Stickstoff aufbewahrt (Verhinderung einer Carbonatisierung der Pulverproben). Die Messungen zur ²⁷Al- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie wurden in der Fakultät für Chemie der TU München durchgeführt. Für die NMR-Messungen wurde ein Bruker Advance 300 NMR-Spektrometer eingesetzt. Ein MAS-Breitband-Probenkopf für 7 mm Rotoren wurde für die ²⁹Si-NMR-Messungen eingesetzt, ein MAS-Breitband-Probenkopf für 4 mm-Rotoren für ²⁷Al-NMR-Messungen. Aufgrund der geringeren Probenmenge, die der Probenkopf für 4 mm-Rotoren aufnehmen kann, ist dieser weniger für ²⁹Si-Messungen geeignet, eignete sich aber sehr gut für die ²⁷Al-NMR-Messungen. Die ²⁹Si-NMR-Spektren wurden sowohl im Single-Pulse-Modus als auch mit Cross-Polarisation gemessen. Die Resonanzfrequenz bei den ²⁷Al-NMR-Messungen betrug 78,20 MHz, bei den ²⁹Si-NMR-Messungen 59,63 MHz. Die Messungen wurden mit Wiederholzeiten von 5 und 1 s für ²⁹Si- und ²⁷Al-NMR-Messungen durchgeführt. Für die Auswertung der NMR-Spektren wurde das WINNMR Software-Paket der Firma Bruker verwendet. Die ²⁹Si-NMR-Messungen wurden quantitativ ausgewertet. Von jeder Mischung wurde die Ausgangsmischung nach 28 bzw. 90 Tagen Hydratation betrachtet. Die Peakpositionen und Peakbreiten für Q⁰, Q¹, Q² und Q² (1Al) wurden anhand dieser Messungen für die Auswertungen innerhalb einer Probenreihe festgesetzt. Als Parameter für die Fitting-Procedure wurde nur die Intensität freigegeben. Durch die standardisierte Auswertung ist eine Vergleichbarkeit der Proben gegeben. Die quantitative Auswertung von Si-NMR-Messungen ist ein bekanntes Verfahren und ist in der Literatur ausreichend beschrieben, siehe z.B. [Andersen et al., 2004; Richardson und Groves, 1997; Skibsted et al., 1995]

Untersuchung der Lagerungslösungen

Die Lagerungslösung aus der gemeinsamen Lagerung der Zementsteinzylinder, der Flachprismen (1×4×16cm³) und der Prismen (4×4×16cm³) wurde zu jedem Prüftermin (Längen- und Massenänderung) chemisch mittels ICP-OES analysiert. Von den Lagerungslösungen wurden standardmäßig die Konzentrationen von Kalium, Natrium, Calcium, Aluminium, Magnesium, Silizium, Schwefel und Hydroxidionen bestimmt. Die Ermittlung der Hydroxidionenkonzentration bzw. des pH-Wertes erfolgte an einer Teilprobe durch Titration gegen den Farbindikator Neutralrot. Die Lagerungslösungen wurden bis zu einer Lagerungsdauer von 84 Tagen alle 14 Tage, anschließend alle 28 Tage und ab einem Alter der Proben von 504 Tagen alle 56 Tage analysiert und erneuert. Die Sulfatbindung wurde aus der Abnahme der Sulfatkonzentration berechnet. Die Auslaugung wurde aus der Summe der in die Lagerungslösung ausgelaugten Ionen Kalium, Natrium, Calcium, Aluminium, Magnesium und Silizium berechnet. Die Sulfatbindung und die Auslaugung sind auf die Oberfläche aller in der Lösung lagernden Probekörper in mg/cm² bezogen.

4.2 Gefügeuntersuchungen und Transporteigenschaften

Mikroskopische Untersuchungen

Für die Untersuchung der Mikrostruktur und mikrostrukturellen Schädigung der Proben wurden Dünnschliffe im optischen Mikroskop und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Von den gemäß Kapitel 3.3.3 hergestellten Normprismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) wurden nach unterschiedlichen Lagerungszeiten in Sulfatlösungen Scheiben mit einer Dicke von ca. 1 cm abgesägt. Diese wurden auf einen Objektträger ($48 \times 48 \text{ mm}^2$) in fluoreszierendes Kunstharz eingebettet und auf eine Dicke von $20 \mu\text{m}$ geschliffen und poliert. Die Dünnschliffpräparation wurde von der Firma Dettmar Dissection Technology GmbH & Co KG durchgeführt.

Der Schadensfortschritt infolge Sulfatangriffs in der Mikrostruktur wurde mit einem Durchlichtmikroskop mit integrierter UV-Lampe untersucht. Es stehen fünf Objektive zur Verfügung, die eine 25-500 fache Vergrößerungen ermöglichen. Dadurch ist eine Aussage über Rissbreiten und die Tiefe der Schädigung möglich.

Ausgewählte Proben wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop wurden am Lehrstuhl für Chemie, Fachgebiet Elektronenmikroskopie, der TU München in Zusammenarbeit mit Dr. Marianne Hanzlik durchgeführt. Die polierten Dünnschliffe wurden mit einer Anregungsspannung von 15 kV untersucht und es wurden Sekundärelektronen und Rückstreuielektronen für die Bilderzeugung genutzt. Die chemische Identifizierung von Reaktionsprodukten erfolgte qualitativ mit einer integrierten Energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Einheit.

Porengrößenverteilung und Gesamtporosität

Die Porengrößenverteilung und Gesamtporosität der Zementstein- bzw. Mörtelproben wurden mit einem Quecksilberdruckporosimeter der Firma Micromeritics (Gerät AutoPore III) in einem Druckbereich von 0,004 bis 400 MPa ermittelt. Damit ist es möglich, Poren in einem Größenbereich von ca. 1,6 nm bis 0,5 mm zu erfassen. Als Konstanten für die Berechnung der Porenradien wurden ein Benetzungswinkel θ von Quecksilber mit 130° und eine Oberflächenspannung σ des Quecksilbers von $0,48 \text{ J/m}^2$ angenommen. Aus dem äußeren Druck p kann der Porenradius r mit der Washburn-Gleichung berechnet werden. Für die Messungen der Zementstein- und Mörtelproben wurde ein Penetrometer mit einem Volumen von 5,9 bzw. 18,9 ml verwendet. Für die Messungen wurden die Proben 7 Tage in Isopropanol gelagert und anschließend bei 40°C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Von jeder Probe wurden jeweils zwei Messungen durchgeführt. Bei allen Angaben zu Porositäten in dieser Arbeit handelt es sich daher um den Mittelwert aus zwei Messungen. Von ausgewählten Proben wurden die Ausgangsporositäten nach 28 und 90 Tagen Hydratation bestimmt. Zusätzlich wurden Porositäten an den in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Mörtelscheiben und von Feinmörtel-Hohlzylindern nach unterschiedlichen Lagerungsdauern in den Sulfatlösungen bestimmt, um Änderungen der Porengrößenverteilung durch einen Sulfatangriff zu verfolgen. Bei allen An-

gaben in Diagrammen zur Porengrößenverteilung in dieser Arbeit handelt es sich um Porengrößen bzw. Porendurchmesser.

Diffusionszellen

Zur Charakterisierung der Transportparameter für Sulfationen und um den Einfluss der chemischen Reaktionen auf den Ionentransport während des Sulfatangriffs zu untersuchen, wurden effektive Diffusionskoeffizienten von Cl^- mit einer Diffusionszelle nach [Page et al., 1981] bestimmt, Abbildung 4-1.

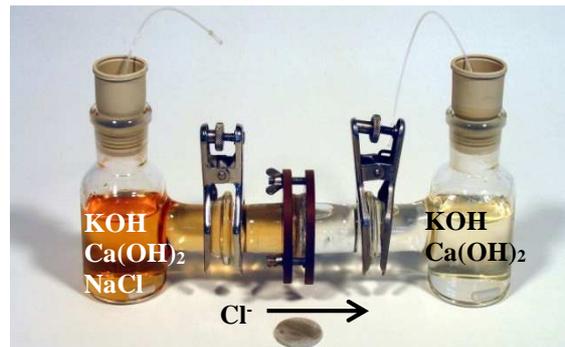


Abbildung 4-1: Darstellung einer Diffusionszelle zur Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten von Cl^- nach [Page et al., 1981]

Die in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Zementstein- und Mörtel-Scheiben wurden nach unterschiedlichen Lagerungszeiten in den Lagerungslösungen in Diffusionszellen eingebaut, um effektive Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Zusätzlich wurden von ausgewählten Mischungen Diffusionskoeffizienten nach 28 und 90 Tagen Hydratation bestimmt. Die beiden Zellenkammern sind mit einer 0,5 mol/l KOH-Lösung und einer gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung mit einem definierten Volumen V gefüllt, wobei zusätzlich 1 mol/l NaCl in der linken Kammer c_1 enthalten ist. Nachdem sich ein konstanter Diffusionsstrom J der Cl^- Ionen durch die Scheibe mit der Dicke x und der Fläche A einstellt, wird der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} von Cl^- aus der Konzentrationszunahme Δc_2 über die Zeit Δt in der rechten Kammer nach Gleichung 4 ermittelt. Es wurde jeweils eine 3-fach Bestimmung durchgeführt, sodass es sich bei allen Angaben zu Diffusionskoeffizienten um den Mittelwert aus drei Messungen handelt.

$$D_{\text{eff}} = \frac{V \cdot x \cdot \Delta c_2}{A \cdot \Delta t \cdot c_1} \quad \text{Gleichung 4}$$

Die direkte Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten von Sulfat durch die Verwendung von beispielsweise Na_2SO_4 ist auf Grund der starken Wechselwirkungen von Sulfat mit dem Zementstein nicht möglich. Durch die Verwendung von NaCl können die Wechselwirkungen mit dem Zementstein möglichst gering gehalten werden. Es kommt zur Bildung des Friedelschen Salzes, was bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muss. Die Bildung von Friedelschem Salz führt zu einer Änderung der ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten, weil Cl^- Ionen nicht ungehindert durch die Zementsteinscheiben diffundieren

können, sondern z.T. chemisch gebunden werden. Die hier dargestellten Werte sind daher nicht als Absolutwerte zu betrachten, sondern als Relativwerte.

4.3 Mörteluntersuchungen

Druckfestigkeit

Von allen Mörtelmischungen wurden nach 28 und 90 Tagen die Druckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 zur Charakterisierung der Ausgangsfestigkeiten an Prismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) geprüft. Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfungen befinden sich im Anhang A-I.

Längen-, Massenänderung und Dynamischer Elastizitätsmodul

Die Längen-, die Massenänderung und der dynamische Elastizitätsmodul (E-Modul) wurden in regelmäßigen Abständen an jeweils drei Flachprismen gemessen. Die angegebenen Werte zu Längen- Massenänderung und dynamischem E-Modul sind der Mittelwert aus drei Einzelmessungen. Die Längenänderung wurde an Flachprismen mit Messzapfen an einem Gerät mit einer Messuhr mit einer Genauigkeit von 0,001 mm gemessen. Die Massen wurden auf einer Laborwaage mit einer Messgenauigkeit von 0,01 g ermittelt. Der dynamische E-Modul wurde aus Messungen der Schalllaufzeit berechnet. Alle Messungen zu Längen-, Massenänderung und dynamischen E-Modul wurden bis zu einem Alter von 84 Tagen alle 14 Tage, anschließend alle 28 Tage und ab einem Alter von 504 Tagen alle 56 Tage durchgeführt.

4.4 Messvorrichtung zur Ermittlung von Expansionsspannungen

Für die Messung der durch Sulfatangriff erzeugten Expansionsspannungen (Spannungen, die durch die Entstehung von Kristallisationsdrücken durch die Bildung von Ettringit im Porengefüge entstehen) wurde eine speziell angefertigte Messvorrichtung verwendet, Abbildung 4-2. Diese Messvorrichtung wurde von [Beddoe und Lippok, 1999] für die Messung des hygrischen Drucks durch Wasseraufnahme von Zementstein entwickelt. Ein vergleichbarer Messaufbau, der auf demselben Prinzip zur Messung von Expansionskräften beruht, wurde z.B. auch von [Kuhlmann et al., 1975] zur Bestimmung von Expansionsspannungen durch eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion verwendet.

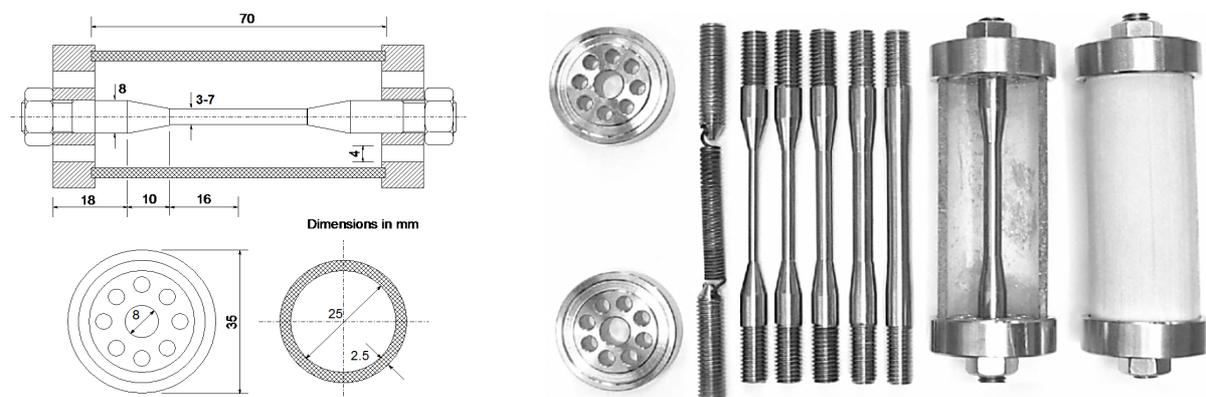


Abbildung 4-2: Messvorrichtung für die Messung der Expansionsspannung infolge Sulfatangriffs nach [Beddoe und Lippok, 1999]

Als Probekörper für die Messungen dienen die in Kapitel 3.3.5 vorgestellten Hohlzylinder. Die dünne Wandstärke von 2,5 mm wurde gewählt, um die Transportwege möglichst gering zu halten. Das Prinzip der Messung beruht auf dem Hookeschen Gesetz. Eine Kraft kann nicht direkt gemessen werden. Eine Kraftmessung ist nur möglich, wenn sich ein Körper um ein gewisses Maß verformt. Die durch Sulfatangriff entstehenden Spannungen werden durch die Verformungsmöglichkeit der Stahlstäbe immer weiter abgebaut, sodass sich die maximal mögliche Spannung nur bei vollständiger Dehnungsbehinderung einstellen kann. Die Behinderung der Verformung der Hohlzylinder mit der Querschnittfläche A wird über in der Mitte liegende, fest verschraubte Stahlstäbe aus Edelstahl mit bekannten Federkonstanten k (im Folgenden als Stahlstabkonstante k bezeichnet), entsprechend dem Hookeschen Gesetz, mit unterschiedlichen Durchmessern realisiert. Die Verwendung unterschiedlicher Stahlstäbe mit unterschiedlichen Durchmessern ermöglicht eine Abschätzung der maximal wirksamen Expansionsspannung durch Auftragen der maximalen Dehnung Δx_{max} der verschiedenen Stahlstäbe über den jeweiligen Werten von A/k und der daraus ermittelten Regressionsgeraden durch den Nullpunkt. Die Steigung der Geraden stellt die maximale Expansionsspannung dar. Die Stahlstäbe und die Kopfplatten wurden aus korrosionsbeständigem V4A Edelstahl hergestellt. An den Enden der Stahlstäbe befinden sich Vertiefungen, die als Messpunkte für die Längenänderung verwendet wurden. Wie aus Abbildung 4-2 ersichtlich ist, besitzen die Stahlstäbe längs ihrer Achse Bereiche mit unterschiedlichen Durchmessern D . Es wurden Stahlstäbe verwendet, deren verjüngter Bereich in der Mitte 3, 4, 5, 6 und 7 mm betrug. Die Stahlstabkonstante k hängt von dem Durchmesser D der Verjüngung der Stahlstäbe ab. Die Stahlstabkonstante k wurde aus Zugversuchen unterschiedlicher Stahlstäbe mit einer hydraulischen Zugmaschine bestimmt, Tabelle 4-1.

Tabelle 4-1: Werte für die Stahlstabkonstanten der Stahlstäbe aus den Zugversuchen

Durchmesser D	[mm]	0 (Feder)	3	4	5	6	7
Stahlstabkonstante k	[N/ μ m]	n.b.	21,48	33,35	44,37	54,87	65,52

n.b. nicht bestimmt

Die Feinmörtel-Hohlzylinder wurden in einem Alter von 28 Tagen in die in Abbildung 4-2 dargestellte Messvorrichtung eingespannt. Um einen guten Verbund zwischen den Zylindern und der Messvorrichtung zu gewährleisten wurden an den beiden Enden der Hohlzylinder die Kopfplatten mit Schraubenmuttern mit den Stahlstäben verschraubt und mit einem Drehmomentschlüssel mit 2,0 Nm festgezogen, was zu einer Streckung der Stahlstäbe führt. Die Streckung und die Längenänderung wurden mit induktiven Wegaufnehmern aufgezeichnet. An zusätzlichen Zylindern wurde die freie Dehnung gemessen, indem der Stahlstab in der Mitte durch eine Feder mit kleiner Federkonstante ersetzt wurde. Von jeder Mischung wurden jeweils 2 Zylinder unter gleichen Bedingungen gelagert und daraus der Mittelwert gebildet. Bei den dargestellten Werten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus zwei Messungen. Die

Längenänderung wurde in periodischen Abständen von 7 Tagen gemessen. Nach dem Einbau der Hohlzylinder in die Einspannvorrichtung wurden sie in den Sulfatlösungen nach Tabelle 3-6 gelagert.

4.5 Übersicht über die Lagerung der Probekörper und die Analysemethoden

In Abbildung 4-3 sind die unterschiedlichen Probekörper, deren Lagerungsbedingungen und die Analysemethoden schematisch dargestellt.

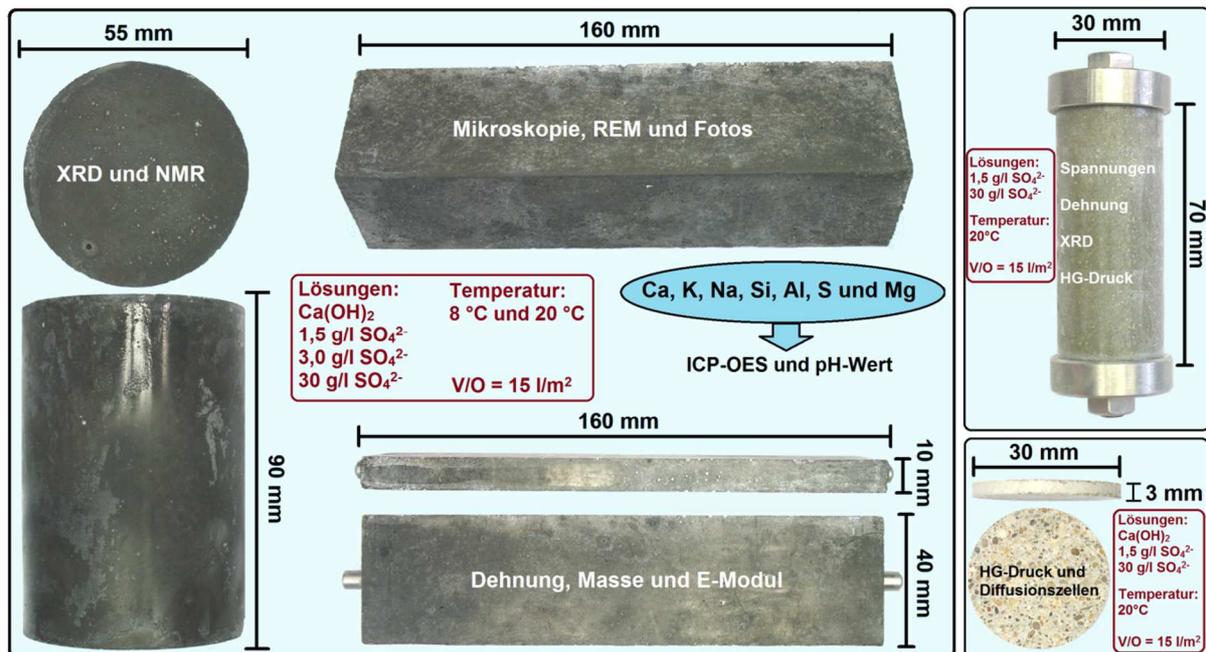


Abbildung 4-3: Übersicht über die Lagerung der unterschiedlichen Probekörper und Analysemethoden

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse und die Diskussion werden in drei Schwerpunkte unterteilt. Im ersten Teil werden die chemischen Mechanismen und deren Auswirkung auf die Dehnung von Flachprismen beschrieben. Im zweiten Teil werden die Auswirkungen der Phasenbildung und der Gefügeschädigung auf die Transporteigenschaften der Sulfationen untersucht. Im dritten Teil werden die Ergebnisse aus den ersten beiden Schwerpunkten mit den mechanischen Eigenschaften verknüpft und die maßgebenden Dehnungsmechanismen, die zur Zerstörung von Beton unter Sulfatangriff führen können, werden aufgezeigt.

5.1 Chemische und mineralogische Charakterisierung der Mischungen vor der Sulfatlagerung

In Abbildung 5-1 sind die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse und der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie-Messungen der Mischungen nach 28 Tagen bzw. 90 Tagen Hydratation für Mischungen mit Flugasche vor der Einlagerung in die Sulfatlösungen dargestellt. Als kristalline Bestandteile konnten Portlandit, Ettringit, AFm-Phasen, Calcit und Restklinkerphasen nachgewiesen werden. Bei Mischungen mit Flugasche treten zusätzlich Quarz und Mullit als kristalline Bestandteile auf. Die Menge an Portlandit nimmt mit steigendem Flugaschegehalt der Bindemittelmischung ab, weil sich bei der Zugabe von Flugasche durch die geringeren Calcium-Gehalte in der Bindemittelmischung weniger Portlandit bildet und durch die puzzolanische Reaktion der Flugasche zusätzlich Portlandit verbraucht wird. Je nach Mischung und Lagerungsbedingungen treten amorphe Bestandteile von ca. 45- bis 70 M.-% auf. Bei den amorphen Anteilen handelt es sich größtenteils um C-S-H-Phasen, die mit Röntgenbeugung auf Grund ihrer geringen Kristallinität nicht nachweisbar sind. Neben C-S-H-Phasen können auch weitere Phasen mit einer geringen Kristallinität röntgenamorph sein. Vor der Einlagerung in die Sulfatlösungen konnten für alle Mischungen keine bzw. nur sehr geringe Anteile an AFm (max. 3 M.-% für Mischung M8_Z2_0,5_20°C) mit der Röntgenbeugungsanalyse nachgewiesen werden, Abbildung 5-1. Bei Mischung M1_Z1_0,5_20°C mit einem C_3A -Gehalt von 11,7 M.-% können sich bei vollständiger Hydratation des C_3A und ausreichend vorhandenem Calciumsulfat theoretisch bis zu ca. 27 M.-% Monosulfat bilden. Die Reflexe von AFm sind im Röntgenspektrum sehr breit, was auf eine geringe Kristallitgröße und/oder auf Mischkristallbildungen von AFm-Phasen hinweisen kann [Matschei et al., 2007a; Matschei et al., 2007b]. Im Vergleich zu den Röntgenbeugungsmessungen kann AFm ($\delta_{\text{iso}} = 8,7$ ppm [Skibsted et al., 1993]) mit ^{27}Al -NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden, Abbildung 5-1. Zusätzlich tritt Aluminium in C-S-H-Phasen ($\delta_{\text{iso}} \approx 60-75$ ppm, wobei δ_{iso} die chemische Verschiebung in ppm darstellt [Andersen et al., 2006]) und in nicht reagierter Flugasche auf. Nach [Skibsted et al., 1993] eignet sich ^{27}Al -NMR-Spektroskopie besser für den Nachweis von AFm-Phasen als Röntgenbeugung, was sich in diesen Untersuchungen bestätigt. Die Aussagen aus den ^{27}Al -NMR-Messungen sind allerdings nur qualitativ. Bei den

Ergebnissen der ^{27}Al -NMR-Messungen in Abbildung 5-1 muss beachtet werden, dass eine quantitative Vergleichbarkeit unter den verschiedenen Mischungen nicht möglich ist, weil sich die Mischungen in ihren Eisengehalten unterscheiden. Aluminium in C_4AF ist bei den ^{27}Al -NMR-Messungen nicht nachweisbar. Die unterschiedlichen Eisengehalte beeinflussen die absoluten Intensitäten der Spektren. Eine Vergleichbarkeit ist daher nur innerhalb einer Mischung möglich. Das Verhältnis Ettringit/AFm kann aber zwischen den einzelnen Mischungen verglichen werden. Die Mischungen M1+M2 sowie M4+M5 sind jeweils identisch und wurden erst nach der Vorlagerung getrennt bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert. Ettringit ist mit Röntgendiffraktometrie vor Einlagerung in die Lagerungslösungen in Mengen von max. 6,1 M.-% (Mischung M1_Z1_0,5_20°C) nachweisbar, ist aber, je nach Bindemittelmischung, auch durch eine geringe Kristallinität gekennzeichnet, während mit ^{27}Al -NMR-Spektroskopie Ettringit eindeutig nachgewiesen werden kann ($\delta_{\text{iso}} = 13,1$ ppm [Skibsted et al., 1993]). Ettringit weist im Vergleich zu AFm eine höhere Kristallinität auf, kann aber auch, je nach Bildungsbedingungen, röntgenamorph vorliegen. Bei quantitativen Angaben zu Ettringit aus der Röntgenbeugungsanalyse muss daher beachtet werden, dass es sich ausschließlich um kristallinen, mit Röntgenbeugung nachweisbaren Ettringit handelt.

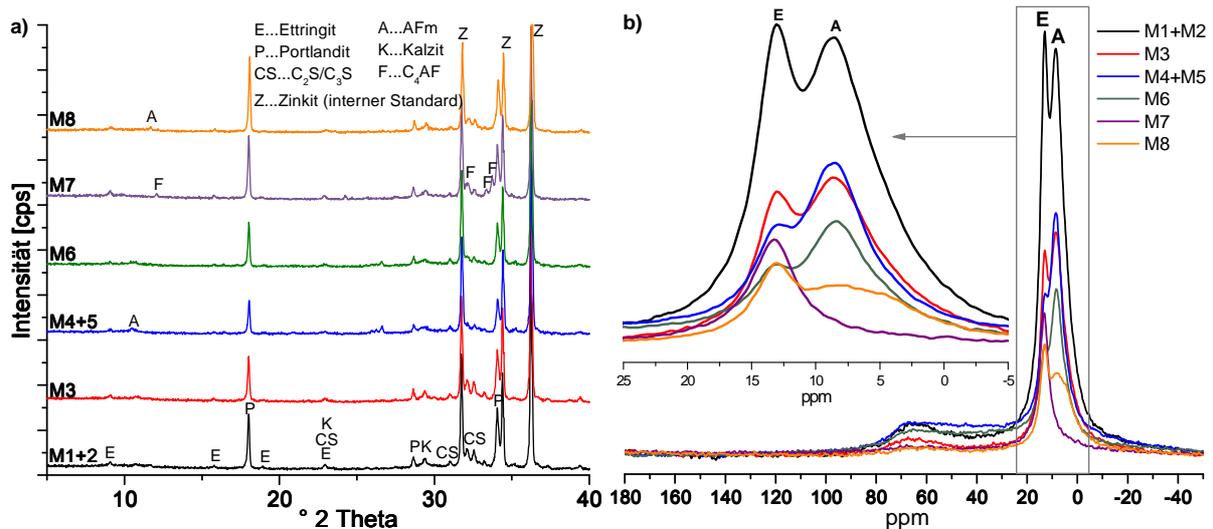


Abbildung 5-1: a) Röntgen- und b) ^{27}Al -NMR-Spektren der Mischungen vor der Einlagerung in die Lösungen (28 d bzw. 90 d Hydratation für Mischungen mit Flugasche).

Das ^{27}Al -NMR-Spektrum von Mischung M7_Z3_0,5_20°C (CEM I HS; 1,2 M.-% C_3A) nach 28 Tagen Hydratation zeigt Ettringit als einzige Al-haltige Phase. Aluminium tritt weder in AFm noch in C-S-H-Phasen in nachweisbaren Mengen auf, Abbildung 5-1. Das gesamte Aluminium aus C_3A ist demnach bereits in Ettringit gebunden, wodurch in weiterer Folge durch Sulfatangriff mit keiner Ettringitbildung aus C_3A zu rechnen ist. Bei allen anderen Mischungen treten größere Mengen AFm auf, das zusammen mit eindringenden Sulfationen zu einer Ettringitbildung führen kann.

5.2 Chemische Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton

In Abbildung 5-2 sind die mit der Rietveld-Methode ermittelten Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse von Mischung M1_Z1_0,5_20°C nach 56, 182, 365 und 560 Tagen Lagerungsdauer in Lösungen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 1,5-, 3-, und 30 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ bei einer Lagerungstemperatur von 20 °C dargestellt. Generell zeigt sich, dass, mit zunehmender Lagerungsdauer und steigender Sulfatkonzentration, die Mengen an Ettringit und Gips zunehmen, während Portlandit abnimmt. Eine Verdoppelung der Sulfatkonzentration von 1,5 auf 3,0 g/l führt nur zu einer geringfügigen Zunahme der Bildungstiefe und der Menge von Ettringit, während bei einer hohen Sulfatkonzentration von 30 g/l Ettringit in tieferen Bereichen in größeren Mengen auftritt. Zusätzlich kommt es zur Bildung von großen Mengen an Gips. Gips tritt in diesen Untersuchungen nur bei Sulfatkonzentrationen von 3-, und 30 g/l in oberflächennahen Bereichen auf.

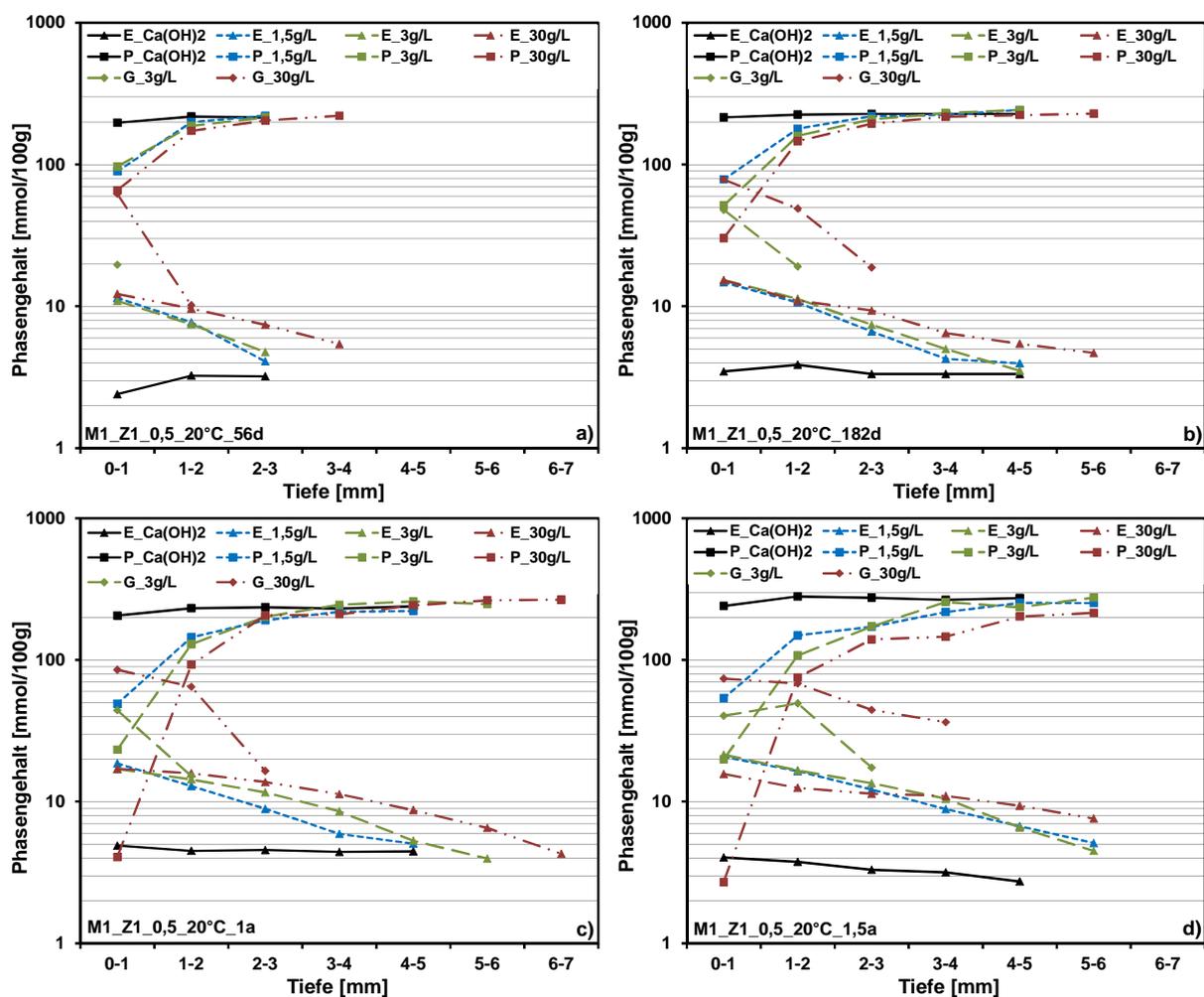


Abbildung 5-2: Phasengehalte von Ettringit (E), Gips (G) und Portlandit (P) über die Tiefenlage in den Zementsteinzylindern von Mischung M1_Z1_0,5_20°C nach einer Lagerungsdauer von a) 56 d, b) 182 d, c) 1 a und d) 1,5 a in $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 1,5- 3-, und 30 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$. Die Ergebnisse der Röntgenbeugung von allen Mischungen befinden sich im Anhang A-II.

Für die Bildung von Ettringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) werden neben Sulfat vor allem Aluminium und Calcium benötigt. Aus den Ergebnissen der Röntgenbeugung wird nicht klar,

welche Phasen Aluminium für die Bildung von Ettringit zur Verfügung stellen. In Abbildung 5-3 sind die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse und der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie über die Tiefenlage der Zementsteinzylinder nach einem Jahr Lagerungsdauer in 1,5- und 30 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ für Mischung M1_Z1_0,5_20°C dargestellt. Bei den in b) und d) angegebenen Ettringitgehalten in M.-% handelt es sich um die aus der Röntgenbeugung ermittelten quantitativen Werte. Aus den ^{27}Al -NMR-Messungen zeigt sich, wie bereits anhand der Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse beobachtet, dass mit steigender Sulfatkonzentration mehr Ettringit in tieferen Bereichen der Zylinder gebildet wird. AFm kann mit ^{27}Al -NMR-Spektroskopie deutlich nachgewiesen werden und nimmt proportional zur gebildeten Ettringitmenge ab, Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4. Es besteht eine eindeutige Korrelation zwischen der Bildung von Ettringit und der Lösung der AFm-Phasen.

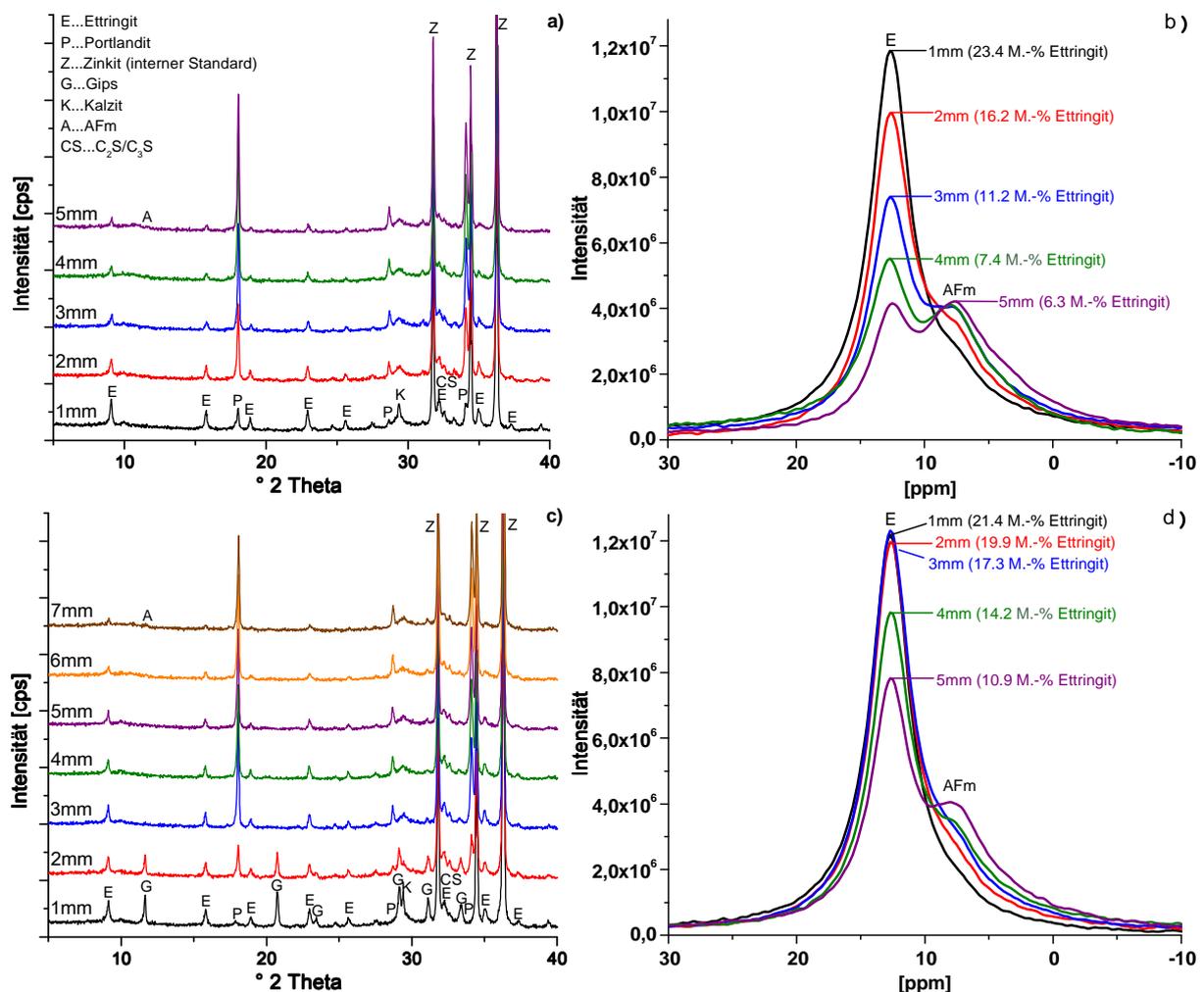


Abbildung 5-3: a)+c) Röntgen- und b)+d) ^{27}Al -NMR-Spektren von Mischung M1_Z1_0,5_20°C über die Tiefenlage in den Zementsteinzylindern nach einem Jahr Lagerungsdauer in a)+b) 1,5- und c)+d) 30 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$.

In Abbildung 5-4 wurden die ^{27}Al -NMR-Spektren semiquantitativ ausgewertet, indem die dem Ettringit und den AFm-Phasen zugeordneten Peakflächen in der Auswertesoftware rechnerisch ermittelt wurden. Dazu wurden die den jeweiligen Phasen zugeordneten Peakflächen

integriert und auf 100 % Aluminium normiert. In a) wurden für die Berechnung neben den Hauptbanden auch die Seitenbanden von Ettringit berücksichtigt, während in b) nur die Hauptbanden für die Auswertung zugrunde gelegt wurden, siehe auch Anhang A-III. Ettringit bildet im Vergleich zu den AFm-Phasen deutliche Seitenbanden aus. Werden diese bei der Quantifizierung eingebunden, dann ergeben sich höhere Ettringitgehalte.

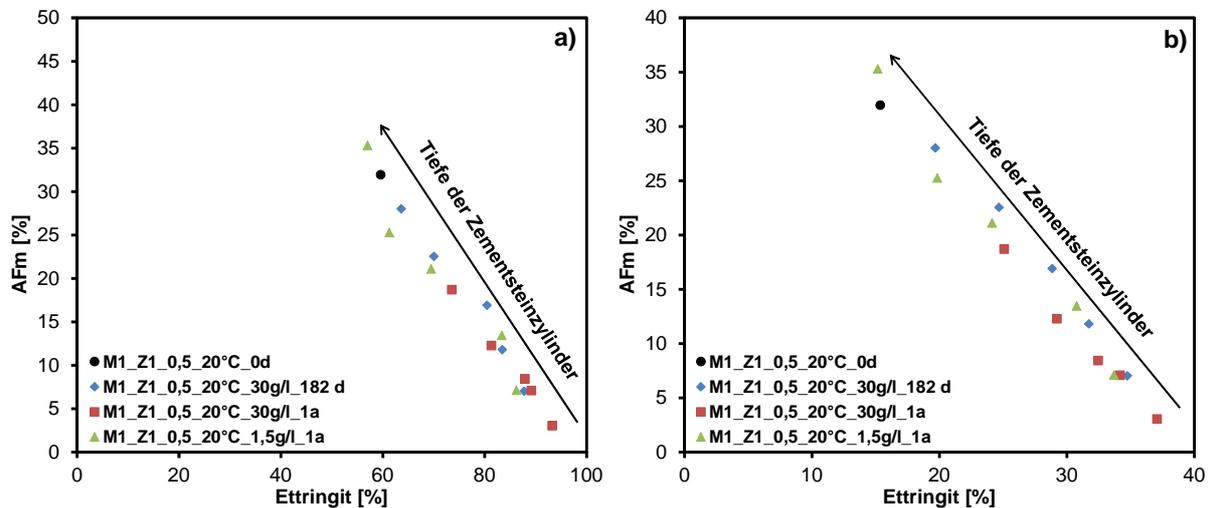


Abbildung 5-4: Korrelation zwischen der Menge von AFm und von Ettringit in % (Aluminium) in Abhängigkeit von der Tiefenlage in den Zementsteinzylindern berechnet aus den ^{27}Al -NMR-Spektren. In a) wurden neben den Hauptbanden auch die Seitenbanden von Ettringit berücksichtigt, in b) wurden nur die Hauptbanden berücksichtigt

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse und ^{27}Al -NMR-Spektroskopie zeigen, dass die Kinetik der Ettringitbildung von der Eindringgeschwindigkeit der Sulfationen in die Probekörper und der Lösungsrate von AFm gesteuert wird, weil ein direkter Zusammenhang zwischen der Lösung von AFm und der Bildung von Ettringit besteht, und mit steigender Sulfatkonzentration die Bildung von Ettringit schneller abläuft und in größeren Tiefen auftritt. Zu gleichen Schlussfolgerung kommen z.B. auch [Odler und Colán-Subauste, 1999], die die Bildungsrate von Ettringit in Modellsystemen untersuchten. Mit steigender Sulfatkonzentration nehmen die Eindringgeschwindigkeit der Sulfationen und damit die Bildungstiefen von Ettringit und Gips zu, weil der effektive Diffusionskoeffizient mit der Sulfatkonzentration der Lagerungslösung zunimmt. Die Eindringgeschwindigkeit der Sulfationen bestimmt die für die Bildung von Ettringit notwendige Übersättigung der Porenlösung. In Abbildung 5-3 d) ist an der Oberfläche (1 mm) AFm fast vollständig verbraucht. In weiterer Folge bildete sich mit zunehmender Lagerungsdauer auch kein weiterer Ettringit mehr. Mit zunehmender Lagerungsdauer kommt es an der Oberfläche zu einer Abnahme von Ettringit (Abbildung 5-2 d, 560 d), was durch die zunehmende Auslaugung erklärt wird. Ergebnisse zur Untersuchung der Lagerungslösungen folgen in Kapitel 5.2.6.

Aluminium, das Silizium in C-S-H-Phasen substituiert, kann indirekt mit ^{29}Si -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Durch die Substitution von Si durch Al auf Brückentet-

raeder-Positionen kommt es zu einer Verschiebung der benachbarten Si-Signale von ca. 85 ppm zu ca. 81 ppm [Skibsted et al., 1995]. Dieses zusätzliche Signal wird als $Q^2(1Al)$ bezeichnet. Durch die Auswertung der Spektren durch Fitten der Messkurven kann nach Gleichung 5 [Andersen et al., 2004; Richardson und Groves, 1997] das Al/Si-Verhältnis der C-A-S-H-Phasen berechnet werden. Aluminium kann in C-S-H-Phasen auch andere Si-Positionen substituieren, was in diesen Untersuchungen aber nicht nachgewiesen werden konnte.

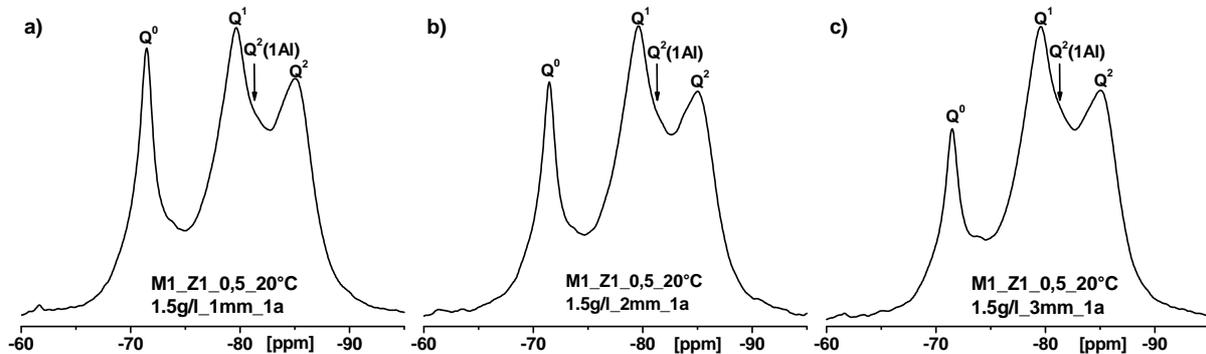


Abbildung 5-5: ^{29}Si -NMR-Spektroskopie von Mischung M1_Z1_0,5_20°C nach einem Jahr Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 1,5 g/l für Tiefenlagen von 1-3 mm.

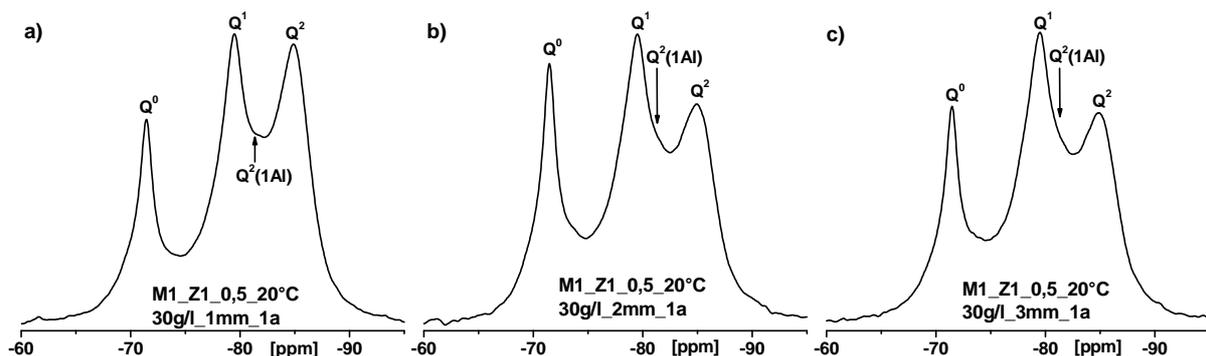


Abbildung 5-6: ^{29}Si -NMR-Spektroskopie von Mischung M1_Z1_0,5_20°C nach einem Jahr Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 30 g/l für Tiefenlagen von 1-3 mm.

$$Al / Si = \frac{\frac{1}{2}Q^2(1Al)}{Q^1 + Q^2(1Al) + Q^2}$$

Gleichung 5

Es gibt keinen Zusammenhang zwischen dem Al/Si Verhältnis der C-A-S-H-Phasen und der Tiefenlage in den Zementsteinzylindern bzw. der damit verbundenen Bildung von Ettringit bei Mischung M1_Z1_0,5_20°C, Abbildung 5-5 - Abbildung 5-7. Die Menge an Ettringit nimmt zur Oberfläche der Zylinder hin zu, das Al/Si Verhältnis der C-A-S-H-Phasen ist über die Tiefenlage der Zementsteinzylinder aber nahezu, innerhalb der Messfehler, unverändert. Es gibt auch keinen Zusammenhang zwischen dem Al/Si-Verhältnis der C-A-S-H-Phasen und der Lagerungsdauer. Das Al/Si-Verhältnis der C-A-S-H-Phasen bleibt sowohl in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer als auch in Abhängigkeit von der Tiefenlage in den Zementsteinzylindern und damit der Menge an gebildeten Ettringit innerhalb der Messgenauigkeit

unverändert. Im Fall von Mischung M1_Z1_0,5_20°C wird daher kein zusätzliches Aluminium aus den C-A-S-H-Phasen für eine Ettringitbildung zur Verfügung gestellt. Das für die Bildung von Ettringit benötigte Aluminium wird in diesen Untersuchungen ausschließlich aus AFm-Phasen bezogen. Das Auftreten anderer Aluminathydrate, die zu einer Ettringitbildung beitragen könnten, kann aus den ^{27}Al -NMR-Messungen und Röntgenbeugungsanalysen ausgeschlossen werden, Abbildung 5-1.

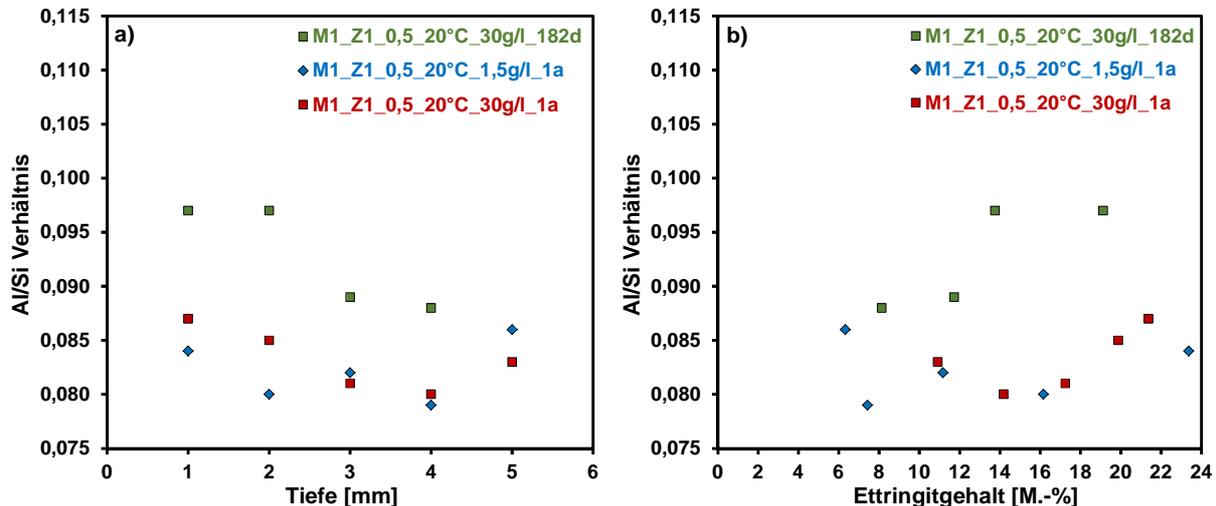


Abbildung 5-7: Al/Si Verhältnis der C-A-S-H-Phasen für Mischung M1_Z1_0,5_20°C a) über die Tiefenlage in den Zementsteinzylindern und b) in Abhängigkeit vom Ettringitgehalt aus der Röntgenbeugung.

Die mittlere Kettenlänge der C-(A)-S-H-Phasen mit und ohne Aluminium (mit Aluminium bedeutet, dass Aluminium, das Silizium auf Tetraeder-Positionen in den C-S-H-Phasen substituiert, bei der Berechnung der mittleren Kettenlänge berücksichtigt wird; bei der Berechnung ohne Aluminium, wird dieses Aluminium nicht berücksichtigt) wurde nach Gleichung 6 (mit Aluminium) und Gleichung 7 (ohne Aluminium) ermittelt [Andersen et al., 2004].

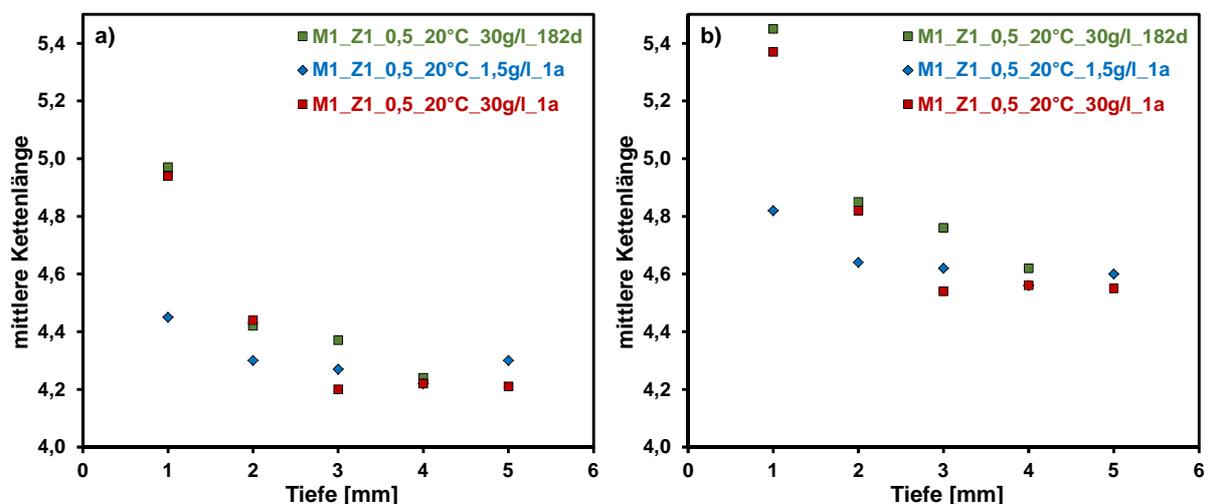


Abbildung 5-8: Mittlere Kettenlänge der C-(A)-S-H-Phasen a) ohne Al und b) mit Al über die Tiefenlage in den Zementsteinzylindern für Mischung M1_Z1_0,5_20°C

Tabelle 5-1: Ergebnisse der Auswertung der ^{29}Si -NMR-Spektren und die daraus berechneten Al/Si Verhältnisse und die mittleren Kettenlängen der C-(A)-S-H-Phasen in Abhängigkeit der Lagerungsdauer, der Sulfatkonzentration und der Tiefe der Zementsteinzylinder für Mischung M1_Z1_0,5_20°C.

Lagerungsdauer	Konzentration	Tiefe	Q ⁰	Q ¹	Q ²	Q ² (1Al)	Q ⁴	Al/Si	CL	CL(Al)
[d]	[g/l]	[mm]	^{a)} [%]	^{a)} [%]	^{a)} [%]	^{a)} [%]	^{a)} [%]	[-]	ohne Al	mit Al
182 d	30 g/l SO ₄ ²⁻	1	27,0	29,4	14,2	29,4	-	0,097	4,97	5,45
		2	29,8	31,8	13,7	24,8	-	0,097	4,42	4,85
		3	26,2	33,7	13,2	26,9	-	0,089	4,37	4,76
		4	21,9	36,9	13,8	27,6	-	0,088	4,24	4,62
365 d	1,5 g/l SO ₄ ²⁻	1	25,5	33,5	12,6	28,5	-	0,084	4,45	4,82
		2	23,4	35,7	12,2	28,7	-	0,080	4,30	4,64
		3	19,7	37,6	13,1	29,6	-	0,082	4,27	4,62
		4	17,3	39,2	13,2	30,4	-	0,079	4,22	4,56
		5	14,9	39,7	14,7	30,6	-	0,086	4,30	4,60
	30 g/l SO ₄ ²⁻	1	20,9	32,0	13,7	33,3	-	0,087	4,94	5,37
		2	25,7	33,5	12,7	28,2	-	0,085	4,44	4,82
		3	22,9	36,7	12,4	28,0	-	0,081	4,20	4,54
		4	19,8	38,0	12,8	29,4	-	0,080	4,22	4,56
		5	17,3	39,3	13,7	29,8	-	0,083	4,21	4,55

CL...mittlere Kettenlänge der C-(A)-S-H-Phasen, ^{a)}% Silizium aus der Auswertung der ^{29}Si -NMR-Spektren

Die mittlere Kettenlänge der C-(A)-S-H-Phasen nimmt zur Oberfläche hin zu und steigt mit zunehmender Sulfatkonzentration infolge Sulfatangriffs, Abbildung 5-8. Nach [Chen et al., 2004; Cong und Kirkpatrick, 1996; Klur et al., 1998] gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen dem Ca/Si-Verhältnis der C-(A)-S-H-Phasen und der mittleren Kettenlänge der C-(A)-S-H-Phasen. Demnach nimmt mit steigender Kettenlänge das Ca/Si-Verhältnis ab. Bei der Bildung von Ettringit wird Calcium primär aus AFm-Phasen und Portlandit bezogen. Vor allem aber bei hohen Sulfatkonzentrationen wird durch die deutliche Bildung von Gips sehr viel Calcium benötigt. Wenn AFm-Phasen und Portlandit verbraucht sind, wird Calcium aus den C-(A)-S-H-Phasen ausgelaugt und für eine Ettringit- und Gipsbildung zur Verfügung gestellt, wodurch die längeren Ketten an der Oberfläche der Zementsteinzylinder erklärt werden. Die Zunahme der mittleren Kettenlänge ist in den Bereichen einer Gipsbildung daher besonders deutlich. Eine Ettringitbildung findet bei diesen Proben auch deutlich tiefer statt, ein Einfluss auf die mittlere Kettenlänge der C-(A)-S-H-Phasen ist aber in Bereichen ohne eine Gipsbildung nicht zu erkennen. Es kommt also vor allem bei einer hohen Sulfatkonzentration zu einem deutlichen Angriff auf die C-(A)-S-H-Phasen, der bei einer Sulfatkonzentration von 1,5 g/l, ohne der Bildung von Gips, nur in geringem Maße stattfindet. Die Auslaugung von Calcium an der Oberfläche in die Lagerungslösung führt zusätzlich zu einer Verringerung des Ca/Si-Verhältnisses der C-(A)-S-H-Phasen. Eine Abnahme des Ca/Si-Verhältnisses durch Sulfatangriff auf Beton wurde bereits von anderen Forschern berichtet [Chabreli, 2010; Gollop und Taylor, 1992; Gollop und Taylor, 1994; Gollop und Taylor, 1995]. Eine Angabe

zu den Ca/Si-Verhältnissen der C-(A)-S-H-Phasen ist aus den Ergebnissen der ^{29}Si -NMR-Messungen nicht möglich. Die Ergebnisse aus den ^{29}Si -NMR-Messungen sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Weitere ^{29}Si -NMR-Spektren befinden sich im Anhang A-III.

$$\overline{CL}(Al) = \frac{Q^1 + Q^2 + \frac{3}{2}Q^2(Al)}{\frac{1}{2}Q^1} \quad \text{Gleichung 6}$$

$$\overline{CL} = \frac{Q^1 + Q^2 + Q^2(Al)}{\frac{1}{2}(Q^1 + Q^2(Al))} \quad \text{Gleichung 7}$$

Mikroskopische Untersuchungen am Durchlichtmikroskop und am Rasterelektronenmikroskop zeigen, dass Gips ausschließlich in oberflächennahen Bereichen in großen Rissen und Luftporen auftritt, Abbildung 5-9. Die Bildung von kleinen Gipskristallen, fein verteilt in der Bindemittelmatrix, konnte bei keiner Probe festgestellt werden. Die mikrostrukturelle Schädigung ist bei einer hohen Sulfatkonzentration von 30 g/l deutlich ausgeprägter und tritt in größeren Tiefen auf als bei einer praxisnahen, niedrigen Sulfatkonzentration von 1,5 g/l.

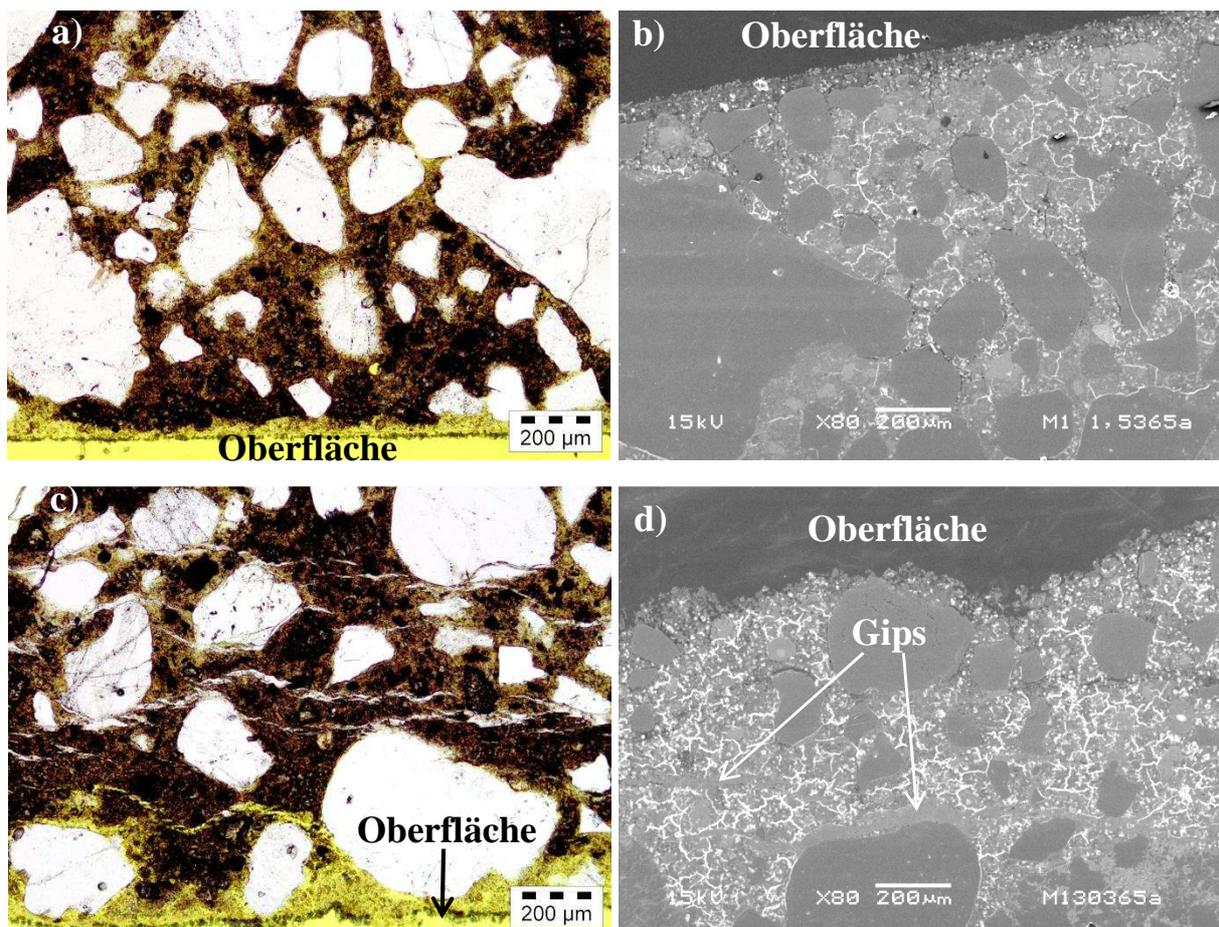


Abbildung 5-9: Abbildung eines Dünnschliffes von Probe M1_Z1_0,5_20°C nach einem Jahr Lagerungsdauer in einer Sulfatkonzentration von a+b) 1,5 g/l und c+d) 30 g/l im a+c) Durchlichtmikroskop und b+d) im REM. Bei den weißen Rissfüllungen in c) handelt es sich um Gips. In b+d) erscheinen die Mikrorisse im REM weiß, weil es zu Aufladungen kommt. Die mit Gips gefüllten Risse sind in d) markiert.

In Abbildung 5-10 sind die Ergebnisse der Dehnungsmessungen von Flachprismen für Mischung M1_Z1_0,5_20°C in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer und der Zusammenhang zwischen der Massenänderung und der Dehnung dargestellt. Mit steigender Sulfatkonzentration nimmt die Dehnung zu, was auf die zunehmende Menge an Ettringit in tieferen Bereichen, bedingt durch ein schnelleres Eindringen der Sulfationen, zurückzuführen ist. Bei hohen Sulfatkonzentrationen kann nach [Tian und Cohen, 2000] die Dehnung durch das zusätzliche Auftreten von Gips verstärkt werden. Da Gips in tieferen Bereichen der Probekörper ausschließlich in bereits entstandenen Rissen in einer Phase schneller Dehnung auftritt, ist dieser nicht Ursache der Dehnung, sondern führt zu einer Beschleunigung der Dehnung einer bereits von Rissen gekennzeichneten Probe, wie Untersuchungen am REM zeigen, Abbildung 5-9.

In Abbildung 5-2 a) wurde gezeigt, dass bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l bereits nach 56 Tagen Lagerungsdauer Ettringitgehalte bis in eine Tiefe von über 4 mm in großen Mengen auftreten, während sich die Bildung von Gips zu diesem Zeitpunkt auf die Oberfläche (0-1 mm) der Zementsteinzylinder beschränkt. Es zeigt sich auch, dass bei einer niedrigen Sulfatkonzentration von 1,5 g/l ausschließlich Mikrorisse mit Rissbreiten von maximal 1-5 µm auftreten, während bei einer hohen Sulfatkonzentration von 30 g/l große Risse mit Breiten von > 50 µm auftreten, die mit Gips gefüllt sind, Abbildung 5-9. Die Ausfällung von Gips in großen Rissen beschleunigt daher die Dehnung, indem die Kristallisation von Gips in den Rissen diese weiter ausdehnt. Zu vergleichbaren Ergebnissen kommt z.B. auch [Därr, 1977] in seiner Dissertation, wonach die Bildung von Ettringit die Ursache der Rissbildung ist, Gips die Risse später aber weiter ausweitet.

Die Dehnung der Flachprismen verläuft nicht linear, sondern lässt sich, wie bereits von [Clifton et al., 1999] beschrieben, in unterschiedliche Phasen einteilen. In Phase 1 treten nur geringe Dehnungen auf, bis ein Zeitpunkt erreicht wird, an dem die Dehnung stark zunimmt, Phase 2. Die Dehnung der Flachprismen in einer Sulfatkonzentration von 30 g/l steigt ab ca. 40-50 Tagen deutlich an (Übergang Phase 1 zu Phase 2). Zu diesem Zeitpunkt setzt auch eine makroskopische Rissbildung ein. Die für die Dehnung und Rissbildung verantwortlichen Prozesse müssen daher bis zu diesem Zeitpunkt ablaufen. Die anschließende ausgeprägte Dehnung ist ein Resultat des bereits von Rissen geschwächten Gefüges, wo einer weiteren Phasenbildung und der damit verbundenen Dehnung kein Widerstand mehr entgegengebracht wird. Die ursächliche Schädigung findet im Fall von Flachprismen also bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l in den ersten 40-50 Tagen statt und wird durch die Bildung von Ettringit aus AFm erklärt. Ein wesentlicher Beitrag von Gips zur Dehnung ist, wie bereits erwähnt, in dieser Phase unwahrscheinlich, weil sich dessen Bildung auf die Oberfläche der Probekörper beschränkt. Der Angriff auf die C-A-S-H-Phasen führt zusätzlich zu einer Schwächung des Gefüges, was die Dehnung später weiter verstärken kann. Nach der Kristallisationsdruck-Theorie führt eine höhere Sulfatkonzentration zu einer größeren Übersättigung, was zu größeren Kristallisationsdrücken führt. Die bei hohen Sulfatkonzentrationen größeren und schnelle-

ren Dehnungen können daher auch durch die vermutlich größeren Kristallisationsdrücke von Ettringit erklärt werden. Untersuchungen zur Entstehung der Dehnung folgen in Kapitel 5.4.

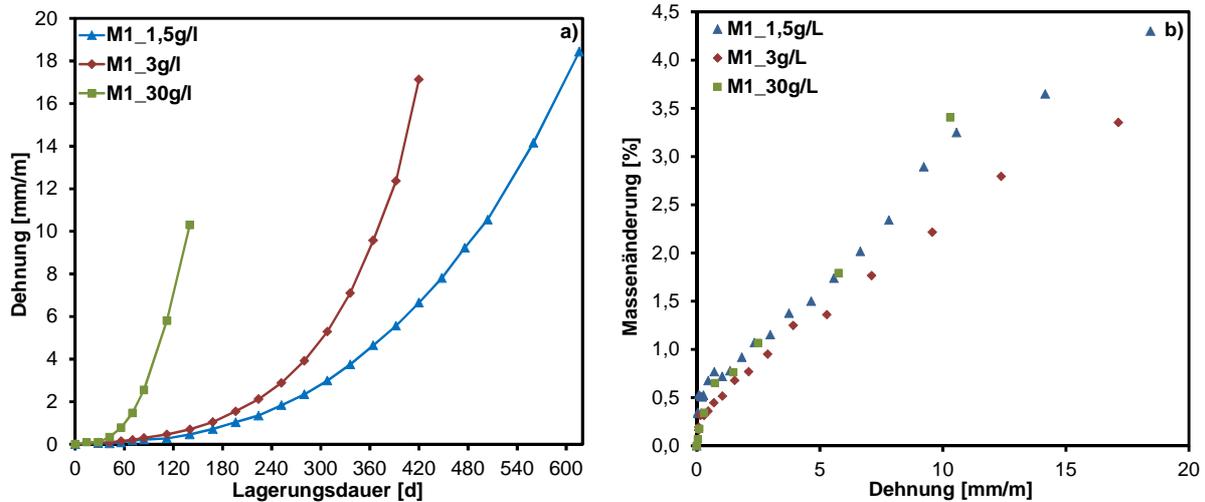


Abbildung 5-10: a) Dehnung in Abhängigkeit der Lagerungsdauer und b) Korrelation zwischen Massen-
zunahme und Dehnung für Mischung M1_Z1_0,5_20°C; Werte siehe Anhang A-VI. Korrelationen der
Massenänderung mit der Dehnung von allen Mischungen befinden sich im Anhang A-IV

Trägt man die Massenänderung gegen die Dehnung auf, so zeigt sich, dass mit steigender Dehnung die Masse zunimmt, Abbildung 5-10 b). Die Masse der Flachprismen nimmt am Anfang stetig zu, während die Dehnung nicht bzw. nur minimal steigt. In dieser Phase dringen die Sulfationen aus der Lösung in die Probekörper ein und es bildet sich Ettringit und bei höheren Sulfatkonzentrationen Gips, ohne dabei zu einer Dehnung zu führen. Erst ab einer gewissen Zunahme der Masse bzw. einer bestimmten Menge an durch die Sulfationen gebildetem Ettringit und Gips steigt die Dehnung deutlich an. Wenn große Poren gefüllt sind, führt die Bildung von weiterem Ettringit nach der Kristallisationsdruck-Theorie in kleinen Poren zu Kristallisationsdrücken und damit zu einer Dehnung. Mit steigender Sulfatkonzentration ist generell eine größere Massenzunahme zu beobachten, die auf die verstärkte Sulfatbindung zurückzuführen ist, Abbildung 5-35.

Die Berechnung des dynamischen E-Moduls aus der an Flachprismen gemessenen Schalllaufzeit zeigt, dass der dynamische E-Modul bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l bis zu 28 Tagen zunimmt und anschließend abnimmt. Untersuchungen am REM zeigen, dass bereits ab 28 Tagen Lagerungsdauer in einer Lösung mit einer Sulfatkonzentration von 30 g/l eine Mikrorissbildung auftritt, die nach 56 Tagen Lagerungsdauer bereits eine Tiefe von über 1 mm Tiefe erreicht, was den Abfall des dynamischen E-Moduls erklärt, Abbildung 5-11. Der Bereich der schnellen Dehnung (Phase 2) ist mit einer schnellen Abnahme des dynamischen E-Moduls verbunden. Bei niedrigeren Sulfatkonzentrationen setzen die Dehnung und der Abfall des dynamischen E-Moduls später ein, weil die Schädigung durch die Bildung von Ettringit und die damit verbundene Mikrorissbildung deutlich langsamer sind.

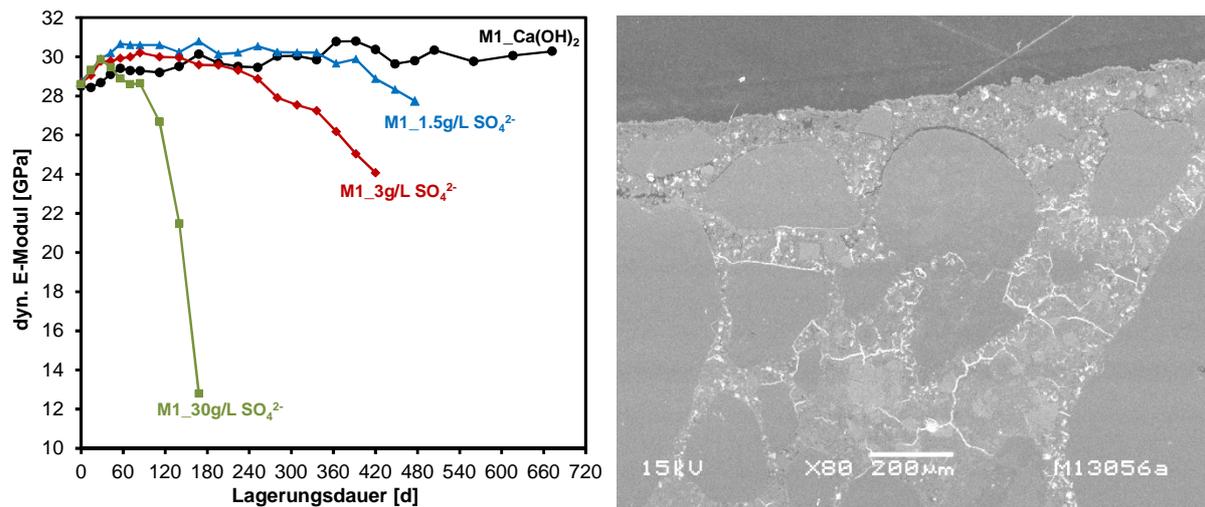


Abbildung 5-11: a) Der aus der Schalllaufzeit berechnete dynamische E-Modul und b) Aufnahme im REM nach 56 Tagen Lagerungsdauer in einer Sulfatkonzentration von 30 g/l für Mischung M1_Z1_0,5_20°C; Werte siehe Anhang A-VI.

5.2.1 Einfluss des C₃A-Gehaltes des Zements

Aus zahlreichen Veröffentlichungen ist bekannt, dass mit steigendem C₃A-Gehalt des Zements bei einem Sulfatangriff mehr Ettringit gebildet wird. Der Einfluss des C₃A-Gehaltes wird in dieser Arbeit vor allem untersucht, weil es keine Korrelation zwischen der Menge an Ettringit und der Dehnung gibt, was vermuten lässt, dass auch andere Mechanismen an der Dehnung beteiligt sein müssen.

Bei der Untersuchung von Portlandzementen mit unterschiedlichen C₃A-Gehalten (M1: 11,7 M.-%; M8: 7,6 M.-%; M7: 1,2 M.-%) zeigt sich, dass mit zunehmendem C₃A-Gehalt des Zementes mehr Ettringit gebildet wird. Gips und Portlandit zeigen ein ähnliches Verhalten bei allen drei Mischungen. Der Portlanditgehalt bei Mischung M7_Z3_0,5_20°C ist etwas höher als bei den andern beiden Mischungen, was auf das deutlich größere C₃S/C₂S-Verhältnis des Zements zurückzuführen ist. Die Bildungstiefen von Ettringit und Gips nach einem Jahr Lagerungsdauer sind bei allen drei Mischungen vergleichbar und hängen im Wesentlichen von der Eindringgeschwindigkeit der Sulfationen ab. Von den Mischungen M7 und M8 wurden keine Diffusionskoeffizienten nach 28 Tagen Hydratation bestimmt. Da es sich bei allen drei Mischungen um Portlandzemente mit einem gleichen w/z-Wert handelt ist davon auszugehen, dass bei den Mischungen vergleichbare Transporteigenschaften vorliegen.

Bei der Verwendung des Zementes mit einem hohen Sulfatwiderstand fällt auf, dass der Ettringitgehalt mit bis zu 14,5 M.-% nach einem Jahr Lagerungsdauer sehr hoch ist. Nach 28 Tagen Hydratation wurde mit XRD-Rietveld ein Ettringitgehalt von 5,1 M.-% bestimmt. Aus den ²⁷Al-NMR-Messungen in Abbildung 5-1 konnten keine aluminiumhaltigen Reaktionspartner nachgewiesen werden, die mit eindringenden Sulfationen zu einer weiteren Ettringitbildung führen können. Einzig das mit Röntgenbeugung nachgewiesene C₄AF in Abbildung 5-1 kommt als möglicher Reaktionspartner für eine Ettringitbildung in Frage, weil aus einem

C_3A -Gehalt von 1,2 M.-% des Zements theoretisch nur maximal 5,6 M.-% Ettringit gebildet werden können. Bei der Verfeinerung der Gitterparameter mit der Rietveld-Methode (Abbildung 5-12 d) zeigt sich, dass sich die Gitterparameter von Ettringit von Mischung M7_Z3_0,5_20°C deutlich von den Gitterparametern der anderen beiden Zemente unterscheiden sowie von der für die Startwerte verwendeten Struktur von [Goetz-Neunhoeffer et al., 2006]. Für die Untersuchung der Gitterparameter wurde jeweils nur die Oberflächenschicht der Zementsteinzylinder verwendet (0-1mm), weil hier die größten Ettringitgehalte auftreten.

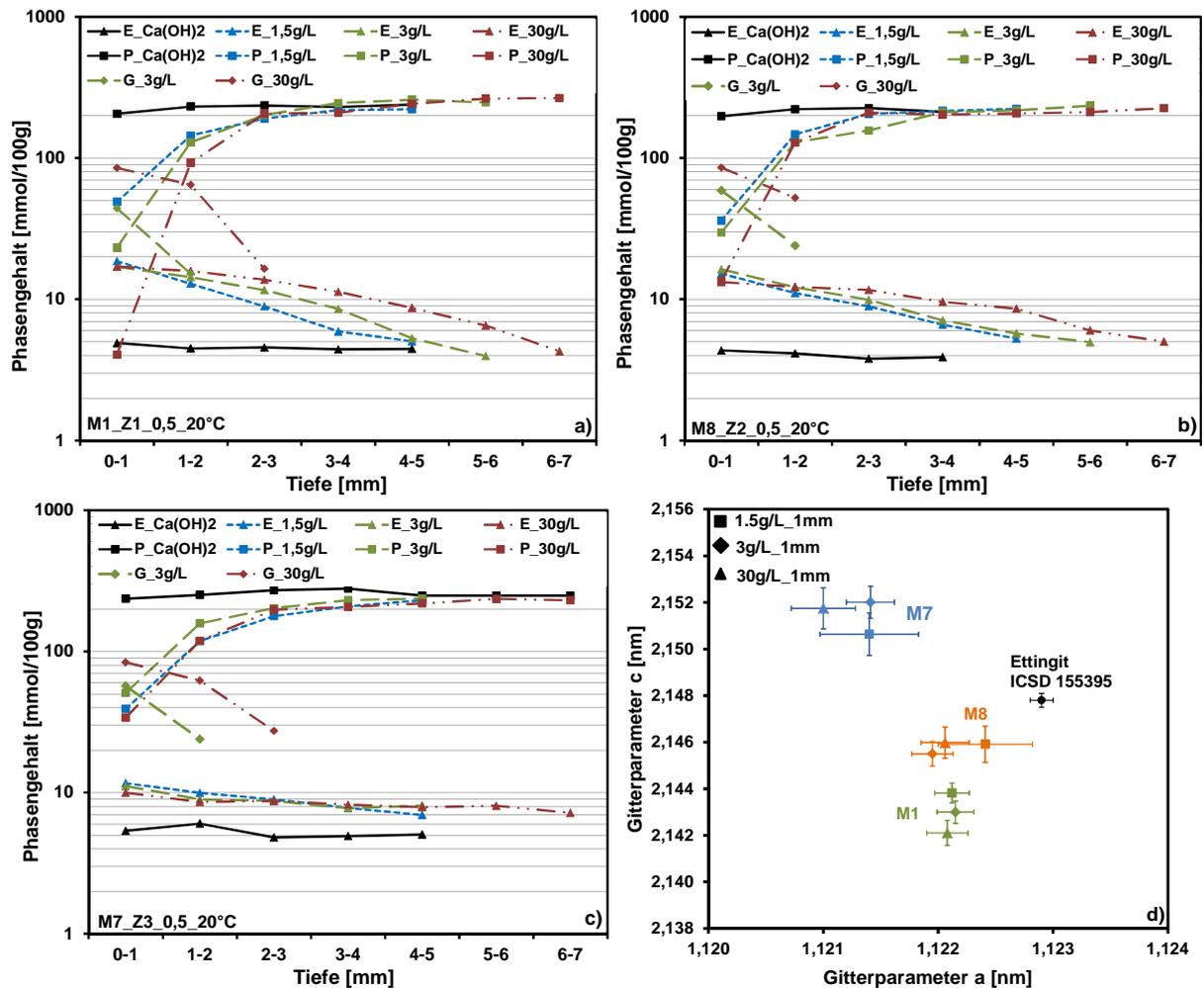


Abbildung 5-12: Einfluss des C_3A -Gehaltes auf Ettringit (E), Gips (G) und Portlandit (P) in Abhängigkeit der Sulfatkonzentration der Lösung und der Tiefe der Zementzylinder für a) Mischung M1_Z1_0,5_20°C, b) Mischung M8_Z2_0,5_20°C, c) Mischung M7_Z3_0,5_20°C und d) Einfluss der Zementart auf die Gitterparameter von Ettringit nach einem Jahr Lagerung.

Im Vergleich zu den Gitterparametern der Struktur von Götze-Neunhoeffer et al. kommt es bei der Verwendung des HS-Zements zu einer Verringerung des a-Gitterparameters und einer Vergrößerung des c-Gitterparameters. Nach [Möschner et al., 2008; Möschner et al., 2009] wird diese Verschiebung der Gitterparameter durch die Bildung von eisenhaltigem Ettringit erklärt. Möschner et al. führen die Änderung der Gitterparameter durch den Einbau von Eisen nicht auf die unterschiedlichen Ionenradien, sondern auf eine Deformation der Ettringitstruk-

tur zurück. Durch die hohen C_4AF -Gehalte des Zements kommt es zur Bildung eines eisenhaltigen Ettringites. Im Vergleich zu den Zementen Z1 und Z2 wird die Kinetik der Ettringitbildung nicht von der Sulfatkonzentration gesteuert, sondern von der Hydratation von C_4AF , weil sich die Ettringitgehalte bei den unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen nicht, wie bei den anderen Mischungen, voneinander unterscheiden. Die Ergebnisse zeigen, dass es auch bei der Verwendung eines HS-Zementes zu einer deutlichen Bildung von Ettringit kommen kann, dessen Wachstum aber vergleichsweise langsam ist.

Mit steigendem C_3A -Gehalt des Zements nimmt die Dehnung von Flachprismen bei niedrigen Sulfatkonzentrationen von 1,5 und 3 g/l zu, Abbildung 5-13. Bei der Verwendung eines Portlandzementes mit einem hohen Sulfatwiderstand treten auch nach zwei Jahren Lagerungsdauer bei Sulfatkonzentrationen von 1,5 und 3 g/l nur geringe Dehnungen von 0,54 und 0,66 mm/m auf, obwohl es auch hier zu einer deutlichen Bildung von Ettringit kommt, Abbildung 5-12. Nach [Odler und Glasser, 1988; Smolczyk, 1961] ist eisenhaltiger Ettringit auf Grund seines langsamen Wachstums nicht oder nur wenig expansiv. Odler und Glasser führen die geringere Dehnung zudem auf Unterschiede in der Morphologie zwischen aluminiumhaltigen und eisenhaltigen Ettringit zurück. Bei einer hohen Sulfatkonzentration von 30 g/l zeigt auch der HS-Zement eine deutliche Dehnung, die bis zu 240 Tagen der Dehnung von Mischung M8_Z2_0,5_20°C mit einem deutlich höheren C_3A -Gehalt gleicht und erst danach abweicht.

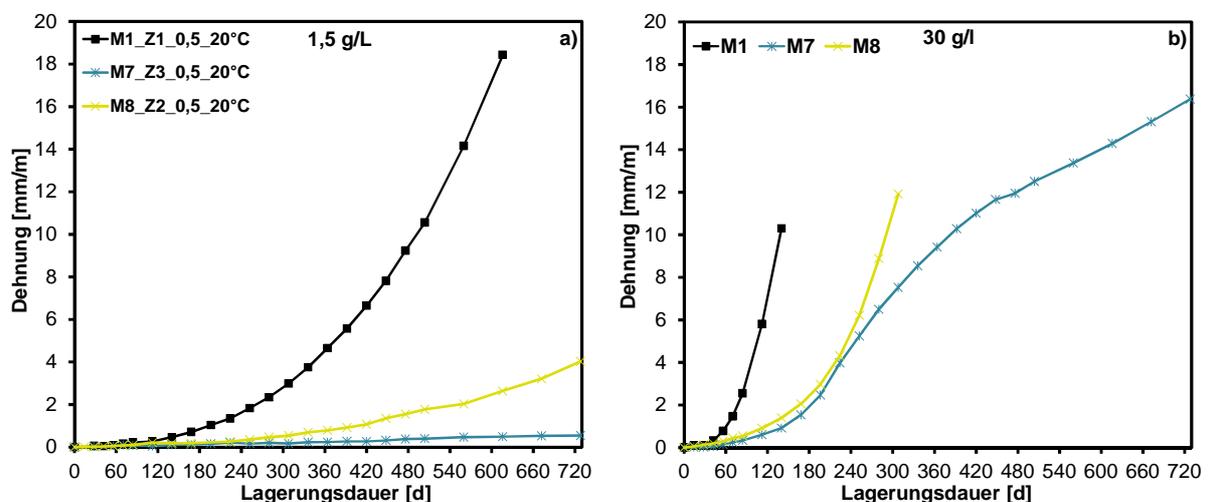


Abbildung 5-13: Dehnung von Flachprismen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer und dem C_3A -Gehalt von Portlandzement bei einem w/z-Wert von 0,5 bei einer Sulfatkonzentration von a) 1,5 und b) 30 g/l; Werte siehe Anhang A-VI. Ergebnisse zu 3 g/l befindet sich im Anhang A-IV

Diese Dehnung kann nicht auf die Menge von Ettringit alleine zurückgeführt werden, weil die mit Röntgenbeugung ermittelten Ettringitgehalte bei allen Sulfatkonzentrationen in etwa gleich sind. Eine mögliche Erklärung kann in der größeren Übersättigung liegen, was, nach der Kristallisationsdruck-Theorie, die Bildung von Ettringit in kleineren, dehnungsrelevanten Poren (< 100 nm) begünstigt. Nach der Kristallisationsdruck-Theorie ist nicht die Menge an Ettringit für eine Dehnung ausschlaggebend, sondern vor allem auch der Ort, an dem die Kris-

talle kristallisieren, was von der Übersättigung der Porenlösung und damit auch von der Sulfatkonzentration abhängig ist. Diese Ettringitkristalle sind auf Grund ihrer geringen Größe mit Röntgendiffraktometrie allerdings nicht quantitativ nachweisbar. Der Zement Z3 weist zudem ein deutlich höheres C_3S/C_2S -Verhältnis auf (6,34) als Zement Z2 (3,47), was nach [Monteiro und Kurtis, 2008; Shanahan und Zayed, 2007] das Risiko einer Dehnung durch eine zusätzliche Gipsbildung deutlich erhöht, Abbildung 5-12. Gonzalez und Irassar stellten in Untersuchungen mit C_3A -freien Zementen fest, dass mit steigendem C_3S/C_2S -Verhältnis des Zements mehr Gips entsteht, dessen Bildung zu einer Dehnung führt [González und Irassar, 1997]. Die bei hohen Sulfatkonzentrationen große Dehnung kann daher auch durch die Bildung von Gips erklärt werden, was die Dehnung in einem späteren Stadium verstärken kann. Zusätzlich hat die hohe Sulfatkonzentration einen Einfluss auf die C-S-H-Phasen, weil Ca ausgelaugt wird, was zu einer Gefügeschwächung führen kann und der Dehnung damit ein geringerer Widerstand entgegengebracht wird.

Ein Vergleich der Massenänderung mit der Dehnung zeigt, dass es bei niedrigen Sulfatkonzentrationen von 1,5 und 3 g/l bei Mischung M7_Z3_0,5_20°C zu einer Abnahme der Masse bzw. nur zu einer geringfügigen Massenzunahme kommt, weil der Massenverlust durch die Auslaugung stärker ist als die Massenzunahme durch die Sulfatbindung, Abbildung 5-14 und Abbildung 5-15. Bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l kommt es, wie bei den andern Mischungen beobachtet, zu einer Zunahme der Masse mit der Lagerungsdauer. Bei allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Mischungen kam es bei niedrigen Sulfatkonzentrationen zu einer Zunahme der Masse durch die Sulfatbindung. Inwieweit sich eine starke Auslaugung auf die Dehnung auswirkt, kann in diesen Untersuchungen nicht geklärt werden. Es ist aber denkbar, dass durch die stärkere Auslaugung Platz für die Kristallisation von Ettringit geschaffen wird, wodurch dieser keinen bzw. nur einen geringen Kristallisationsdruck ausbilden kann.

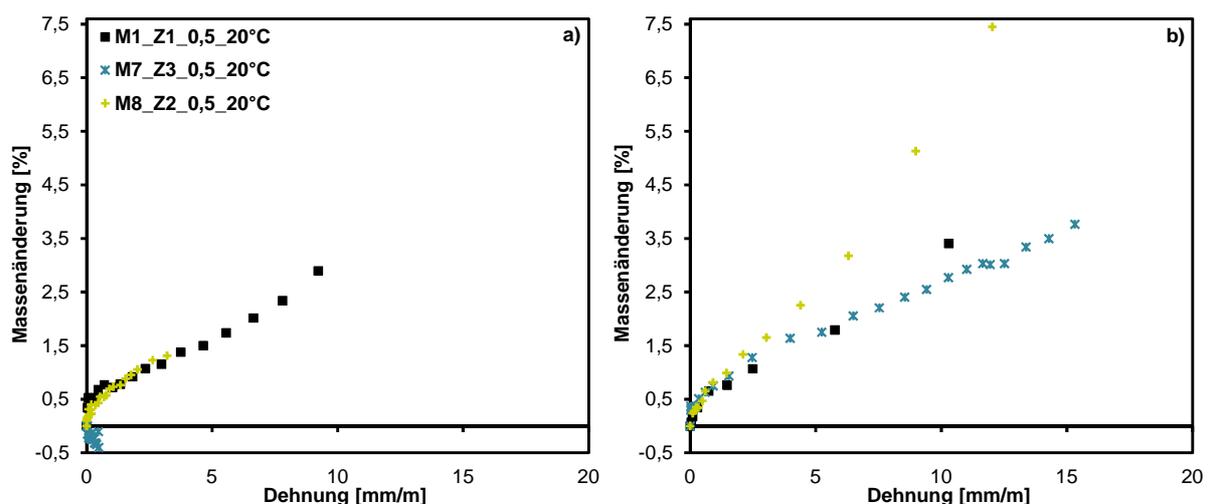


Abbildung 5-14: Korrelation zwischen Massenänderung und Dehnung in Abhängigkeit vom C_3A -Gehalt für eine Sulfatkonzentration von a) 1,5 und b) 30 g/l. Ergebnisse zu 3g/l befindet sich im Anhang A-IV

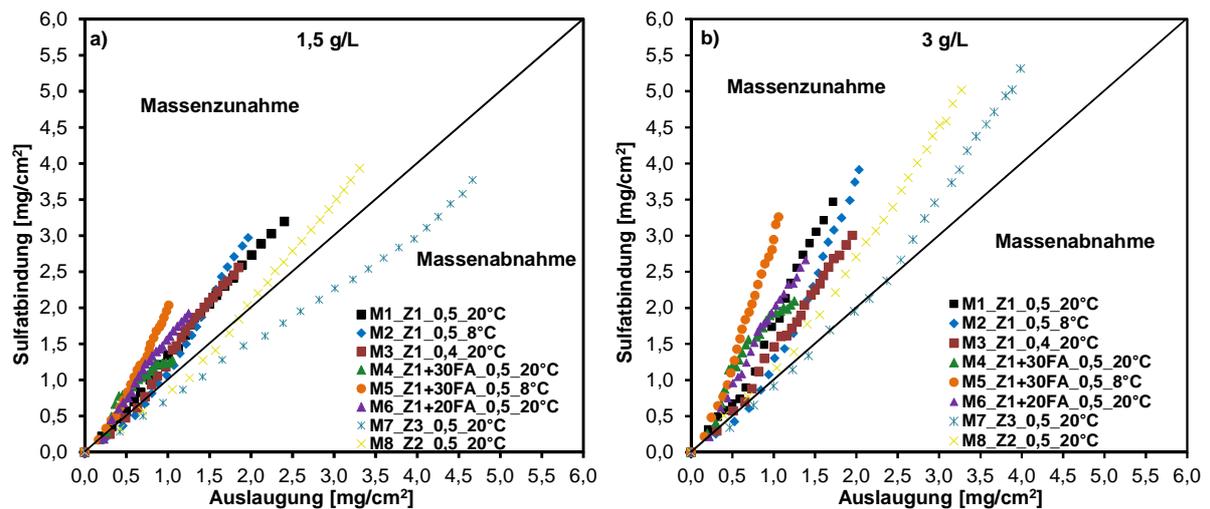
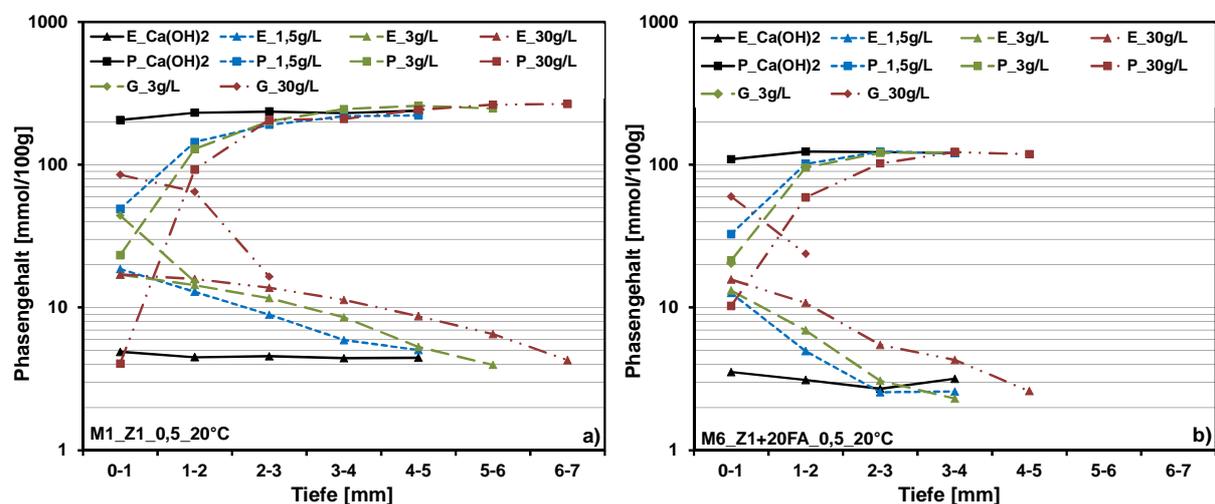


Abbildung 5-15: Korrelation zwischen Sulfatbindung und Auslaugung für alle Mischungen für eine Sulfatkonzentration von a) 1,5 und b) 3 g/l.

5.2.2 Einfluss von Steinkohlenflugasche

Der positive Einfluss von Steinkohlenflugasche auf den Sulfatwiderstand von Beton ist aus zahlreichen Veröffentlichungen bekannt und wird allgemein auf die Erhöhung des chemischen und des physikalischen Sulfatwiderstandes zurückgeführt, siehe z.B. [Bellmann et al., 2003; Bonakdar und Mobasher, 2010; Plowman und Cabrera, 1996; Tikalsky und Carrasquillo, 1992; Torii et al., 1989]. Abbildung 5-16 zeigt den Einfluss des Flugaschegehalts auf die Mengen von Ettringit, Gips und Portlandit nach einem Jahr Lagerungsdauer über die Tiefenlage in den Zementsteinzylinder. Mit steigendem Flugaschegehalt bildet sich weniger Ettringit in tieferen Bereichen der Zylinder. Bei einem Austausch von 30 M.-% Zement durch Flugasche (Abbildung 5-16 c) findet eine Ettringitbildung bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen (1,5- und 3 g/l) nach einem Jahr Lagerungsdauer ausschließlich an der Oberfläche der Zementsteinzylinder statt (ca. 0-1 mm). Bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l bildet sich mehr Ettringit an der Oberfläche, die Bildungstiefe nimmt allerdings nur unwesentlich zu (max. 3 mm nach einem Jahr Lagerungsdauer). Diese Ergebnisse werden durch ²⁷Al-NMR-Spektroskopie-Messungen bestätigt, Abbildung 5-17.



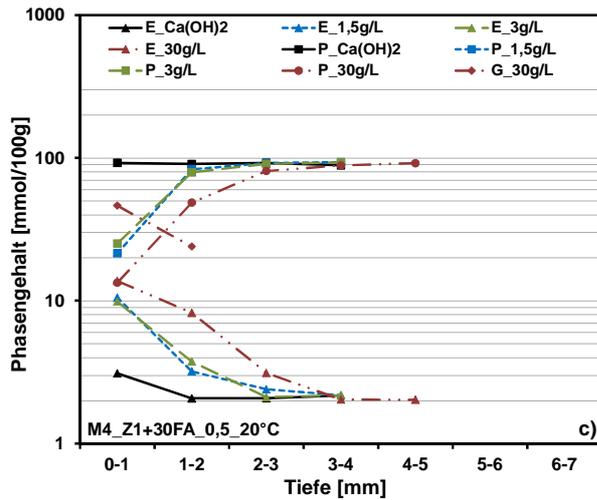
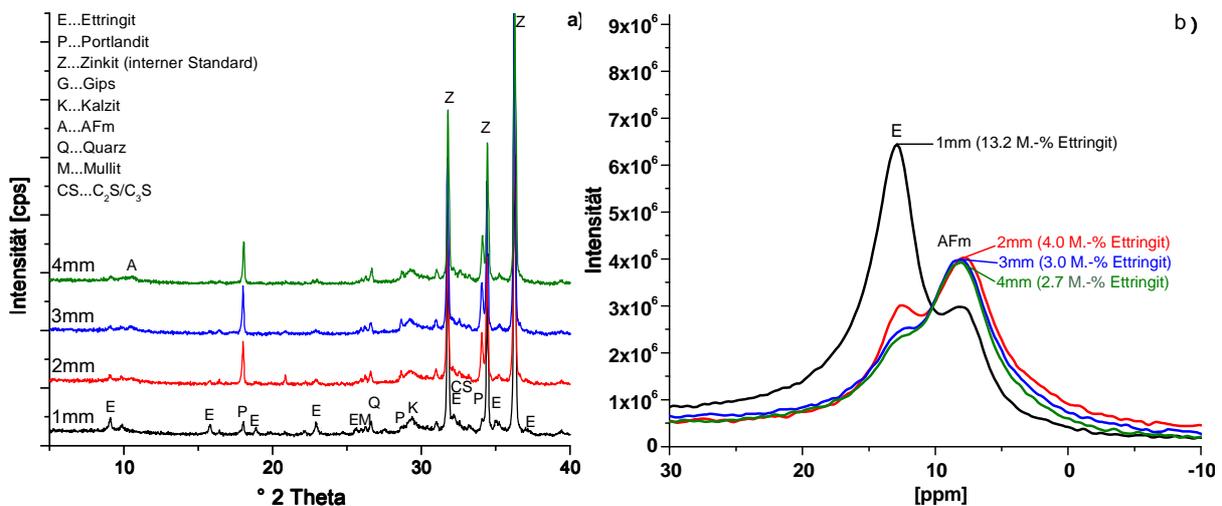


Abbildung 5-16: Einfluss von Flugasche auf Ettringit (E), Gips (G) und Portlandit (P) in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration der Lösung und der Tiefe der Zementezylinder nach einem Jahr Lagerungsdauer für a) 0 M.-%, b) 20 M.-% und c) 30 M.-% Flugasche.

Durch den Austausch von Zement durch Flugasche sinkt, wie bereits erwähnt, mit steigendem Flugaschegehalt die Menge an Portlandit, weil durch einen geringeren Zementgehalt weniger Portlandit gebildet wird und durch die puzzolanische Reaktion der Flugasche zusätzlich Portlandit verbraucht wird. Ein geringerer Portlanditgehalt wirkt sich positiv auf den chemischen Sulfatwiderstand aus, weil weniger Gips gebildet werden kann, was aber nur bei hohen Sulfatkonzentrationen von Bedeutung ist. Bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l wird mit steigendem Flugaschegehalt weniger Gips gebildet und die Bildungstiefe von Gips nimmt ab, Abbildung 5-16. Die geringeren Bildungstiefen von Ettringit und Gips mit zunehmendem Flugaschegehalt der Bindemittelmischung sind auch auf einen erhöhten physikalischen Widerstand zurückzuführen. Mit steigendem Flugaschegehalt wird ein zunehmend dichteres Porengefüge ausgebildet, was das Eindringen der Sulfationen erschwert, Abbildung 5-25.



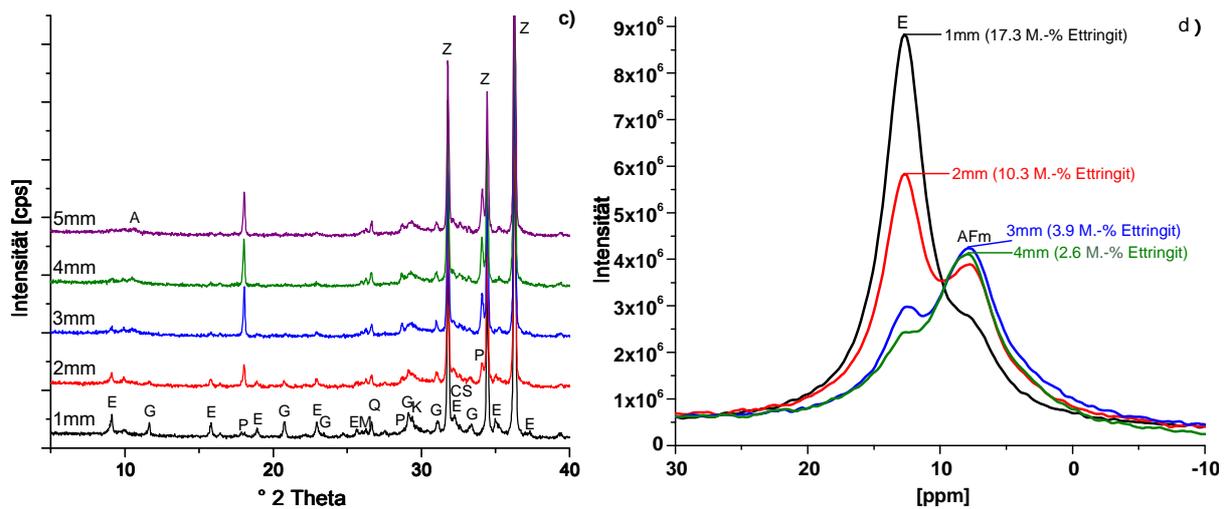


Abbildung 5-17: a)+c) Röntgen- und b)+d) ^{27}Al -NMR-Spektren von Mischung M4_Z1+30%FA_0,5_20°C über die Tiefe der Zementsteinzylinder nach einem Jahr Lagerungsdauer in a)+b) 1,5- und c)+d) 30 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$.

Der positive Einfluss von Steinkohlenflugasche auf den Sulfatwiderstand von Beton wird in der Literatur vor allem auch auf ein generell niedrigeres Potential einer Ettringitbildung durch einen niedrigeren C_3A -Gehalt im Bindemittelgemisch erklärt, obwohl durch die deutlich höheren Al_2O_3 -Gehalte der Flugasche im Vergleich zu Portlandzement der Aluminiumgehalt in der Bindemittelmischung insgesamt steigt. Aluminium wird bei der Hydratation in AFm und strukturell in C-(A)-S-H-Phasen gebunden, Abbildung 5-1. Nach [Gollop und Taylor, 1996b] kann Aluminium, das in den C-(A)-S-H-Phasen gebunden ist, für eine Ettringitbildung nicht mehr freigesetzt werden.

Um die Reaktivität von flugaschehaltigen Mischungen unabhängig von Transporteigenschaften zu untersuchen, wurden Zementsteinpulver ($< 63 \mu\text{m}$) mit Mischung M1_C1_0,5_20°C und M4_C1+30FA_0,5_20°C in 1,5- und 30 g/l Sulfatlösungen gelagert und nach unterschiedlichen Lagerungsdauern mit Röntgenbeugungsanalyse untersucht, Abbildung 5-18 und [Müllauer, 2010]. Nach 28 Tagen Hydratation wurden die Zementsteinzylinder aufgemahlen und in einer künstlichen Porenlösung (0,05 g/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 1,68 g/l NaOH und 20,25 g/l KOH) für 14 Tage weiter hydratisiert, um eine Überlagerung von Hydratationsreaktionen der frischen Bruchflächen mit den Reaktionen bei einem Sulfatangriff möglichst gering zu halten. Bei der Vorlagerung konnte eine Carbonatisierung nicht verhindert werden. AFm tritt bei Pulvermischungen daher vorwiegend als Monocarbonat auf. Der Einfluss auf die Phasen durch die Vorlagerung in der künstlichen Porenlösung ist in Tabelle 5-2 dargestellt. Der Anteil der Klinkerphasen nimmt durch die weitere Hydratationsreaktion ab. Der Gehalt an Portlandit nimmt bei Mischungen mit Flugasche durch die puzzolanische Reaktion und die Carbonatisierung ab. Da die Probenaufbereitung und die damit verbundene Carbonatisierung bei beiden Proben gleichermaßen stattfanden, ist eine Vergleichbarkeit der beiden Mischungen gewährleistet.

Tabelle 5-2: Einfluss der Vorlagerung auf die Phasenverteilung der Zementsteinpulver

Mischung	Amorph	C ₂ S	C ₃ A	C ₃ S	C ₄ AF	Calcit	Ettringit	AFm	Mullit	Portlandit	Quarz
M1_28d	45,0	12,9	1,5	7,9	1,3	3,0	6,1	5,0	n.n.	17,3	n.n.
M1_28d+14d	45,7	7,6	n.n.	3,5	0,9	10,2	7,0	7,8	n.n.	17,4	n.n.
M4_28d	52,2	11,9	1,5	4,1	1,3	3,9	2,9	3,5	5,0	12,2	2,0
M4_28d+14d	53,3	5,8	n.n.	2,5	n.n.	8,6	5,4	9,5	4,4	9,2	1,4

n.n. = nicht nachweisbar

Die Ergebnisse der Sulfatlagerung der Pulverproben zeigen, dass bei Mischungen mit Flugasche sowohl bei 1,5- als auch bei 30 g/l mehr Ettringit gebildet wird als bei Mischungen ohne Flugasche. Es wird daher vermutet, dass zusätzliches Aluminium aus noch nicht reagierter Flugasche oder aus C-A-S-H zu einer zusätzlichen Ettringitbildung beitragen muss.

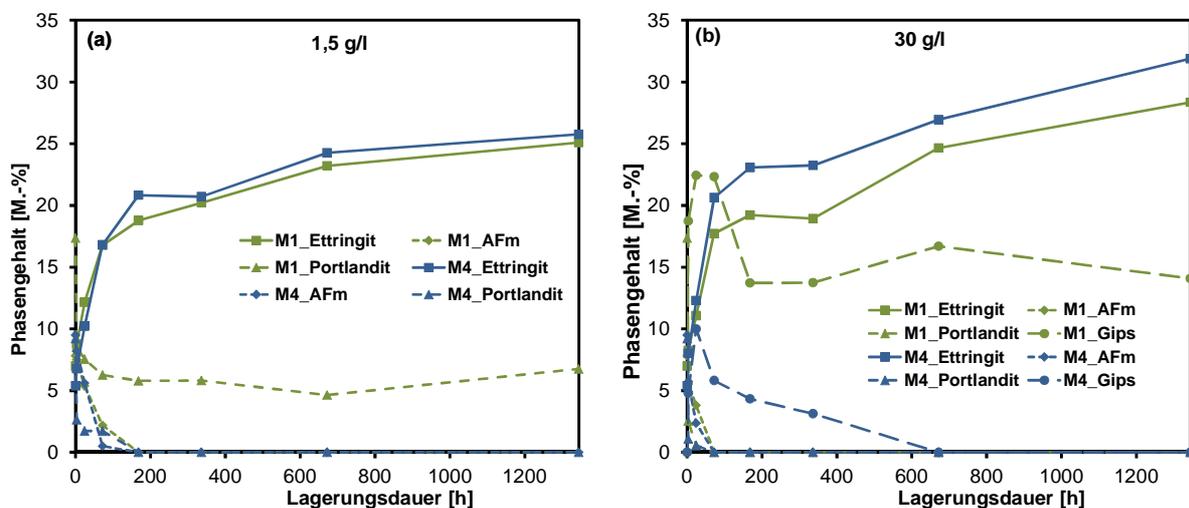


Abbildung 5-18: Phasengehalte von Ettringit, AFm, Gips und Portlandit für Zementstein-Pulver (< 63µm) von Mischungen M1_Z1_0,5_20°C und M4_Z1+30FA in a) 1,5 und b) 30 g/l Sulfatkonzentration in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

Diese Ergebnisse werden durch ²⁹Si-NMR-Messungen bestätigt, Abbildung 5-19 bis Abbildung 5-23. Die Ergebnisse zu den ²⁹Si-NMR-Messungen sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst. Zusätzliche ²⁹Si-NMR-Spektren befinden sich im Anhang A-III. In Abbildung 5-23 a) wurde das Al/Si-Verhältnis nach Gleichung 5 aus den Ergebnissen der ²⁹Si-NMR-Spektren berechnet. In Abbildung 5-19 bis Abbildung 5-22 zeigt sich, dass sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Sulfatkonzentrationen das Q²(1Al) Signal, repräsentativ für Aluminium in C-A-S-H-Phasen, zur Oberfläche der Zementsteinzylinder hin abnimmt. Mit steigenden Ettringitgehalten wird Aluminium, das strukturell auf Tetraeder-Positionen in den C-A-S-H-Phasen gebunden ist, ausgebaut. Im Vergleich zu Mischungen ohne Flugasche ist bei Mischungen mit Flugasche ein Zusammenhang zwischen den mittels Röntgenbeugungsanalyse ermittelten Ettringitgehalten und dem Al/Si-Verhältnis der C-A-S-H-Phasen zu erkennen, Abbildung 5-24.

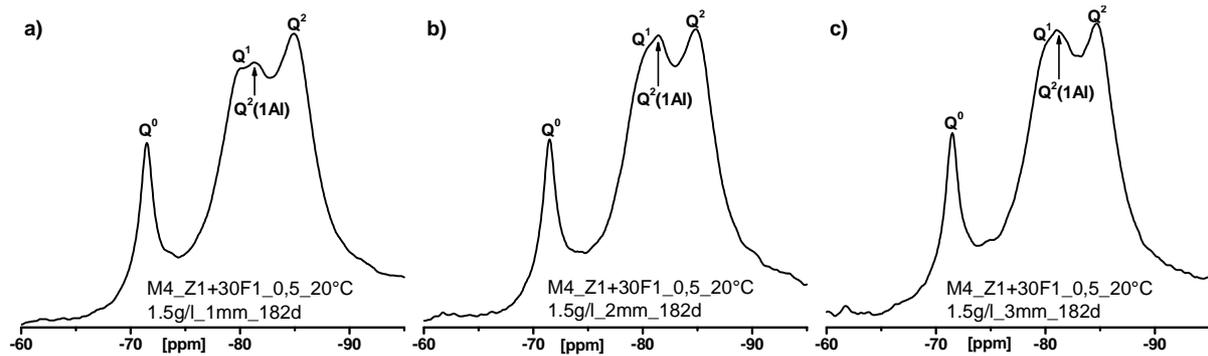


Abbildung 5-19: ^{29}Si -NMR-Spektroskopie von Mischung M4_Z1+30FA_0,5_20°C nach 182 d Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 1,5 g/l für Tiefen von 1-3 mm.

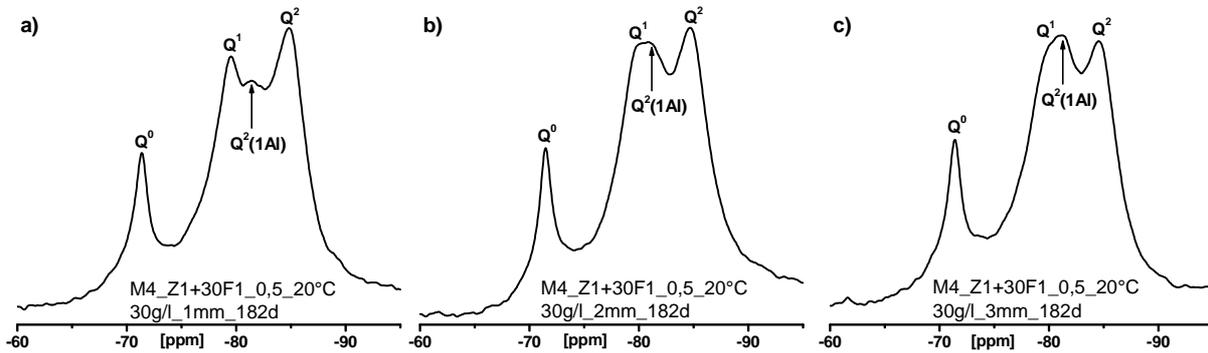


Abbildung 5-20: ^{29}Si -NMR-Spektroskopie von Mischung M4_Z1+30FA_0,5_20°C nach 182 d Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 30 g/l für Tiefen von 1-3 mm.

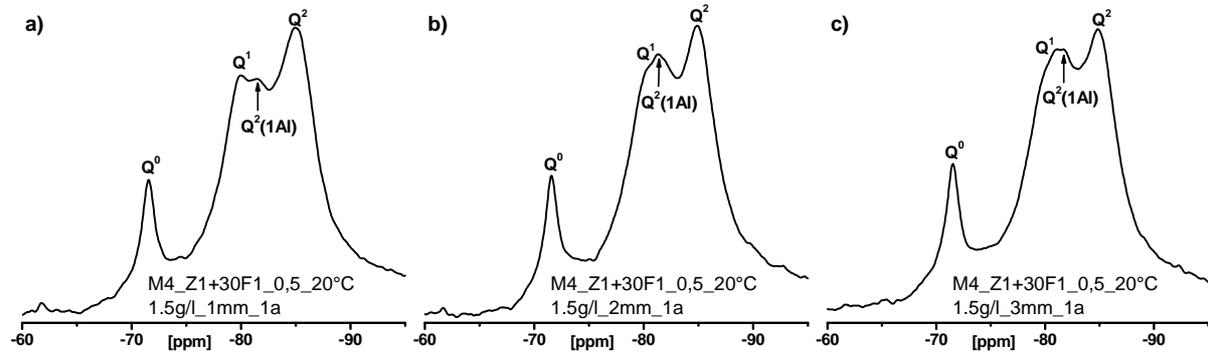


Abbildung 5-21: ^{29}Si -NMR-Spektroskopie von Mischung M4_Z1+30FA_0,5_20°C nach einem Jahr Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 1,5 g/l für Tiefen von 1-3 mm.

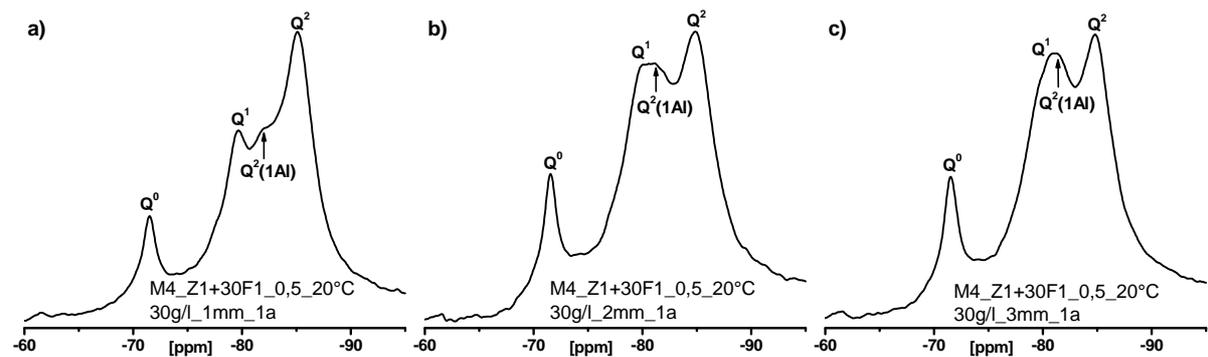


Abbildung 5-22: ^{29}Si -NMR-Spektroskopie von Mischung M4_Z1+30FA_0,5_20°C nach einem Jahr Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 30 g/l für Tiefen von 1-3 mm.

Mit Röntgenbeugungsanalyse und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie kann eindeutig nachgewiesen werden, dass Aluminium, das strukturell in C-A-S-H-Phasen gebunden ist, für eine Ettringitbildung mobilisiert werden kann. Diese Ergebnisse widerlegen bisher bekannte Theorien von [Gollop und Taylor, 1996b], wonach Aluminium in den C-A-S-H-Phasen bei einem Sulfatangriff nicht für eine Ettringitbildung mobilisiert werden kann. [Copeland et al., 1967] untersuchten unter anderem den Einbau von Aluminium in Tobermorit-Gel. Bei einer Lagerung dieser Gele in Wasser zusammen mit Gips konnte die Bildung von Ettringit nachgewiesen werden. [Copeland et al., 1967] schlussfolgerten in ihrer Arbeit, dass strukturell gebundenes Aluminium, welches Silizium in den C-S-H-Phasen substituiert, gemeinsam mit Gips zur Bildung von Ettringit führt, strukturell gebundenes Aluminium also wieder mobilisiert werden kann, was die Ergebnisse der eigenen Arbeit unterstützt. Allerdings liefern sie in ihrer Arbeit keine strukturellen Beweise, die diese Schlussfolgerungen eindeutig belegen konnten. Die durchgeführten Untersuchungen mit Röntgendiffraktometrie sind nicht aussagekräftig genug, um diese Theorie eindeutig beweisen zu können. Auf Grund der Ergebnisse der eigenen Untersuchungen ist aber davon auszugehen, dass die Schlussfolgerungen von [Copeland et al., 1967] richtig waren.

Der Ausbau von Aluminium aus den C-A-S-H-Phasen kann mit ^{27}Al -NMR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden, weil das Signal, repräsentativ für Aluminium in den C-A-S-H-Phasen, vom Signal des Aluminiums der noch nicht reagierten Flugasche überlagert wird.

Eine mögliche Erklärung für den Ausbau von Aluminium aus den C-A-S-H-Phasen können die unterschiedlichen Bindungsenergien von Aluminium und Silizium auf den Brückentetraeder-Positionen sein. Nach [Klimesch und Ray, 1999] ist die Bindungsenergie von Al-O in den C-A-S-H-Phasen schwächer als die von Si-O. Aluminium auf Brückentetraeder-Positionen in den C-A-S-H-Phasen ist nach [Klimesch und Ray, 1999] daher weniger stabil als Silizium. Bei Untersuchungen mit Thermogravimetrie zeigte sich, dass C-A-S-H-Phasen früher entwässern als C-S-H-Phasen, was [Klimesch und Ray, 1999] auf die geringere Stabilität von C-A-S-H-Phasen gegenüber den C-S-H-Phasen zurückführen.

Die Untersuchung der mittleren Kettenlänge der C-(A)-S-H-Phasen zeigt im Vergleich zu Mischungen mit Portlandzement, dass die mittlere Kettenlänge der C-(A)-S-H-Phasen bei Mischungen mit Flugasche um etwa 50 % größer ist, was auf das geringere Ca/Si-Verhältnis der C-(A)-S-H-Phasen zurückgeführt wird. Die mittlere Kettenlänge nimmt bei allen Mischungen, wie bereits bei Mischung M1_Z1_0,5_20°C beobachtet, zur Oberfläche hin zu, weil das Ca/Si-Verhältnis der C-(A)-S-H-Phasen abnimmt, Abbildung 5-23 b). Bei einer hohen Sulfatkonzentration ist die Zunahme der mittleren Kettenlänge stärker ausgeprägt, weil hier an der Oberfläche zusätzlich große Mengen an Gips Calcium aus den C-(A)-S-H-Phasen konsumieren. Durch die Abnahme des Al/Si-Verhältnisses wird aber eine Abnahme der Kettenlänge erwartet, weil durch den Ausbau von Aluminium aus Brückentetraeder-Positionen die C-A-S-H-Phasen aufgespalten werden, was z.B. in der Dissertation zur Alkali-Kieselsäure-Reaktion von [Dressler, 2013] gezeigt werden konnte. Hier kam es zu einer Ver-

kürzung der mittleren Kettenlänge der C-A-S-H-Phasen durch den Ausbau von Aluminium aus den C-A-S-H-Phasen unter Bildung des Friedelschen Salzes bei einer Beaufschlagung der Proben mit NaCl. In einer Arbeit von [Bakharev, 2005] zur Untersuchung von Geopolymeren in Sulfatlösungen wurde, wie in den hier dargestellten Untersuchungsergebnissen, ein Anstieg der mittleren Kettenlänge und eine gleichzeitige Abnahme des Al/Si-Verhältnisses der Geopolymere bei Sulfatlagerung beobachtet. Bakharev liefert jedoch keine Erklärung für dieses Verhalten. Es wäre auch denkbar, dass durch den Ausbau von Aluminium aus den C-A-S-H-Phasen die Polymerisation der Silikatketten angeregt wird. Diese Theorie steht allerdings im Widerspruch zu den Beobachtungen von Dressler. Bei den hier dargestellten Ergebnissen kommt es zur Überlagerung zweier Effekte. Einer Zunahme der mittleren Kettenlänge der C-(A)-S-H-Phasen durch den Ausbau von Calcium aus den C-(A)-S-H-Phasen und einer Abnahme der mittleren Kettenlänge der C-A-S-H-Phasen durch den Ausbau von Aluminium. Der Effekt der Kettenverlängerung durch den Ausbau von Calcium aus den C-(A)-S-H-Phasen ist vermutlich stärker ausgeprägt als die Abnahme der mittleren Kettenlänge durch den Ausbau von Aluminium aus den C-A-S-H-Phasen. Diese Theorie wird durch Untersuchungen von [Chen et al., 2004] bekräftigt, wonach bei niedrigen Ca/Si-Verhältnissen, wie es auch in diesen Untersuchungen der Fall ist, bereits geringe Änderung des Ca/Si-Verhältnis einen deutlichen Einfluss auf die mittlere Kettenlänge der C-(A)-S-H-Phasen haben. Bei höheren Ca/Si-Verhältnissen ist dieser Effekt nicht so ausgeprägt. Zur vollständigen Klärung der Mechanismen des Ausbaues von Aluminium aus C-A-S-H sind jedoch weiterführende Arbeiten mit synthetischen C-(A)-S-H-Phasen mit unterschiedlichen Ca/Si-Verhältnissen notwendig.

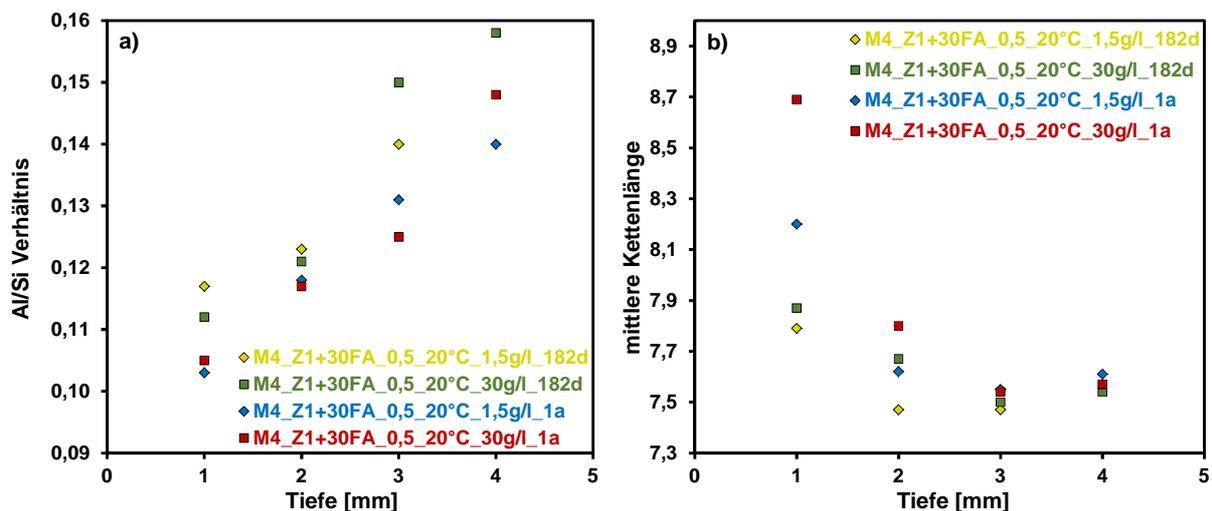


Abbildung 5-23: a) Al/Si-Verhältnis der C-A-S-H-Phasen und b) mittlere Kettenlänge der C-A-S-H-Phasen für Mischung M4_Z1+30FA_0,5_20°C über die Tiefe der Zementsteinzylinder.

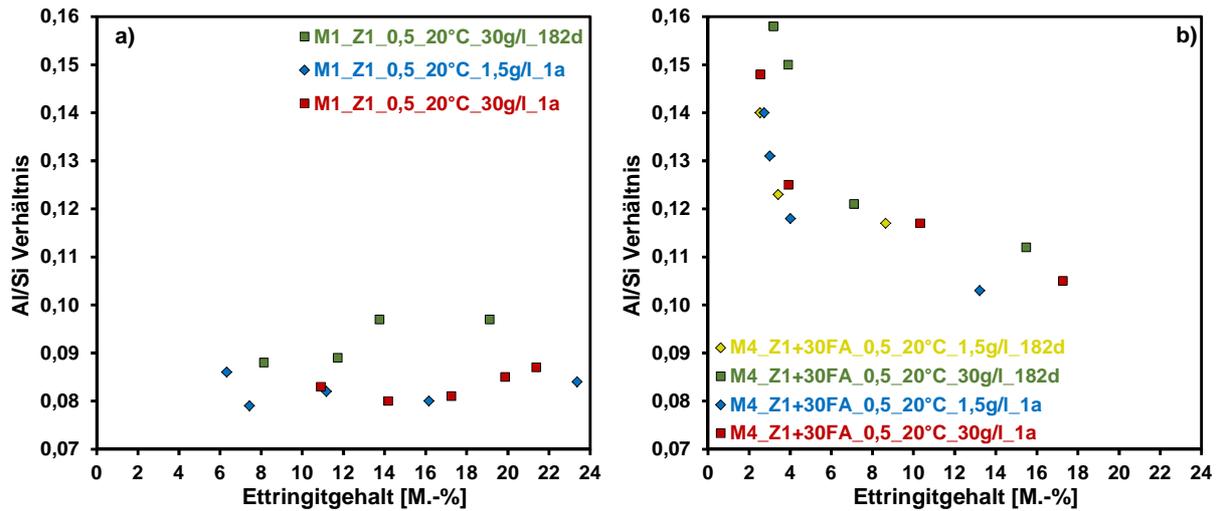


Abbildung 5-24: Zusammenhang des Al/Si-Verhältnisses der C-A-S-H-Phasen und der mittels Röntgendiffraktometrie ermittelten Ettringitgehalte für a) Mischung M1_Z1_0,5_20°C und b) Mischung M4_Z1+30FA_0,5_20°C.

Tabelle 5-3: Aus den ²⁹Si-NMR-Spektren berechnete Al/Si Verhältnisse und die mittleren Kettenlängen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer, von der Sulfatkonzentration und der Tiefenlage im Zementsteinzylinder für Mischung M1_Z1+30FA_0,5_20°C.

Lagerungsdauer [d]	Konzentration [g/l]	Tiefe [mm]	Q ⁰ a)[%]	Q ¹ a)[%]	Q ² a)[%]	Q ² (Al) a)[%]	Q ⁴ a)[%]	Al/Si [-]	CL mit Al
182 d	1,5g/l SO ₄ ²⁻	1	10,6	19,9	16,3	33,2	20,4	0,117	7,79
		2	11,1	21,0	17,1	31,6	19,2	0,123	7,47
		3	12,0	21,4	19,6	29,1	18,0	0,14	7,47
	30g/l SO ₄ ²⁻	1	13,4	20,4	16,2	35,5	14,7	0,112	7,87
		2	11,5	20,8	17,2	33,2	17,4	0,121	7,67
		3	14,6	21,6	21,2	27,6	15,1	0,15	7,5
365 d	1,5g/l SO ₄ ²⁻	4	11,3	21,9	22,5	27,0	17,4	0,158	7,54
		1	8,8	19,6	15,1	38,2	18,4	0,103	8,2
		2	9,0	21,4	17,2	34,4	18,0	0,118	7,62
	30g/l SO ₄ ²⁻	3	10,3	21,4	18,7	31,3	18,5	0,131	7,55
		4	13,2	21,6	20,2	30,4	14,6	0,140	7,61
		1	10,5	18,6	15,3	39,1	16,6	0,105	8,69
30g/l SO ₄ ²⁻	2	10,6	20,3	16,8	33,7	18,7	0,117	7,8	
	3	10,6	20,9	17,6	31,7	19,3	0,125	7,54	
	4	12,5	22,2	21,7	29,3	14,2	0,148	7,57	

CL...mittlere Kettenlänge der C-A-S-H-Phasen, a)% Silizium aus der Auswertung der ²⁹Si-NMR-Spektren

Untersuchungen mit Diffusionszellen zur Ermittlung von effektiven Diffusionskoeffizienten an Zementsteinscheiben zeigen, dass Mischungen mit 30 M.-% Flugasche bereits nach 28 Tagen Vorlagerung einen vergleichbaren Diffusionskoeffizienten wie Mischung M3_Z1_0,4_20°C ohne Flugasche mit einem w/z-Wert von 0,4 aufweisen, Abbildung 5-25. Mit fortschreitendem Alter bzw. Hydratationsgrad nimmt der Diffusionskoeffizient weiter ab.

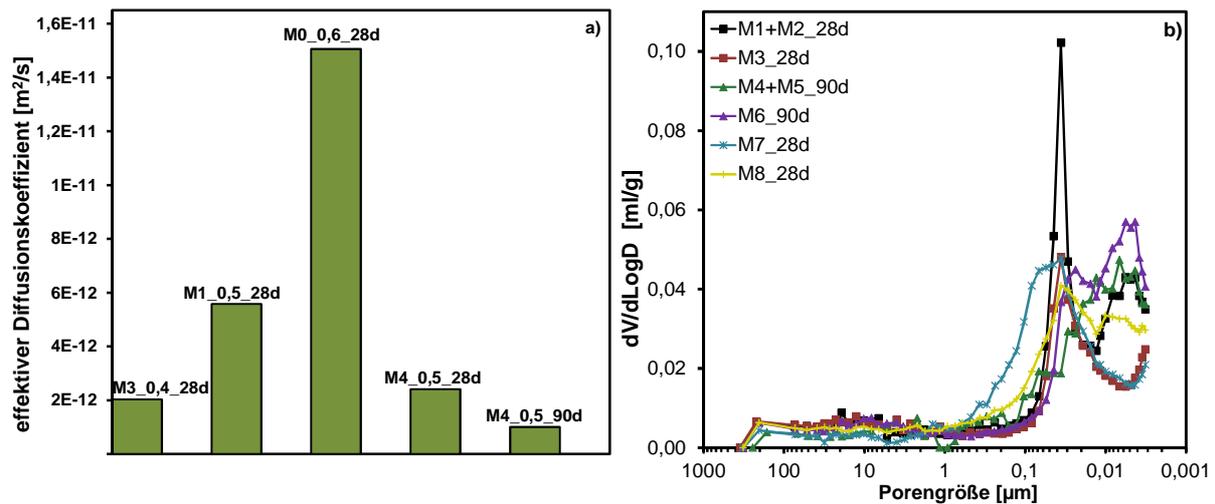


Abbildung 5-25: a) Einfluss des w/z-Wertes und eines Austausches von Zement durch Flugasche auf die effektiven Diffusionskoeffizienten von Zementstein vor Einlagerung in die Sulfatlösungen und b) Porosität der Normmörtelmischungen vor Einlagerung in die Sulfatlösungen. Die Mischungen M4 und M5 enthalten 30 M.-% Flugasche, Mischung M6 enthält 20 M.-% Flugasche

Das durch die Zugabe von Flugasche dichtere Gefüge zeigt sich auch in der zum Vergleich zu Mischungen mit nur Portlandzement deutlich geringeren Sulfatbindung, Abbildung 5-15 und Abbildung 5-35. Bei 20 °C Lagerungstemperatur weisen Mischungen mit Flugasche die geringste Sulfatbindung von allen hier untersuchten Mischungen auf.

Tabelle 5-4: Gesamtporosität, ermittelt mit Hg-Druck-Pososimetrie, und effektive Diffusionskoeffizienten, ermittelt mit Diffusionszellen der Ausgangsmischungen

Mischung	Gesamtporosität [%]		D _{eff} [m ² /s]	
	28d	90d	28d	90d
M0_Z1_0,6_20°C	38,9	n.b.	1,51 ⁻¹¹	n.b.
M1_Z1_0,5_20°C	33,9	n.b.	5,58 ⁻¹²	n.b.
M3_Z1_0,4_20°C	22,6	n.b.	2,03 ⁻¹²	n.b.
M4_Z1+30FA_0,5_20°C	35,9	n.b.	2,41 ⁻¹²	1,00 ⁻¹²

n.b. = nicht bestimmt

Der Einfluss von Flugasche auf die Dehnung von Flachprismen ist in Abbildung 5-26 dargestellt. Bei niedrigen Sulfatkonzentrationen von 1,5- und 3 g/l sind auch nach zwei Jahren Lagerungsdauer keine Dehnungen bzw. nur sehr geringe Dehnungen bei Mischungen mit 20- und 30 M.-% Flugasche messbar, trotz der Verwendung eines Zementes mit einem hohen C₃A-Gehalt. Es konnten auch keine Abplatzungen an Ecken oder Kanten festgestellt werden, siehe Anhang A-V.

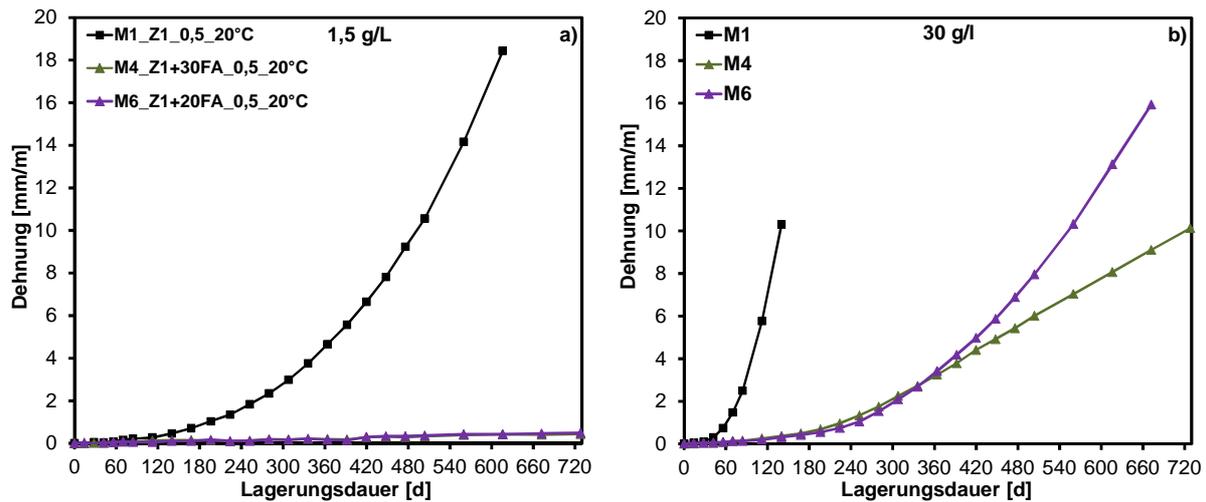


Abbildung 5-26: Einfluss von Flugasche auf die Dehnung von Flachprismen bei einer Sulfatkonzentration von a) 1,5 und b) 30 g/l; Werte siehe Anhang A-VI. Ergebnisse zu 3 g/l befinden sich im Anhang A-IV

Die geringen Dehnungen sind dadurch zu erklären, dass die Bildung von Ettringit ausschließlich auf der Oberfläche stattfindet. Bei einer hohen Sulfatkonzentration von 30 g/l treten zwar Dehnungen auf, diese sind aber vergleichsweise gering; Mischungen mit 30 M.-% Flugasche zeigen geringere Dehnungen als die Mischung mit dem HS-Zement, Abbildung 5-13 und Abbildung 5-26 bzw. Anhang A-IV. Bis zu ca. einem Jahr Lagerungsdauer gleichen sich die Dehnungen der Mischungen mit 20- und 30 M.-% Flugasche bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l. Danach zeigt die Mischung mit 30 M.-% Flugasche eine deutlich geringere Dehnung als die Mischung mit 20 M.-% Flugasche. In der vorliegenden Arbeit wurden alle Mischungen mit Flugasche 90 Tage vorgelagert, wodurch der Flugasche genügend Zeit gegeben wurde, um ein ausreichend dichtes Gefüge auszubilden. Eine Verkürzung der Vorlagerungszeit würde in größeren Dehnungen resultieren, siehe z.B. [Bramshuber et al., 2001].

Aus den vorliegenden Ergebnissen ist der positive Einfluss von Flugasche auf den Sulfatwiderstand vor allem auf geringere Bildungstiefen von Ettringit und Gips durch ein dichteres Gefüge sowie ein niedrigeres Potential einer Gipsbildung aufgrund geringerer Portlanditgehalte zurückzuführen. Eine Zunahme des chemischen Sulfatwiderstandes durch ein generell geringeres Potential einer Ettringitbildung, wie bisher angenommen, kann durch die nachweisliche Bildung von Ettringit aus den C-A-S-H-Phasen widerlegt werden. Unter praxisnahen Bedingungen, wo mit keiner oder nur einer geringen Gipsbildung zu rechnen ist, ist die positive Wirkung der Flugasche daher ausschließlich auf die Erhöhung des physikalischen Sulfatwiderstandes zurückzuführen.

5.2.3 Einfluss des w/z-Wertes

Die Erhöhung des Sulfatwiderstandes durch eine Reduzierung des w/z-Wertes ist aus zahlreichen Veröffentlichungen bekannt, Kapitel 2.3.2. In Abbildung 5-27 ist die Verteilung von

Ettringit, Gips und Portlandit über die Tiefenlage in den Zementsteinzylindern nach einem halben Jahr Lagerungsdauer dargestellt.

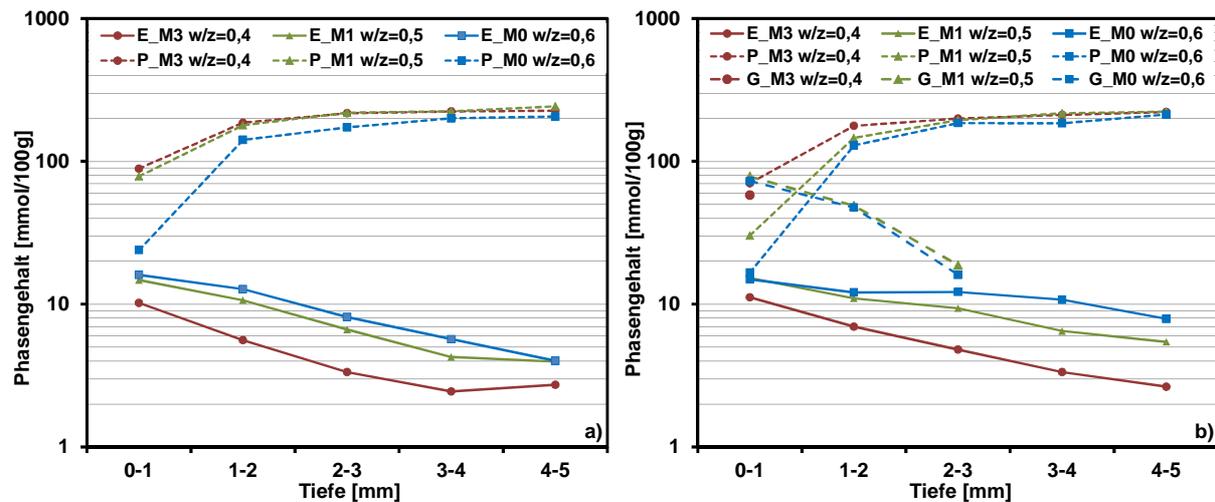


Abbildung 5-27: Einfluss des w/z-Wertes auf die Bildung von Ettringit (E), Gips (G) und Portlandit (P) über die Tiefenlage in den Zementsteinzylindern nach 182 Tagen Lagerungsdauer in einer Sulfatkonzentration von a) 1,5 g/l und b) 30 g/l.

Mit steigendem w/z-Wert wird mehr Ettringit in tieferen Bereichen der Zementsteinzylinder gebildet. Gips bildet sich bei w/z-Werten von 0,5 und 0,6 nach einem halben Jahr Lagerungsdauer auch in tieferen Bereichen der Zementsteinzylinder, während sich eine Gipsbildung bei einem w/z-Wert von 0,4 ausschließlich auf die Oberfläche (0-1 mm) der Zementsteinzylinder beschränkt. Der effektive Diffusionskoeffizient nimmt mit steigendem w/z-Wert zu, wodurch die Sulfationen schneller in die Probekörper eindringen können, Abbildung 5-25. Die stärkere Ettringit- und Gipsbildung in größeren Tiefenlagen in den Zementsteinzylindern mit steigendem w/z-Wert wird durch die Zunahme des effektiven Diffusionskoeffizienten erklärt. Die Sulfatbindung nimmt mit sinkendem w/z-Wert ab, Abbildung 5-35. Das schnellere Eindringen der Sulfationen und die damit verbundene stärkere Ettringit- und Gipsbildung führen zu einer schnelleren Dehnung der parallel geprüften Flachprismen. Eine Verringerung des w/z-Wertes von 0,5 auf 0,4 führt trotz des hohen C_3A -Gehaltes des Zementes von 11,7 M.-% zu einer deutlich geringeren Dehnung. Die Ergebnisse zu den Dehnungsmessungen befinden sich im Anhang A-IV. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass trotz des schlechten chemischen Sulfatwiderstandes des Bindemittels, auf Grund seines hohen C_3A -Gehaltes, durch ein dichteres Porengefüge eine deutliche Steigerung des Sulfatwiderstandes möglich ist.

5.2.4 Einfluss der Lagerungstemperatur

In Abbildung 5-28 sind die Gehalte von Ettringit, Gips und Portlandit über die Tiefenlage der Zementsteinzylinder nach einem Jahr Lagerungsdauer bei Lagerungstemperaturen von 8 °C und 20 °C für Mischungen mit Portlandzement (M1_Z1_0,5_20°C und M2_Z1_0,5_8°C) und Mischungen mit 30 % Flugasche (M4_Z1+30FA_0,5_20°C und M5_Z1+30FA_0,5_8°C)

abgebildet. Bei Mischungen mit Portlandzement führt eine Verringerung der Lagerungstemperatur von 20 °C auf 8 °C zu geringeren Ettringitgehalten in größeren Tiefenlagen der Zementsteinzylinder. Eine geringere Lagerungstemperatur führt zu einer langsameren Diffusion der Sulfationen in die Probekörper, was zu einer langsameren Ettringitbildung führt [Maes et al., 2012; Nguyen et al., 2009]. Bei Mischungen mit Flugasche tritt, anders als bei Mischungen ohne Flugasche, mit zunehmender Sulfatkonzentration bei 8 °C mehr Ettringit in größeren Tiefenlagen in den Zementsteinzylindern auf als bei 20 °C. Es ist bekannt, dass bei niedrigen Temperaturen die puzzolanische Reaktion verzögert wird, was zu einem geringeren Verbrauch von Portlandit führt und die höheren Portlanditgehalte bei 8 °C im Vergleich zu 20 °C bei der Referenzlagerung in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erklärt, Abbildung 5-28 und [Lipus und Puntke, 2003]. Durch die langsamere puzzolanische Reaktion bildet sich bei 8 °C ein weniger dichtes Gefüge aus als bei 20 °C. Das konnte durch Quecksilberdruckporosimetrie-Messungen bestätigt werden. So wurde an Bruchstücken von Normprismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) in der Referenzlagerung in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nach 1,5 Jahren Lagerungsdauer bei 8 °C eine höhere Porosität gemessen als bei 20 °C (8 °C: 15,2 vol.-%; 20 °C: 13,9 vol.-%).

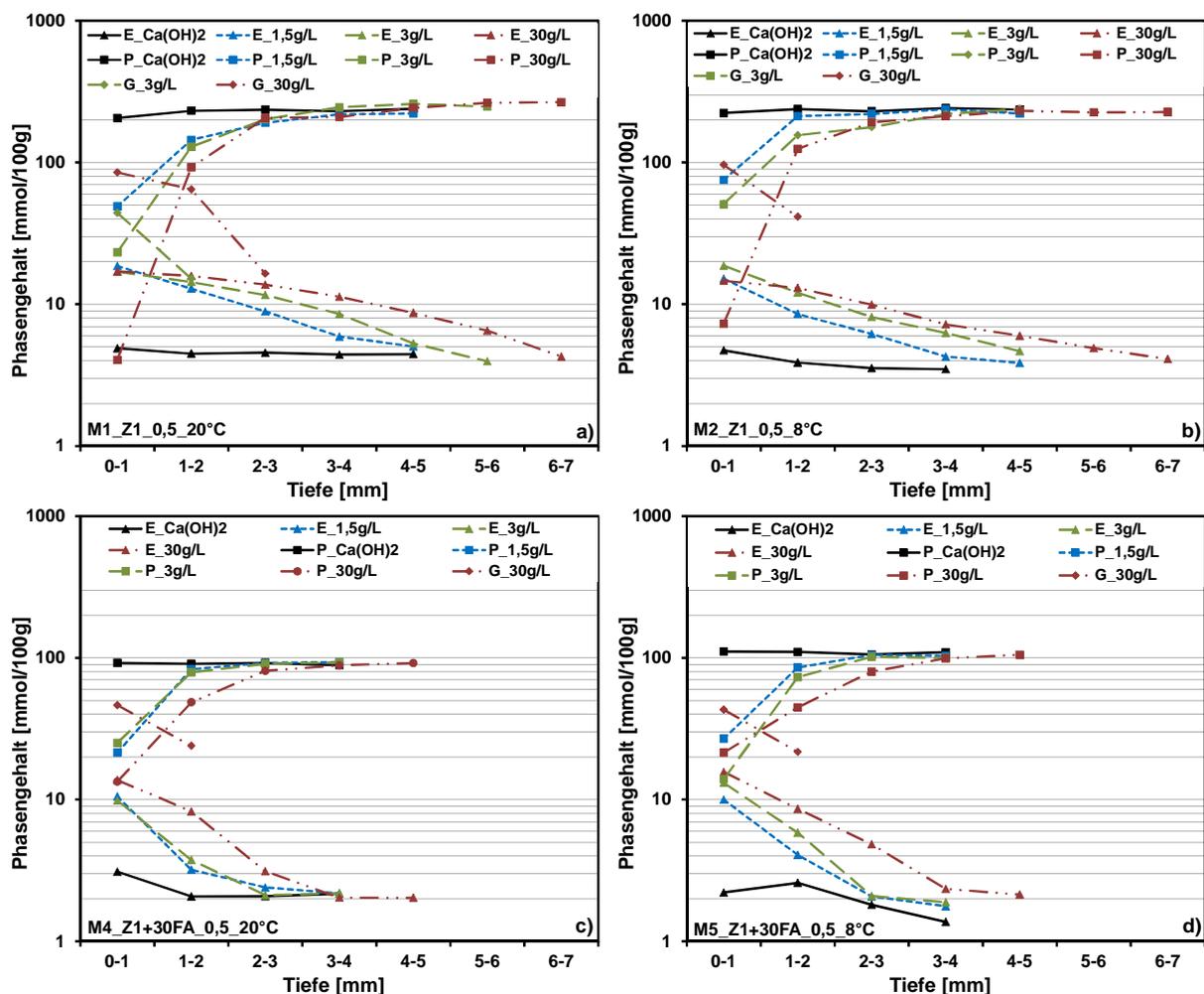


Abbildung 5-28: Einfluss der Lagerungstemperatur auf Ettringit (E), Gips (G) und Portlandit (P) in Abhängigkeit der Sulfatkonzentration der Lagerungslösung und der Tiefenlage in den Zementzylindern nach einem Jahr Lagerungsdauer für Mischungen M1, M2, M4 und M5.

Bei einer Lagerungstemperatur von 8 °C kommt es mit zunehmender Lagerungsdauer bei Mischung M2_Z1_0,5_8°C, bevorzugt bei hohen Sulfatkonzentrationen, zur Bildung von Thaumasit. Die Bildung von Thaumasit beschränkt sich nach einem Jahr Lagerungsdauer ausschließlich auf die Oberfläche der Probekörper (0-1 mm) und tritt als weißer Niederschlag auf. Das für die Bildung von Thaumasit benötigte Carbonat stammt vermutlich aus der durch die Carbonatisierung gebildeten oberflächlichen Schicht aus Calcit, die sich auf eine Dicke von einigen Mikrometern beschränkt, Abbildung 5-29 und Abbildung 5-30 d). Der Calcitgehalt des Zementes von 2,6 M.-% scheint nicht auszureichen, um zu einer Thaumasitbildung in nachweisbaren Mengen beizutragen, weil im Inneren der Zementsteinzylinder auch nach zwei Jahren Lagerungsdauer kein Thaumasit nachgewiesen werden konnte. Bei Abbildung 5-29 handelt es sich um Dünnschliffe aus parallel gelagerten Normprismen (4×4×16 cm³).

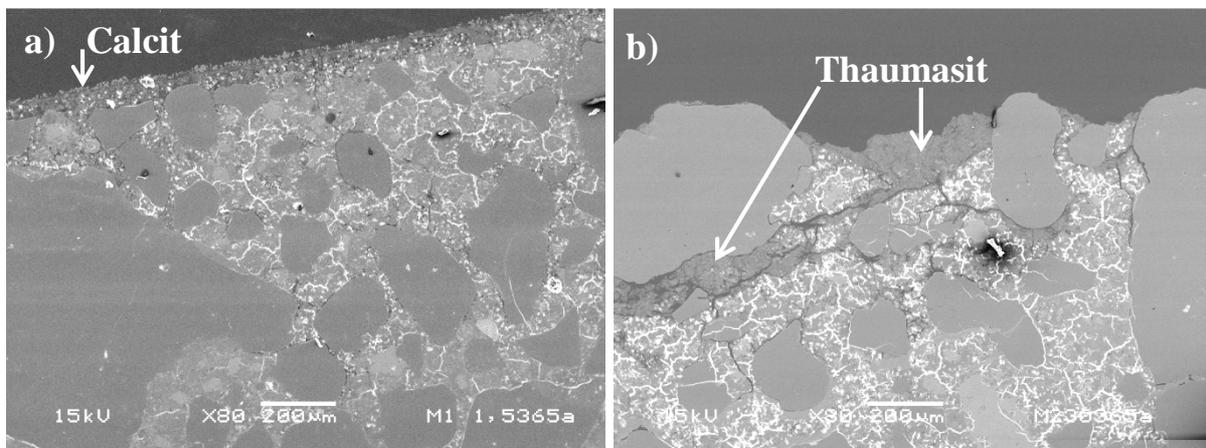


Abbildung 5-29: REM-Aufnahmen (Sekundärelektronen) von a) Mischung M1_Z1_0,5_20°C und b) Mischung M2_Z1_0,5_8°C nach einem Jahr Lagerungsdauer. Die Oberfläche ist jeweils an der Bild-Oberseite.

In Abbildung 5-30 a) und b) sind die Gitterparameter von Ettringit von Mischung M1, M2, M4 und M5 nach 1- und 1,5 Jahren Lagerungsdauer dargestellt. In Abbildung 5-30 a-d) wurde ausschließlich Oberflächenmaterial (0-1 mm) untersucht, weil hier die größten Ettringitgehalte auftreten und eine Thaumasitbildung nur an der Oberfläche nachweisbar war. In größeren Tiefenlagen der Zementsteinzylinder liegen geringere Ettringitgehalte vor, was zu größeren Fehlerabweichungen bei der Bestimmung der Gitterparameter von Ettringit mit der Rietveld-Methode führt. Bei einer Lagerungstemperatur von 8 °C (M2+M5) kommt es im Vergleich zu 20 °C (M1+M4) bei allen Sulfatkonzentrationen zu einer Verschiebung der Gitterparameter. Am stärksten ausgeprägt ist der Effekt bei einer hohen Sulfatkonzentration (30 g/l) bei Mischung M2, Abbildung 5-30 c). Die Lage der Gitterparameter kann dem Mischkristall Woodfordit zugeordnet werden [Köhler, 2009; Köhler et al., 2006].

Im Röntgenspektrum, Abbildung 5-30 d) erscheint bei Probe M2 bei 23,2-23,3 ° 2 Theta ein Reflex, der zwischen Ettringit und Thaumasit liegt. Köhler ordnet diesen Reflex dem Mischkristall Woodfordit zu [Köhler, 2009; Köhler et al., 2006]. Nach [Köhler, 2009; Köhler et al.,

2006] findet die Bildung von Thaumasit nicht, wie von [Bensted, 2003] postuliert, über einen kontinuierlichen Übergang von Ettringit über Woodfordit zu Thaumasit statt, weil in ihren Untersuchungen Thaumasit auch ohne das Auftreten von Woodfordit als intermediäre Phase beobachtet wurde. Eine Aussage über den Bildungsweg von Thaumasit kann in dieser Arbeit nicht gemacht werden, da keine systematischen Untersuchungen hinsichtlich einer Thaumasitbildung durchgeführt wurden.

Bei Mischungen mit Flugasche kommt es zwar zu einer geringfügigen Verschiebung der Gitterparameter bei 8 °C, Thaumasit konnte aber auch nach 1,5 Jahren Lagerungsdauer nicht nachgewiesen werden. Durch das geringere Ca/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen flugaschehaltiger Mischungen wird nach [Bellmann und Stark, 2008] das Risiko einer Thaumasitbildung reduziert.

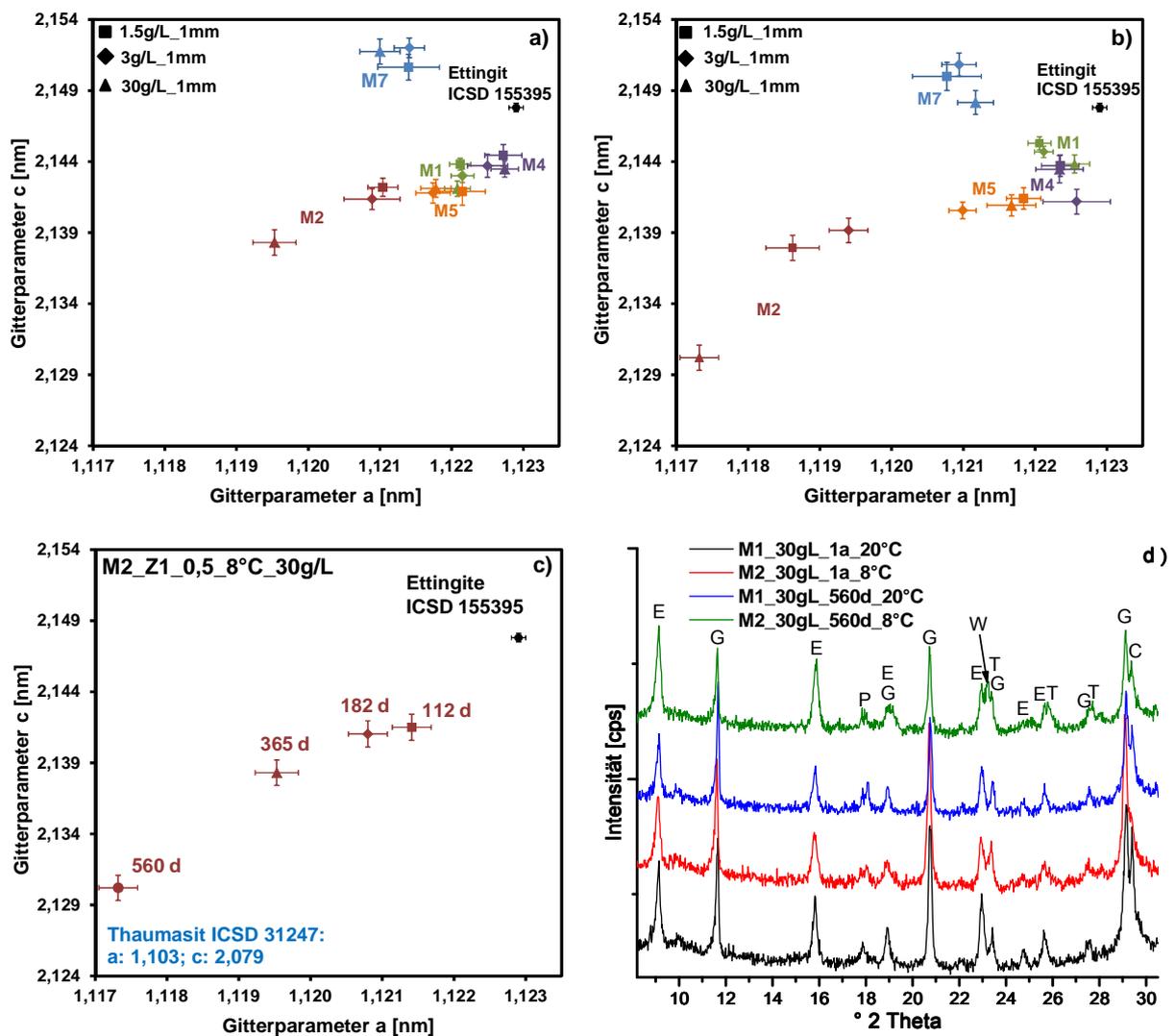


Abbildung 5-30: a-b) Gitterparameter von oberflächlich gebildetem Ettringit (0-1 mm) nach a) 1- und b) 1,5 Jahren Lagerungsdauer, c) Änderung der Gitterparameter von Ettringit mit zunehmender Lagerungsdauer für Mischung M2_Z1_0,5_8°C in einer Sulfatkonzentration von 30 g/l bei einer Lagerungstemperatur von 8 °C und d) Einfluss der Lagerungstemperatur auf die Röntgenspektren mit E: Ettringit, T: Thaumasit, G: Gips, P: Portlandit, C: Calcit, W: Woodfordit

Bei der Dehnung der Flachprismen zeigt sich, dass die Lagerungstemperatur bei niedrigen Sulfatkonzentrationen nur einen geringen Einfluss auf das Dehnungsverhalten zeigt, Abbildung 5-31. Bei Mischung M1_Z1_0,5_20°C aus einem Portlandzement mit hohem C₃A-Gehalt führt eine Änderung der Lagerungstemperatur von 20 °C auf 8 °C anfangs zu einer etwas geringeren Dehnung, was nach [Negro und Bachiorrini, 1982; Santhanam et al., 2002] auf einen geringeren chemischen Umsatz durch eine langsamere Reaktionskinetik erklärt wird. Die Dehnungen gleichen sich mit zunehmender Lagerungsdauer wieder an. Bei einer Lagerungstemperatur von 8 °C tritt bei Mischung M1_Z1_0,5_20°C eine vollständige Schädigung der Flachprismen bei einer niedrigen Sulfatkonzentration etwas früher ein als bei 20 °C. Die Löslichkeit von Ettringit sinkt mit abnehmender Temperatur, wodurch sich theoretisch größere Übersättigungen und Kristallisationsdrücke ausbilden können.

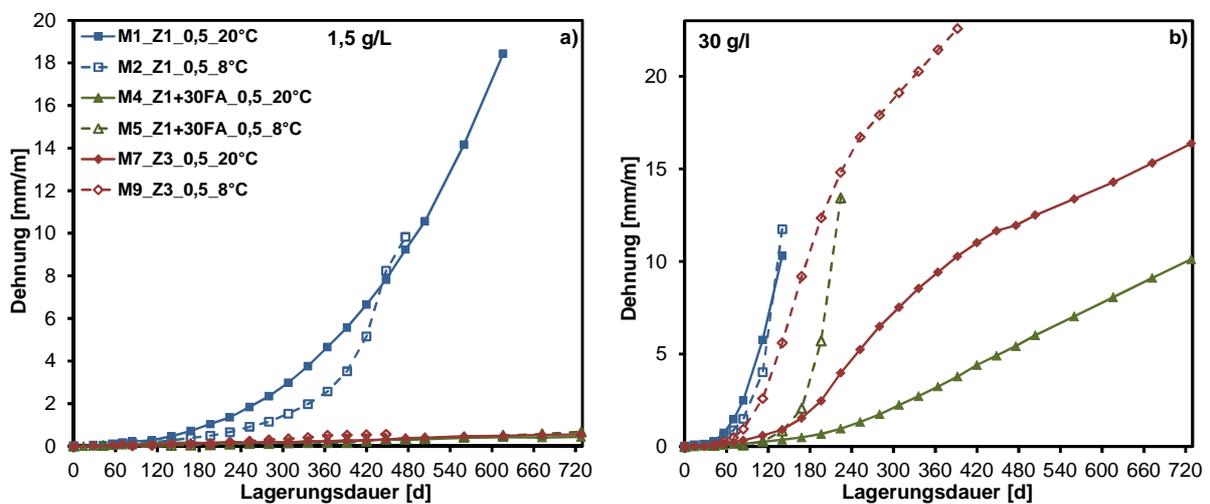


Abbildung 5-31: Einfluss der Lagerungstemperatur auf die Dehnung von Flachprismen bei einer Sulfatkonzentration von a) 1,5 und b) 30 g/l; Werte siehe Anhang A-VI. Mischung M9_Z3_0,5_8°C wurde bei einer Sulfatkonzentration von 1,5 g/l nur bis zu einer Lagerungsdauer von 1,5 Jahren gelagert. Ergebnisse zu 3 g/l befinden sich im Anhang A-IV

Bei der Verwendung eines HS-Zementes (M7+M9) und beim Einsatz von 30 M.-% Flugasche tritt bei einer Sulfatkonzentration von 1,5 g/l weder bei 20 °C noch bei 8 °C eine nennenswerte Dehnung auf, wobei die Dehnungen bei 8 °C tendenziell etwas höher sind als bei 20 °C. Bei einer hohen Sulfatkonzentration von 30 g/l hingegen ist ein deutlicher Einfluss der Lagerungstemperatur auf die Dehnung der Flachprismen mit einem Zement mit einem hohen Sulfatwiderstand und auf Mischungen mit 30 M.-% Flugasche erkennbar. Zu vergleichbaren Ergebnissen bei Mischungen mit Flugasche, niedriger Lagerungstemperatur und hoher Sulfatkonzentration kommen z.B. auch [Heinz und Urbonas, 2000; Mulenga et al., 2003]. Bei Mischungen mit Flugasche werden die größeren Dehnungen auf das bei 8 °C weniger dichte Porengefüge durch die bei niedrigen Temperaturen verzögerte puzzolanische Reaktion und die damit verbundene schnellere Ettringitbildung in größeren Tiefenlagen der Zementsteinzylinder zurückgeführt, Abbildung 5-28. Obwohl Mischungen mit Flugasche 90 Tage vorgelagert wurden, scheint die Flugasche auch nach 90 Tagen noch einen entscheidenden Beitrag

zur Permeabilität zu liefern. Mulenga et al. kommen in ihren Untersuchungen daher zu dem Schluss, dass die Vorlagerungsdauer und die Vorbehandlung flugaschehaltiger Mischungen wichtig ist, um auch bei niedrigen Temperaturen einen ausreichenden Sulfatwiderstand zu gewährleisten [Mulenga et al., 2003].

Eine niedrigere Temperatur führt zu einer langsameren Reaktionskinetik und die Löslichkeit von Ettringit sinkt, wie bereits erwähnt, mit abnehmender Temperatur. In Bezug auf die Übersättigung der Porenlösung gegenüber Ettringit bedeutet das, dass bei gleicher Sulfatkonzentration Ettringit bei 8 °C eine höhere Übersättigung aufweist als bei 20 °C. Das kann bei niedrigen Temperaturen theoretisch zu insgesamt größeren Kristallisationsdrücken führen, was zu den größeren Dehnungen bei niedrigen Lagerungstemperaturen beitragen kann.

Die größeren Dehnungen bei niedrigeren Temperaturen werden nicht auf die Bildung von Thaumasit zurückgeführt, weil das Wachstum von Thaumasit im Gegensatz zu Ettringit mit keiner Dehnung verbunden ist. Des Weiteren tritt Thaumasit ausschließlich auf der Oberfläche auf, was zu keiner Dehnung führen kann. Die Bildung von Thaumasit ist in diesen Untersuchungen nicht Ursache der Schädigung, diese liegt in der Dehnung durch die Bildung von expansivem Ettringit und der damit verbundenen Rissbildung. Das Auftreten von Thaumasit führt allerdings zu einer Änderung des Schadensbildes. Bei 8 °C zeigen die Prismen mit zunehmender Lagerungsdauer ein Aufweichen an Ecken und Kanten. Die damit verbundenen Abwitterungen sind mit einem Massenverlust verbunden, Abbildung 5-32 und Abbildung 5-33. In den ersten Wochen sind die Massenzunahmen bei 20 °C und 8 °C vergleichbar. Erst mit zunehmender Lagerungsdauer und dem Auftreten von Thaumasit kommt es bei einer Lagerungstemperatur von 8 °C zu geringeren Massenzunahmen bzw. bereits zu Masseverlusten.

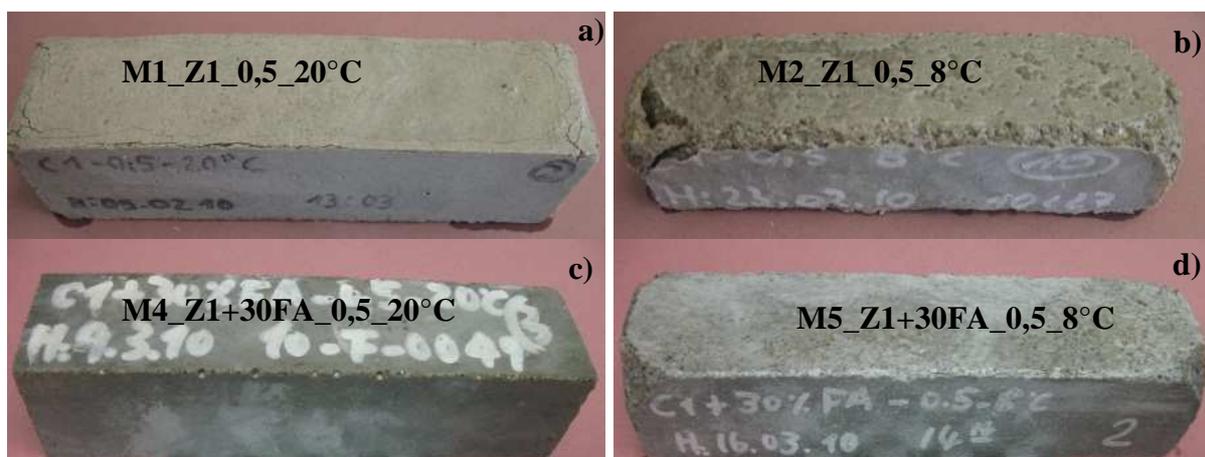


Abbildung 5-32: Einfluss der Lagerungstemperatur auf das Schadensbild von Prismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) bei Mischungen ohne a+b) und mit c+d) Flugasche bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l nach einem Jahr Lagerungsdauer

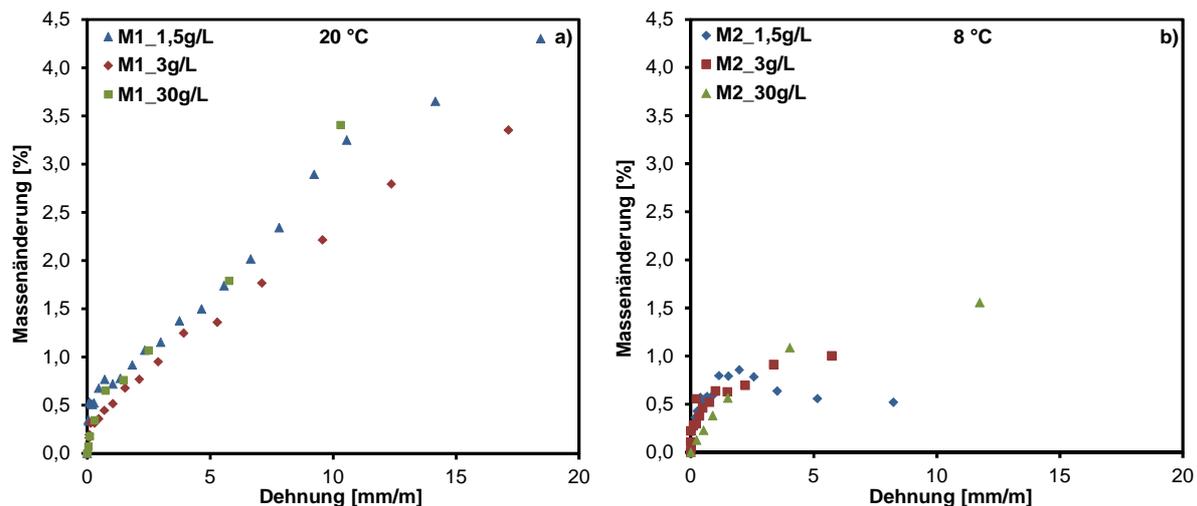


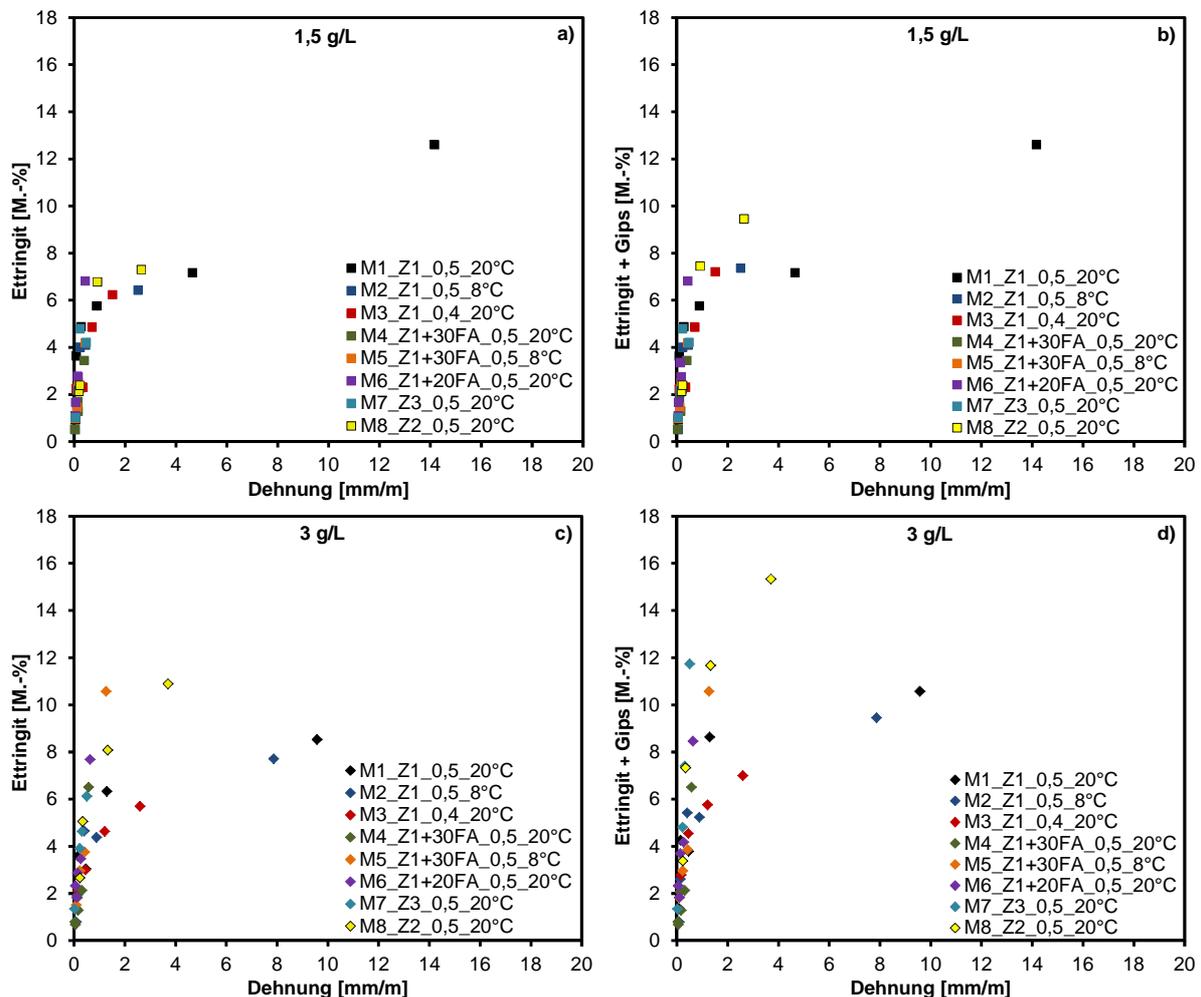
Abbildung 5-33: Korrelation zwischen der Massenänderung und der Dehnung in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur für a) Mischung M1_Z1_0,5_20°C und b) Mischung M2_Z1_0,5_8°C

Thaumasit ist unter diesen Bedingungen die thermodynamisch stabile Phase und verstärkt nach einer gewissen Zeit die oberflächliche Schädigung. Dass einer Thaumasitbildung meist eine Dehnung durch eine Ettringitbildung vorausgeht, wurde auch von anderen Autoren beobachtet [Lipus und Puntke, 2003; Schmidt et al., 2009]. Bei Schadensfällen in der Praxis sollte daher beachtet werden, dass der Nachweis von Thaumasit an geschädigten Betonen dieser nicht automatisch auch die Schadensursache ist. Diese kann in einer früheren Dehnung durch die Bildung von Ettringit liegen.

5.2.5 Zusammenhang Phasenneubildung - Dehnung

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse der Zementsteinzylinder in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer wurden mit den Dehnungsmessungen der Flachprismen verglichen, Abbildung 5-34. Bei den Angaben zu Ettringit und Gips handelt es sich ausschließlich um die infolge Sulfatangriffs entstandenen Mengen an Ettringit und Gips. Dazu wurden die Ettringitgehalte von den in einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung parallel gelagerten Proben von den Ettringitgehalten der jeweiligen in den Sulfatlösungen (1,5-, 3- und 30 g/l) gelagerten Proben abgezogen. Gips tritt generell nur bei einer Sulfatlagerung auf. Die Phasengehalte beziehen sich auf den Bindemittelgehalt der Flachprismen in M.-%. Ein Wert von z.B. 8 M.-% Ettringit bedeutet, dass 8 M.-% des in dem Flachprisma enthaltenen Bindemittels aus Ettringit bestehen, der sich durch Sulfatangriff gebildet hat. Die von den Zementsteinzylindern berechneten Ettringitgehalte werden direkt auf die Flachprismen übertragen. Dies setzt gleiche Transportbedingungen für die Sulfationen in Zementstein- und Mörtelproben voraus. Untersuchungen von [Jensen et al., 1999] zeigen, dass sich Diffusionskoeffizienten von Mörtel- und Zementsteinproben nicht wesentlich voneinander unterscheiden, wodurch eine Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Zementsteinzylindern auf die Flachprismen möglich ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass, unabhängig von der Sulfatkonzentration, eine bestimmte Menge an Ettringit erforderlich ist, um eine Dehnung hervorzurufen. Geht man nur von Ettringit als dehnungsrelevant aus, so zeigt sich, dass mit steigender Sulfatkonzentration zunehmend geringere Ettringitgehalte notwendig sind, um zu einer Dehnung zu führen. So kommt es bei einer Sulfatkonzentration von 1,5 g/l, unabhängig von der verwendeten Mischung, erst ab ca. 6 M.-% Ettringit zu nennenswerten Dehnungen (> 1mm/m), während bei 30 g/l bereits ab ca. 3,5 M.-% Ettringit vergleichbare Dehnungen auftreten. Unter der Annahme, dass neben Ettringit auch Gips dehnungsrelevant ist zeigt sich bei allen Sulfatkonzentrationen, dass es ab ca. 5,5 M.-% an neu gebildetem Ettringit und Gips zu größeren Dehnungen kommt. Das zeichnet sich auch innerhalb der einzelnen Mischungen ab. Auf Grund der großen Schwankungen der Werte zeigt sich aber, dass es keine Korrelation zwischen der Dehnung und der Menge an durch Sulfatangriff gebildeten Phasen gibt. So führt eine bestimmte Ettringitmenge in einem Fall zu einer nur geringen Dehnung, während die gleiche Menge an durch Sulfatangriff gebildetem Ettringit bei einer anderen Probe zu einer deutlichen Dehnung führt. Es ist also nicht möglich, die Dehnung und damit die Schädigung von Flachprismen unter Sulfatangriff nur auf die gebildete Menge an Ettringit bzw. Ettringit und Gips zu reduzieren. Zu diesem Schluss kommen z.B. auch [Min und Mingshu, 1994]. Es zeigt sich lediglich, dass eine bestimmte Menge an Ettringit benötigt wird, um eine Dehnung hervorzurufen.



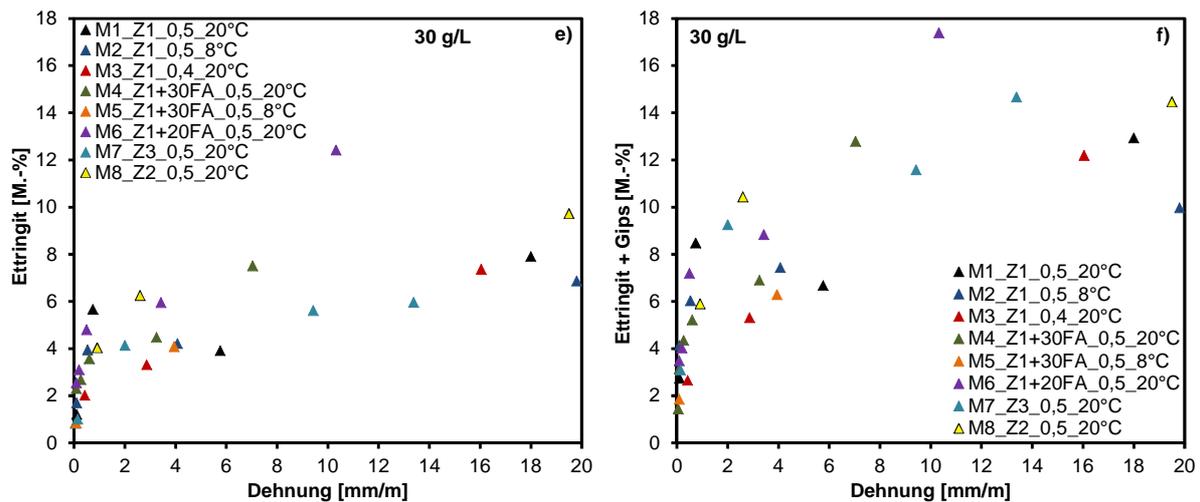


Abbildung 5-34: Korrelation zwischen der Dehnung von Flachprismen und der Menge an gebildetem Ettringit (a, c und e) und der Menge an durch Sulfatangriff gebildetem Ettringit und Gips (b, d und f) berechnet aus den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalyse von den Zementsteinzylindern für die Mischungen M1-M8 und die Sulfatkonzentrationen von 1,5 (a-b), 3 (c-d) und 30 g/l (e-f).

Nach der Kristallisationsdruck-Theorie ist die Bildung von Ettringit ausschließlich in Poren < 100 nm expansiv, in größeren Poren führt die Bildung von Ettringit zu keinen bzw. nur geringen Kristallisationsdrücken. Nach der Kristallisationsdruck-Theorie spielt also auch die Porengrößenverteilung der Probekörper eine entscheidende Rolle. Zudem entscheiden letztendlich auch die mechanischen Eigenschaften der Probekörper, im Speziellen die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix, ob es zu einer Dehnung kommt oder nicht. Das Zusammenspiel aus der Bildung von expansiven Phasen, der Porengrößenverteilung und den mechanischen Eigenschaften führt schließlich dazu, dass die Dehnung nicht ausschließlich auf eine bestimmte Menge an neu gebildeten Phasen zurückgeführt werden kann. Zudem können Ettringitkristallite mit einer Größe < 100 nm mit Röntgenbeugung nicht ausreichend erfasst werden. Bei den röntgenographisch gemessenen Ettringitgehalten handelt es sich daher vermutlich nicht um den für die Dehnung primär verantwortlichen Ettringit, sondern vielmehr um Ettringit, der in großen Poren und Rissen gebildet wird bzw. rekristallisiert ist.

5.2.6 Untersuchung der Lagerungslösungen - Sulfatbindung und Auslaugung

Die Untersuchung der Lagerungslösungen diente zum einen als Kontrolle der Lösungszusammensetzung und zum anderen können Informationen über die Sulfatbindung und die Auslaugung von Ca, K und Al gewonnen werden. Die Sulfatbindung und die Auslaugung wurden auf die Oberfläche der in den Lösungen gelagerten Probekörper in mg/cm^2 berechnet. Es muss berücksichtigt werden, dass Zementsteinzylinder und Mörtelprismen gemeinsam gelagert wurden. Das wurde bei allen Mischungen und Lösungen gleichermaßen durchgeführt und das Lösungsvolumen/Probenoberflächen-Verhältnis wurde bei allen Mischungen konstant gehalten ($\sim 15 \text{ l}/\text{m}^2$). Eine Vergleichbarkeit unter den verschiedenen Mischungen ist daher gewährleistet.

Mischungen mit Portlandzement und einem w/z-Wert von 0,5 (M1-M2; M7-M8) zeigen die größte Sulfatbindung, Abbildung 5-35. Mit steigender Sulfatkonzentration nimmt die Sulfatbindung zu, was auf die zunehmende Bildung von Ettringit zurückzuführen ist. Zusätzlich kommt es bei einer Sulfatkonzentration von 3 g/l zu einer Gipsbildung, die zu einer erhöhten Sulfatbindung führt. Mischung M7_Z3_0,5_20°C mit dem HS-Zement zeigt zusammen mit Mischung M8_Z2_0,5_20°C die größte Sulfatbindung. Bei Mischung M7_Z3_0,5_20°C wird zwar bei hohen Sulfatkonzentrationen (3- und 30 g/l) auf Grund des hohen C₃S/C₂S-Verhältnisses des Zementes am meisten Gips gebildet, was aber nicht die große Sulfatbindung bei 1,5 g/l ohne das Auftreten von Gips erklärt. Neben Ettringit und Gips können große Mengen Sulfat von C-(A)-S-H-Phasen adsorbiert werden [Fu et al., 1994]. Zudem spielt die Permeabilität der Probekörper eine wichtige Rolle, weil durch ein dichteres Gefüge generell weniger Sulfat in die Probekörper diffundieren kann. Mit abnehmendem w/z-Wert und steigendem Flugaschegehalt ist daher eine deutliche Abnahme der Sulfatbindung erkennbar. Bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l konnten auf Grund zu großer Messungenauigkeiten keine repräsentativen Werte für die Sulfatbindung gewonnen werden.

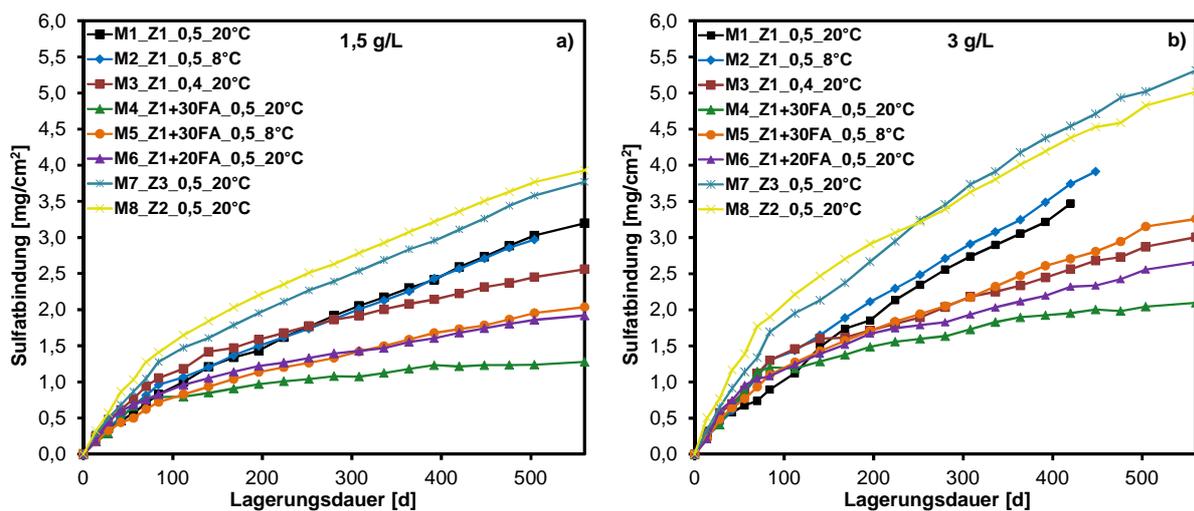


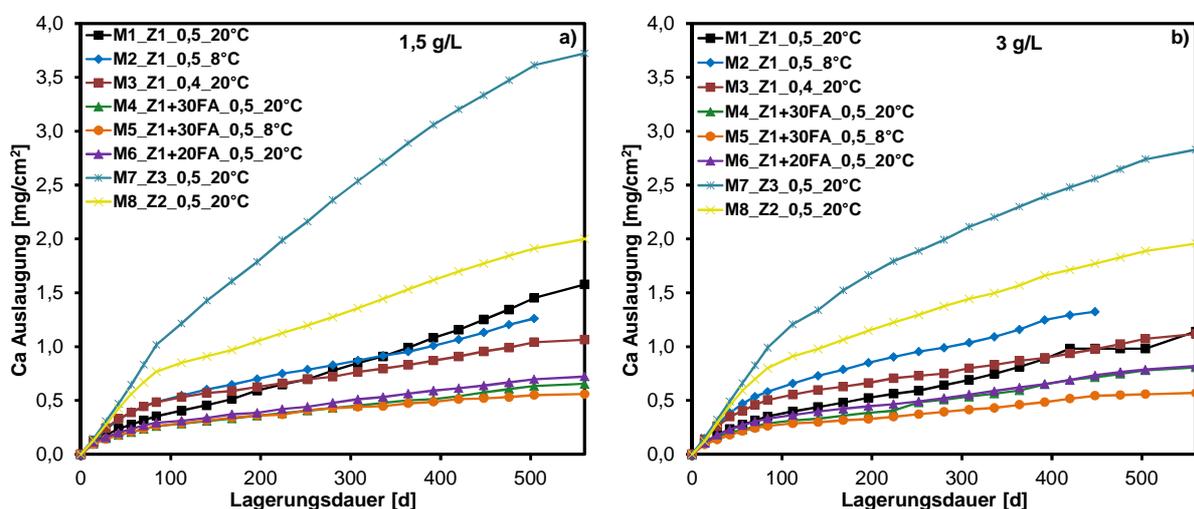
Abbildung 5-35: Sulfatbindung für Mischungen M1-M8 bei Sulfatkonzentrationen von a) 1,5- und b) 3 g/l

Die geringste Sulfatbindung weist Mischung M4_Z1+30FA_0,5_20°C mit 30 M.-% Flugasche bei einer Lagerungstemperatur von 20 °C auf. Hier zeigt sich auch, dass die Sulfatbindung ab ca. einem Jahr Lagerungsdauer nur mehr unwesentlich zunimmt. Generell ist die Sulfatbindung in den ersten Wochen am größten. Mit zunehmender Lagerungsdauer kommt es durch die weitere Hydratation zur Ausbildung eines dichteren Gefüges, was zu einer langsameren Diffusion der Sulfationen in die Probekörper führt. Eine Änderung der Lagerungstemperatur von 20 °C auf 8 °C hat keinen Einfluss auf die Sulfatbindung von Mischungen mit Portlandzement (M1+M2). Bei Mischungen mit 30 M.-% Flugasche (M4+M5) ist bei niedrigeren Lagerungstemperaturen eine deutliche Zunahme der Sulfatbindung zu beobachten, was durch das bereits erwähnte weniger dichte Porengefüge erklärt wird. Mischungen mit Flugasche wurden 90 Tage vorgelagert. Das Gefüge nach der Vorlagerung von Mischung M4 und

Mischung M5 ist zum Zeitpunkt der Sulfatlagerung daher identisch. Eine Aufspaltung der Sulfatbindung der beiden Mischungen findet erst zu einem späteren Zeitpunkt statt, weil die weitere Reaktion der Flugasche bei 8 °C langsamer ist. Die vergleichsweise hohe Sulfatbindung bei 8 °C bei flugaschehaltigen Mischungen erklärt die größeren Ettringitmengen in tieferen Bereichen der Zementsteinzylinder und die damit verbundene größere Dehnung.

Die Auslaugung von Calcium wird vor allem durch Oberflächenlösung von Portlandit und den C-(A)-S-H-Phasen gesteuert, Abbildung 5-36 und [Müllauer et al., 2012; Müllauer et al., 2013]. Die Auslaugung von Calcium ist bei den Mischungen mit Portlandzement unterschiedlich ausgeprägt. Die Mischung mit dem Zement mit einem hohen Sulfatwiderstand (M7) hat nach 560 Tagen Lagerungsdauer eine doppelt so hohe Freisetzung von Calcium als die Mischung mit Zement Z1 (M1+M2). Die Freisetzung von Calcium der drei Mischungen mit unterschiedlichen Portlandzementen korreliert sehr gut mit dem C₃S/C₂S-Verhältnis der Zemente. Mit steigendem C₃S/C₂S-Verhältnis steigen die Portlanditgehalte und die C-(A)-S-H-Phasen haben ein höheres Ca/Si-Verhältnis. Eine Erhöhung der Sulfatkonzentration führt zu einer geringeren Auslaugung von Calcium, weil dieses durch die Gipsbildung gebunden wird. Bei Mischungen mit Flugasche ist die Freisetzung von Calcium am geringsten, weil der Portlanditgehalt und das Ca/Si-Verhältnis der C-(A)-S-H-Phasen geringer ist.

Aluminium wird hauptsächlich durch Oberflächenlösung von Ettringit und AFm freigesetzt [Müllauer et al., 2012; Müllauer et al., 2013]. Mischungen mit Flugasche zeigen bei einer Lagerungstemperatur von 20 °C in diesen Versuchen die größte Auslaugung von Aluminium, was auf die generell höheren Aluminiumgehalte der Flugasche zurückzuführen ist. Eine Abnahme der Lagerungstemperatur von 20 °C auf 8 °C ist bei Mischungen mit Flugasche (M5) mit einer Abnahme der Freisetzung von Aluminium verbunden. Eine Erklärung ist die sinkende Löslichkeit von Ettringit mit abnehmender Temperatur, wodurch mehr Aluminium in Ettringit gebunden wird. Es wird auch generell mehr Ettringit gebildet, was in einem größeren Aluminium-Verbrauch aus der Porenlösung resultiert. Das kann auch die größeren Dehnungen bei Mischungen mit Flugasche bei einer niedrigen Lagerungstemperatur und einer hohen Sulfatkonzentration von 30 g/l erklären.



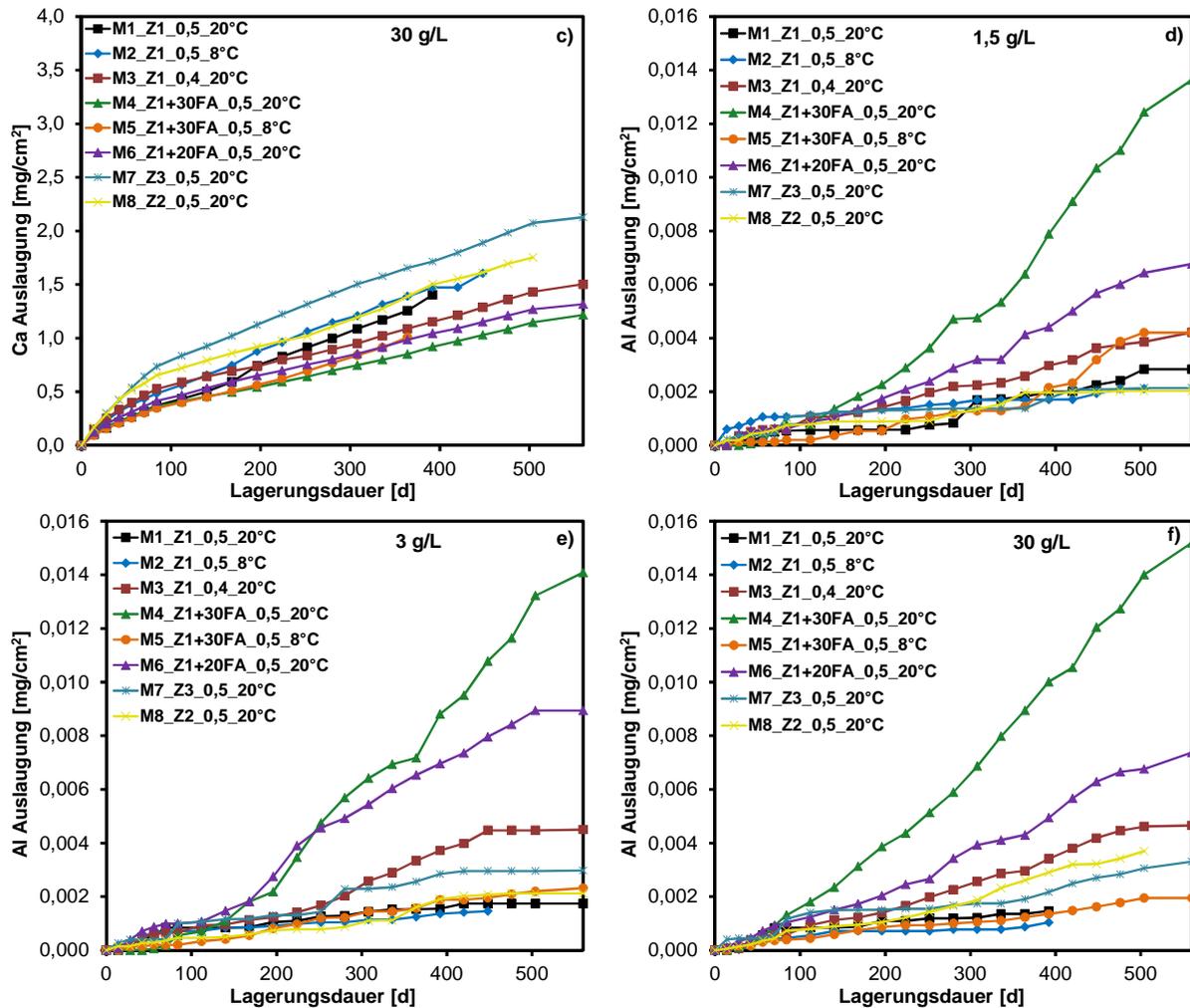


Abbildung 5-36: Auslaugung von Calcium a-c) und Aluminium d-f) für Sulfatlösungen mit einer Konzentration von 1,5-, 3- und 30 g/l in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer für Mischungen M1-M8

Die Auslaugung von Kalium wird vorwiegend über Diffusion gesteuert. Mischungen mit Portlandzement zeigen die größte Auslaugung von Kalium, Abbildung 5-37. Eine zuverlässige Aussage über die Auslaugung oder Bindung von Natrium ist auf Grund der Verwendung von Natriumsulfatlösungen nicht möglich. Bedingt durch das dichtere Porengefüge von Mischungen mit Flugasche wird weniger Kalium ausgelaugt, trotz der höheren Kaliumgehalte der verwendeten Flugasche im Vergleich zu Portlandzement. Das resultiert in generell niedrigeren pH-Werten der Lagerungslösung bei Mischungen mit Flugasche, weil die Auslaugung von Kalium den pH-Wert der Lagerungslösung maßgebend beeinflusst, Abbildung 5-37. Der pH-Wert der Lagerungslösung nimmt mit zunehmender Lagerungsdauer ab, was auf die regelmäßigen Lösungswechsel zurückzuführen ist. Durch eine einsetzende Rissbildung steigt der pH-Wert nach einer bestimmten Lagerungsdauer wieder an, weil neue Transportwege geschaffen werden, durch die die Alkalien verstärkt ausgelaugt werden können. Zudem führt eine Verlängerung des Austausch-Intervalls der Lagerungslösung zu höheren pH-Werten.

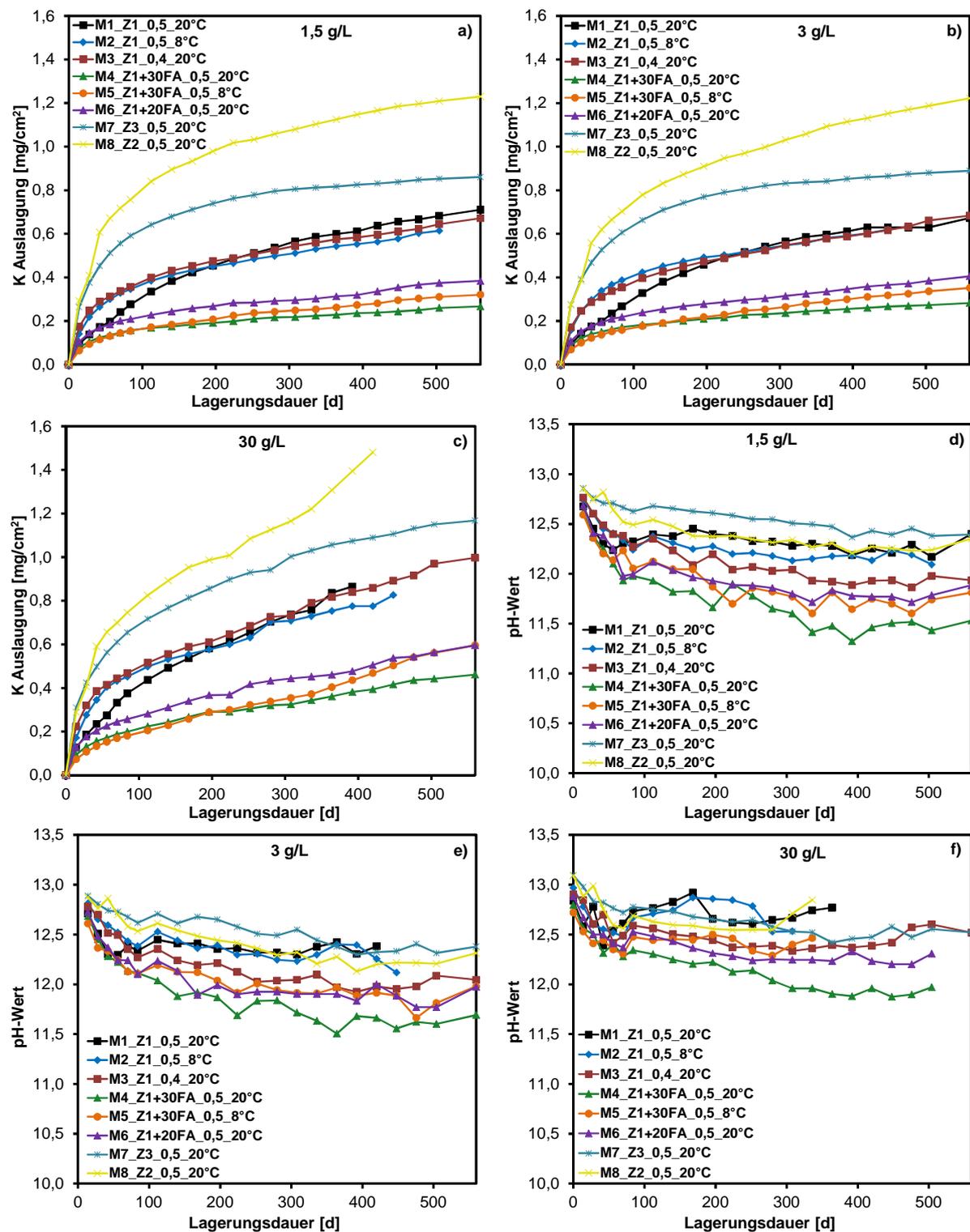


Abbildung 5-37: Auslaugung von Kalium a-c) und pH-Wert der Lagerungslösungen d-f) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer für Mischungen M1-M8

5.2.7 Zusammenfassung der chemischen Mechanismen

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die chemischen Mechanismen bei der Lagerung von Zementsteinzylindern mit unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen in Natriumsulfatlösungen unterschiedlicher Konzentrationen und Temperaturen untersucht und mit den Dehnungen von Flachprismen verglichen. Es zeigt sich, dass bei einer Sulfatlagerung mit zunehmender Lagerungsdauer Ettringit und, bei Sulfatkonzentrationen von 3- und 30 g/l, Gips gebildet wird. Das für die Bildung von Ettringit benötigte Aluminium wird hauptsächlich von AFm-Phasen zur Verfügung gestellt. Bei Mischungen mit Flugasche wird ein großer Teil des zusätzlichen Aluminiums aus der Flugasche in den C-A-S-H-Phasen gebunden. Im Gegensatz zu bisher bekannten Theorien konnte mit ^{29}Si -NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden, dass ein Teil des Aluminiums, das strukturell in den C-S-H-Phasen gebunden ist, für eine Ettringitbildung mobilisiert werden kann. Untersuchungen mit Röntgendiffraktometrie an Pulverproben belegen, dass bei Mischungen mit Flugasche mehr Ettringit gebildet werden kann als bei Mischungen mit nur Portlandzement, abhängig vom C_3A -Gehalt des Zements. Der positive Einfluss von Flugasche auf den Sulfatwiderstand von Beton ist daher vor allem auf den erhöhten physikalischen Widerstand sowie eine geringere Gipsbildung durch die generell niedrigeren Portlanditgehalte und ein geringeres Ca/Si-Verhältnis der C-(A)-S-H-Phasen bei Mischungen mit Flugasche zurückzuführen. Einer Gipsbildung kommt in der Praxis allerdings meist nur eine untergeordnete Rolle zu, da sich Gips, abhängig vom pH-Wert der anstehenden Lösung, erst ab Sulfatkonzentrationen von ca. $> 1,5$ g/l bildet. Bei Sulfatkonzentrationen von 3 g/l kommt es zwar zu einer Gipsbildung, im Vergleich zu in Prüfverfahren üblichen Konzentrationen von 30 g/l ist diese aber deutlich schwächer und in geringeren Tiefen anzutreffen. Hohe Sulfatkonzentrationen führen neben einer überproportionalen Gipsbildung zu einer schnelleren Diffusion der Sulfationen in die Probekörper, wodurch sich generell mehr Ettringit in größeren Tiefenlagen der Zementsteinzylinder bildet. Zusätzlich ist ein deutlicher Einfluss auf die festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen zu sehen. Bedingt durch die großen Ettringit- und Gipsmengen wird Portlandit schneller verbraucht wodurch zusätzliches Calcium aus den C-S-H-Phasen bezogen wird. Es kommt dadurch zu einer Verringerung des Ca/Si-Verhältnisses der C-S-H-Phasen, was mit ^{29}Si -NMR-Spektroskopie durch eine Zunahme der mittleren Kettenlänge beobachtet werden kann. Das Auftreten der sogenannten U-Phase konnte in diesen Versuchen bei keiner Mischung nachgewiesen werden.

Eine Abnahme der Lagerungstemperatur von 20 °C auf 8 °C hat einen Einfluss auf die Bildungsgeschwindigkeit von Ettringit und die Phasengleichgewichte. Bei allen hier untersuchten Mischungen mit Portlandzement ist mit zunehmender Lagerungsdauer eine Änderung der Gitterparameter von oberflächlich gebildetem Ettringit (0-1 mm) zu beobachten. Es kommt zur Bildung von Woodfordit, einem Mischkristall zwischen Ettringit und Thaumasit. Mit zunehmender Lagerungsdauer tritt Thaumasit auf, wobei sich dessen Bildung auf die Oberfläche der Probekörper beschränkt. Die Bildung von Thaumasit ist aber nicht die ursächliche Schädigung in diesen Versuchen. Diese wird durch die Ettringitbildung und die damit verbundene

Dehnung und Rissbildung verursacht. Bei Mischungen mit Flugasche konnte auch nach 560 Tagen Lagerungsdauer kein Thaumasit nachgewiesen werden. Eine Abnahme der Lagerungstemperatur von 20 °C auf 8 °C hat vor allem bei Mischungen mit Flugasche bei einer hohen Sulfatkonzentration von 30 g/l einen deutlichen Einfluss auf die Dehnung von Flachprismen, die bei 8 °C deutlich größer ist als bei 20 °C. Bei niedrigen Lagerungstemperaturen nimmt die Geschwindigkeit der puzzolanische Reaktion der Flugasche ab, wodurch sich ein weniger dichtes Gefüge entwickelt, was zu einer schnelleren Diffusion der Sulfationen in die Probekörper und einer schnelleren Ettringitbildung führt. Die schnellere Diffusion zeigt sich auch in einer größeren Sulfatbindung insgesamt bei niedrigen Temperaturen bei Mischungen mit Flugasche.

Bei der Verwendung eines HS-Zementes zeigt sich, trotz des geringen C_3A -Gehaltes des Zementes, bei allen Sulfatkonzentrationen eine deutliche Ettringitbildung. Die Untersuchung der Gitterparameter von Ettringit zeigt, dass es sich um eine eisenreiche Ettringit-Modifikation handelt. Die Kinetik der Ettringitbildung wird im Vergleich zu allen anderen untersuchten Mischungen nicht von der Sulfatkonzentration, sondern von der Lösungsrate von C_4AF gesteuert, weil sich die Ettringitgehalte in den Zementsteinen aus HS-Zement zwischen den unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen, im Gegensatz zu den anderen Mischungen, nicht voneinander unterscheiden. Bei niedrigen Sulfatkonzentrationen führt die Bildung von eisenreichem Ettringit zu keiner Dehnung, bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l treten hingegen große Dehnungen auf. Die bei einer hohen Sulfatkonzentration deutlichen Dehnungen können auf die größere Übersättigung der Porenlösung in Bezug auf Ettringit und die überproportionale Gipsbildung zurückgeführt werden, die auch eine Gefügeschwächung mit sich bringen kann.

Die Dehnung von Flachprismen wird vor allem auf die Bildung von Ettringit aus AFm-Phasen und, bei Mischungen mit Flugasche, zusätzlich aus C-(A)-S-H-Phasen zurückgeführt. Die Bildung von Gips verstärkt die Dehnung von bereits durch Risse gekennzeichneten Proben. Gips dehnt diese in bereits vorhandenen Rissen weiter aus, weil der Dehnung kein Widerstand mehr entgegengebracht wird. Die ursächliche Schädigung durch Ettringit ist ein Zusammenspiel aus der gebildeten Ettringitmenge und dessen Bildungsgeschwindigkeit, der Porosität und den mechanischen Eigenschaften der Probekörper. Es besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Menge an durch Sulfatangriff gebildetem Ettringit und der Dehnung alleine. Wie genau die Bildung von Ettringit zu einer Dehnung führt, kann anhand dieser Ergebnisse noch nicht festgestellt werden. Die Dehnungsmechanismen werden ausführlich in Kapitel 5.4 behandelt.

5.3 Transportmechanismen der Sulfationen bei einem Sulfatangriff

Die Bildung von Ettringit und Gips in den Probekörpern hängt von der Eindringgeschwindigkeit der Sulfationen ab. Durch die Bildung von Phasen in Poren und durch eine eventuell auftretende Rissbildung verändern sich die Transporteigenschaften für die Sulfationen maßgeblich. Um den Einfluss der Phasenbildung auf die Transporteigenschaften des Porengefüges für die Sulfationen zu untersuchen, wurden Mörtel- und Zementsteinscheiben in Sulfatlösungen und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Referenzlösung gelagert. Nach unterschiedlichen Lagerungszeiten wurden die Porosität und der effektive Diffusionskoeffizient von Cl^- -Ionen ermittelt. Diffusionskoeffizienten wurden nur an Zementsteinscheiben bestimmt, weil bei Mörtelscheiben mit Normmörtel keine repräsentativen Werte für Scheibendicken von 3 mm erzielt werden konnten. Durch die Verwendung größerer Scheibendicken verlängert sich die Versuchsdauer, weshalb keine Diffusionskoeffizienten an Mörtelscheiben durchgeführt wurden. Die Porengrößenverteilung wurde sowohl an Mörtel- als auch an Zementsteinscheiben gemessen. Die Vorlagerungsdauer der Proben wurde in diesen Versuchen auch für Mischungen mit Flugasche auf 28 Tage festgelegt. Bei den Versuchen in Kapitel 5.2 wurden alle Mischungen mit Flugasche vor der Sulfatlagerung 90 Tage hydratisiert. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung und der Diffusionskoeffizienten nach 28 Tagen Sulfat- bzw. Referenzlagerung in einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung sind in Abbildung 5-38 dargestellt. Die Werte in Abbildung 5-38 b) für die effektiven Diffusionskoeffizienten müssen als Relativ- bzw. Vergleichswerte angesehen werden und nicht als Absolutwerte, weil es durch die nachweisliche Bildung von Friedelschen Salz zur Bindung von Cl^- -Ionen kommt.

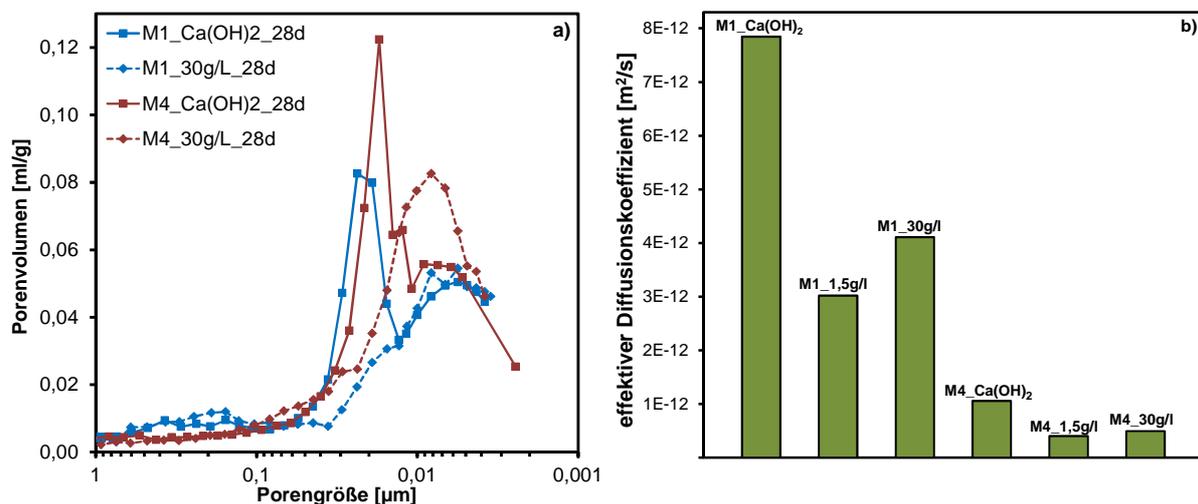


Abbildung 5-38: Einfluss der Sulfatlagerung auf die Porosität von Mörtelproben für Mischung M1_Z1_0,5_20°C ohne Flugasche und Mischung M4_Z1+30FA_0,5_20°C mit 30 M.-% Flugasche nach 28 Tagen Lagerung in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 30 g/l. Für die Porengrößenverteilung von Mörtelproben in Abbildung 5-38 a) liegen keine Messdaten für eine Sulfatkonzentration von 1,5 g/l vor.

Es zeigt sich, dass die Mischung M4_Z1+30FA_0,5_20°C mit 30 % Flugasche einen deutlich geringeren Diffusionskoeffizienten aufweist als Mischung M1_Z1_0,5_20°C mit Portlandzement. Bei Sulfatlagerung kommt es in einer ersten Phase generell zu einer Abnahme der für den Transport von Sulfationen hauptverantwortlichen Porosität, Abbildung 5-38 a). Für die hier untersuchten Mischungen nimmt vor allem der Porengrößenbereich von ca. 10 bis 50 nm deutlich ab, was dem unteren Größenbereich der Kapillarporen entspricht. Die Bildung von Phasen in diesen Kapillarporen führt in einer frühen Phase bei Sulfatangriff daher zu einer Abnahme der Permeabilität, wie Messungen von Zementsteinscheiben in einer Diffusionszelle zeigen, Abbildung 5-38 b). In dieser Phase dringen Sulfationen daher zunehmend langsamer in die Probekörper ein, weil die Transportwege durch die Phasenneubildungen verschlossen werden. Diese erste Phase entspricht Phase 1 bei der Messung der Dehnung der Flachprismen, bei der nur geringe Dehnungen messbar sind, während die Masse, bedingt durch die Sulfatbindung, stetig zunimmt, Abbildung 5-10.

Mit zunehmender Lagerungsdauer in den Sulfatlösungen kommt es, abhängig von der Mischungszusammensetzung und den Lagerungsbedingungen, zu einer Schädigung der Probekörper. Es bildet sich ein Netzwerk von Rissen aus, wodurch neue Transportwege geschaffen werden, Abbildung 5-39 und Abbildung 5-40. Bei hohen Sulfatkonzentrationen ist die Rissbildung ausgeprägter und tritt schneller in tieferen Bereichen auf. In oberflächennahen Bereichen sind die Risse mit Gips gefüllt. In diesem Stadium konnten keine Messungen mit Diffusionszellen durchgeführt werden, da durch die ausgeprägte Rissbildung keine repräsentativen Daten mehr gewonnen werden konnten, weil durch den Transport von Cl⁻-Ionen durch das offene Rissnetzwerk innerhalb kürzester Zeit sehr hohe Chlorid-Konzentrationen in der Referenzkammer der Diffusionszellen gemessen wurden. In diesem Stadium können Sulfationen ungehindert durch das offene Netzwerk von Rissen in die Probekörper eindringen und so zu einer weiteren, schnellen Schädigung beitragen. Der Sulfatangriff ist nach [Brown und Hooton, 2002] in diesem Stadium nicht mehr diffusionsgesteuert. Die Rissbildung zeigt sich neben Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop auch anhand von Messungen der Porosität. Ergebnisse dazu finden sich in Kapitel 5.4. Die Phase, in der die Sulfationen ungehindert in die Probekörper eindringen können, entspricht Phase 2 bei der Messung der Dehnung der Flachprismen.

Die hier gewonnenen Daten für Diffusionskoeffizienten können nicht direkt auf reale Betonbauwerke übertragen werden. Zum einen unterscheiden sich die Transporteigenschaften von Zementsteinproben und Beton und zum andern kommt es an großen Bauwerken zu keiner homogenen Dehnung und ausgeprägten Rissbildung, weil diese unterdrückt werden. Es wären vermutlich Langzeitlagerungen von Betonprobekörpern in Sulfatlösungen notwendig, an denen nach unterschiedlichen Lagerungszeiten RCM-Versuche (Rapid Chloride Migration) durchgeführt werden müssten.

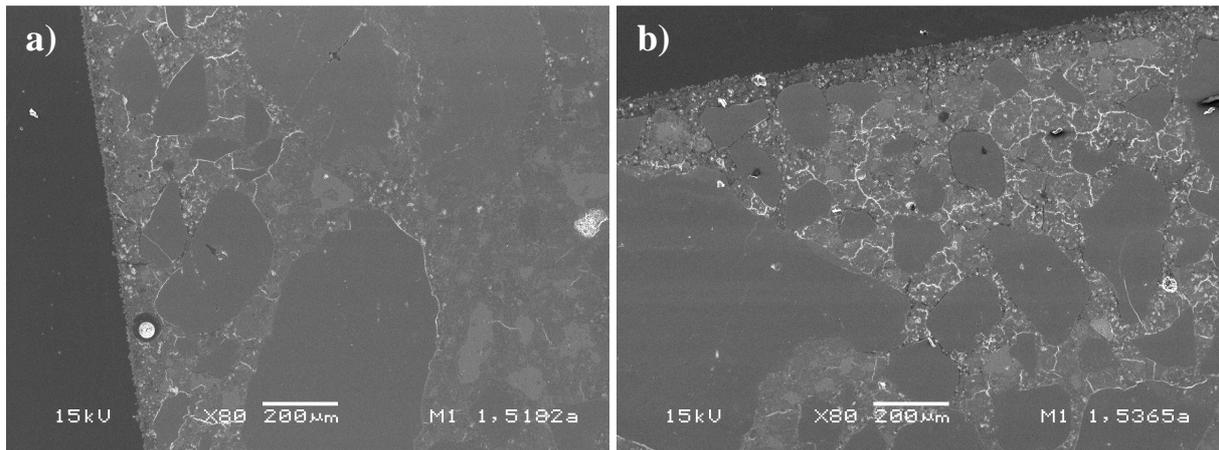


Abbildung 5-39: REM-Aufnahme von der Oberfläche von Mörtelprismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) der Mischung M1_Z1_0,5_20°C nach a) 182 und b) 365 Tagen Lagerung in $1,5 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{l}$.

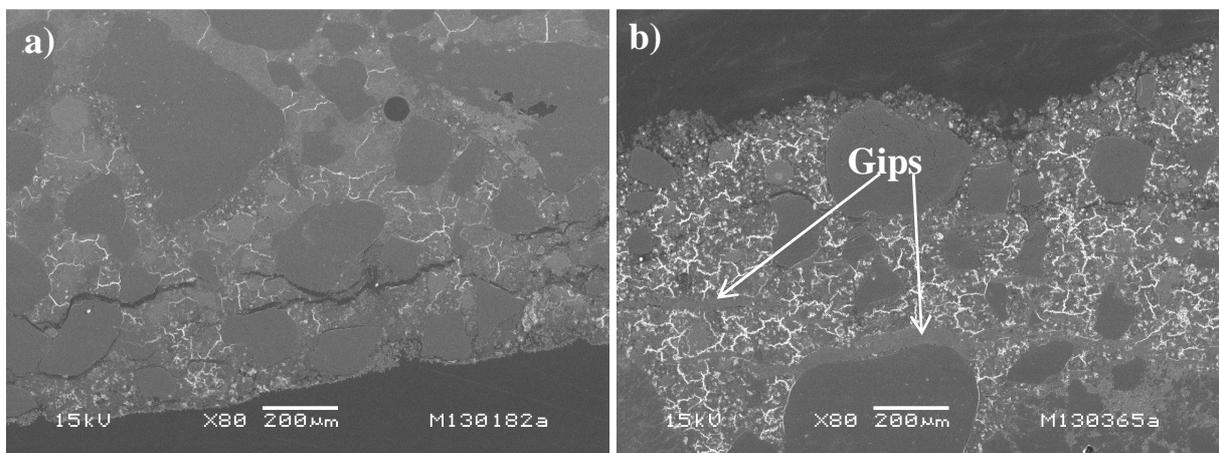


Abbildung 5-40: REM-Aufnahme von der Oberfläche von Mörtelprismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) der Mischung M1_Z1_0,5_20°C nach a) 182 und b) 365 Tagen Lagerung in $30 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{l}$.

5.4 Dehnungsmechanismen

In Kapitel 5.2 wurden die chemischen und mineralogischen Änderungen bei einem Sulfatangriff in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern und deren Auswirkung auf die Dehnung von Flachprismen untersucht. Aus den Ergebnissen ist klar ersichtlich, dass die Bildung von Ettringit aus AFm und bei Mischungen mit Flugasche aus AFm und C-A-S-H-Phasen für die Dehnung verantwortlich ist. Jedoch gibt es keine Korrelation zwischen der Menge an Ettringit und der Dehnung. Wie genau die Dehnung und in Folge eine mögliche Schädigung zustande kommen, kann aus den bisher gewonnenen Ergebnissen noch nicht geklärt werden. Es bleibt die Frage offen, welche der in Kapitel 2.4 dargestellten Expansionstheorien für die Dehnung verantwortlich ist oder ob eine neue Theorie für die Ursache der Dehnung formuliert werden muss.

5.4.1 Dehnung von Hohlzylindern mit definierter Dehnungsbehinderung

In Abbildung 5-41 sind die Ergebnisse der Dehnungsmessungen der Hohlzylinder mit unterschiedlichen Stahlstäben für Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C in Sulfatkonzentrationen mit 1,5 und 30 g/l in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer dargestellt. Die Dehnung der Stahlstäbe nimmt stetig zu, bis eine Enddehnung erreicht wird. Mit zunehmendem Durchmesser der Stahlstäbe nimmt die Dehnung ab. Eine Erhöhung der Sulfatkonzentration führt zu einer deutlich schnelleren Dehnung. Die maximal auftretenden Dehnungen der unterschiedlichen Stahlstäbe sind bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l allerdings nur geringfügig höher als bei einer Sulfatkonzentration von 1,5 g/l.

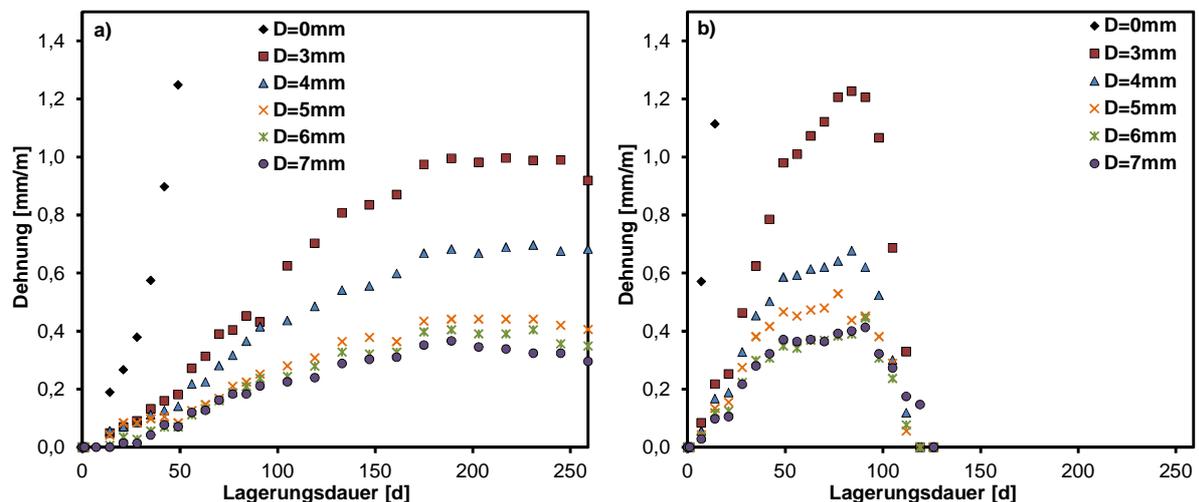


Abbildung 5-41: Dehnung der Hohlzylinder mit unterschiedlichen Stahlstäben bzw. einer Feder ($D=0\text{mm}$) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in Sulfatlösungen mit einer Konzentration von a) 1,5 und b) 30 g/l für Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C; D = Durchmesser des verjüngten Bereichs der Stahlstäbe

Die freie Dehnung der Hohlzylinder in Abbildung 5-42 lässt sich, wie bereits bei den Dehnungsmessungen der Flachprismen beobachtet und von [Clifton et al., 1999] beschrieben, in unterschiedliche Phasen einteilen. Am Anfang nimmt die freie Dehnung nur sehr langsam zu

(Phase 1), bis ein Punkt erreicht wird, ab dem die Dehnung exponentiell zunimmt (Phase 2), bis die Dehnungsgeschwindigkeit wieder geringer wird und die Dehnung schließlich nicht mehr weiter ansteigt (Phase 3). Das von [Clifton et al., 1999] beschriebene zwei-Phasen Modell wird um eine dritte Phase erweitert, die durch eine nur geringe Dehnung charakterisiert ist, weil das Reaktionspotential expansiver Phasen erschöpft ist. Bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l nimmt die freie Dehnung bis zu ca. 30 Tagen nur geringfügig zu, steigt anschließend stark an und nimmt ab ca. 70 Tagen nur mehr unwesentlich zu, bis ab ca. 120 Tagen Lagerungsdauer keine weitere Dehnung mehr auftritt. Bei einer niedrigen Sulfatkonzentration von 1,5 g/l ist das gleiche Verhalten zu beobachten, allerdings tritt der Übergang von Phase 1 zu Phase 2 zu einem späteren Zeitpunkt auf (nach ca. 90 Tagen). Bei einer niedrigen Sulfatkonzentration sind die Hohlzylinder bei der Messung der freien Dehnung in Phase 2 gebrochen, weshalb keine weiteren Messungen mehr möglich waren. Zu dem Zeitpunkt, an dem die Dehnung stark zunimmt (ca. 30 Tage bei 30 g/l und 90 Tage bei 1,5 g/l), setzt auch eine makroskopische, netzwerkartige Rissbildung und eine durchgehende Gefügeschädigung der Hohlzylinder ein. In Phase 1 treten keine Risse auf. Proben mit Stahlstäben sind im Vergleich zur freien Dehnung durch Längsrisse gekennzeichnet, Abbildung 5-45.

Die Expansionsspannung σ_{Exp} wurde aus der Längenänderung Δx zum jeweiligen Zeitpunkt für die unterschiedlichen Stahlstäbe mit Stahlstabkonstanten k und der Querschnittsfläche A der Hohlzylinder nach Gleichung 8 berechnet; für Einzelwerte siehe Tabellen im Anhang A-VII. Dazu wurde zu jedem Messzeitpunkt die Dehnung Δx der unterschiedlichen Stahlstäbe gegen die Werte A/k aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden durch den Nullpunkt ergibt sich die Expansionsspannung zum jeweiligen Zeitpunkt, vgl. auch Abbildung 5-44.

$$\sigma = \frac{k}{A} \cdot \Delta x$$

Gleichung 8

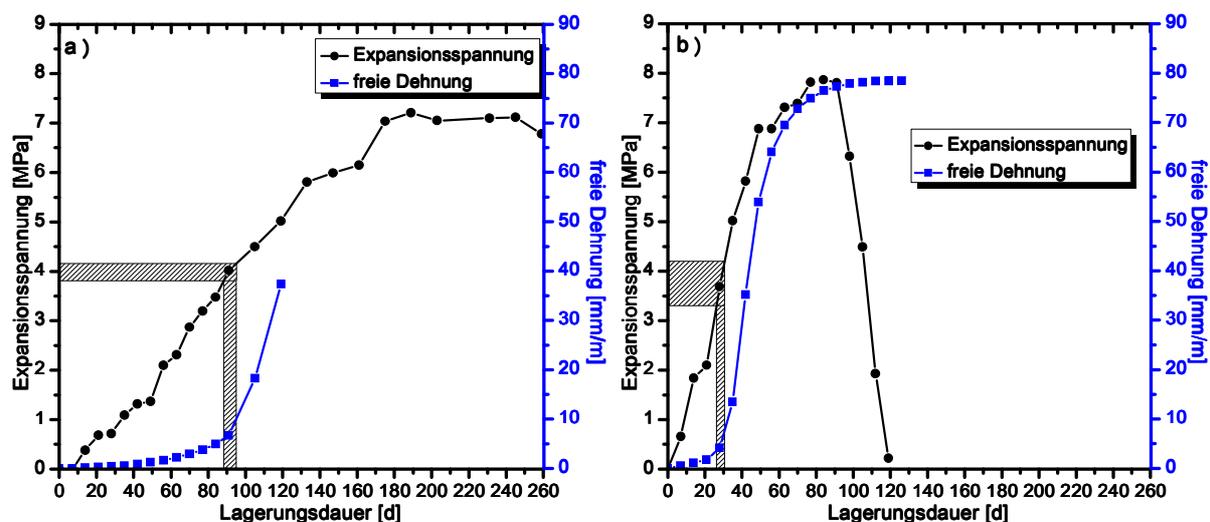


Abbildung 5-42: Berechnete Expansionsspannung und freie Dehnung in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in Sulfatlösungen mit einer Konzentration von a) 1,5 und b) 30 g/l für Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C, für Werte siehe Tabellen im Anhang A-VII.

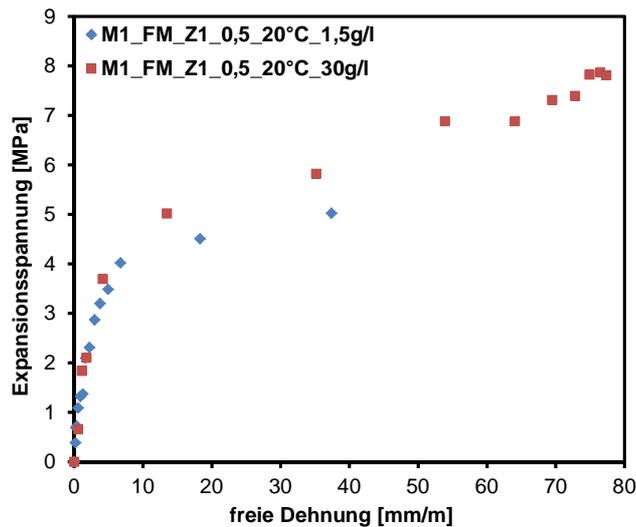


Abbildung 5-43: Zusammenhang zwischen der freien Dehnung und der Expansionsspannung von Hohlzylindern für Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C

Die Expansionsspannung nimmt bei allen hier untersuchten Mischungen kontinuierlich mit der Lagerungsdauer zu. Die rapide Zunahme der freien Dehnung beim Übergang von Phase 1 zu Phase 2 setzt sowohl bei einer niedrigen als auch bei einer hohen Sulfatkonzentration zu dem Zeitpunkt ein, an dem die berechnete Expansionsspannung in etwa 4 MPa erreicht, was annähernd der Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix entspricht, Abbildung 5-42 und Abbildung 5-43. Die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix wurde nicht experimentell bestimmt, kann nach [VDZ, 2000] aber aus der Biegezugfestigkeit bzw. der Druckfestigkeit abgeschätzt werden, die an Normprismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) bestimmt wurden. Nach [VDZ, 2000] ist die Zugfestigkeit ca. die Hälfte der Biegezugfestigkeit, was bei einer Biegezugfestigkeit von 9,8 MPa für Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C (Tabelle A-I 2) eine Zugfestigkeit von 4,9 MPa ergibt. Aus der Druckfestigkeit von 56,0 MPa kann die Zugfestigkeit nach der Formel $f_{\text{ccm}} = 0,30 \cdot f_{\text{ck}}^{2/3}$ berechnet werden, mit der Zugfestigkeit f_{ccm} und der Druckfestigkeit f_{ck} , was eine Zugfestigkeit von 4,39 MPa ergibt.

Abbildung 5-44 zeigt die aus der Regressionsgeraden durch den Nullpunkt berechnete maximale Expansionsspannung $\sigma_{\text{Exp,max}}$ für Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C durch Auftragen der maximalen Dehnung Δx_{max} der verschiedenen Stahlstäbe über den jeweiligen Werten von A/k . Die maximalen Werte für die Expansionsspannung unterscheiden sich geringfügig von den Werten in Abbildung 5-42, wo die Expansionsspannung in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer berechnet wurde. Die maximal gemessenen Expansionsspannungen von $7,27 \pm 0,47$ MPa und $8,35 \pm 0,43$ MPa der Hohlzylinder bei der Lagerung in Sulfatlösungen von 1,5 und 30 g/l sind damit in etwa doppelt so hoch als theoretisch notwendig ist, um eine Schädigung hervorzurufen.

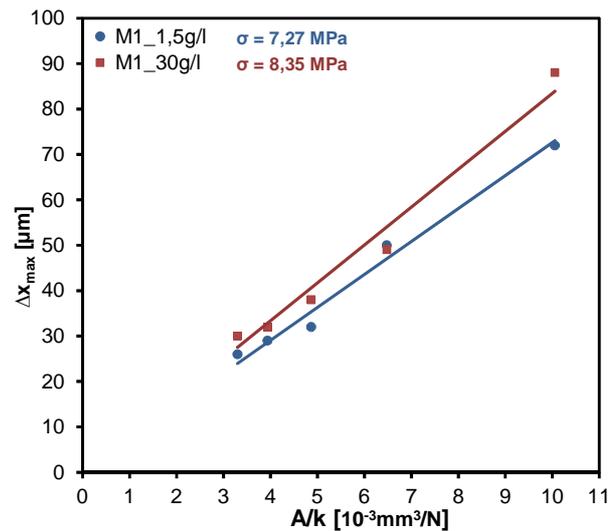


Abbildung 5-44: Regressionsgeraden zur Ermittlung der maximalen Expansionsspannung für Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 1,5 und 30 g/l.

Die schnelle Zunahme der freien Dehnung setzt also ein, wenn der durch die Kristallisation expansiver Phasen aufgebaute Kristallisationsdruck und die daraus resultierende Expansionsspannung die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix überschreitet, was zu einer ausgeprägten, netzwerkartigen Rissbildung und durchgehenden Gefügeschädigung führt. Diese Theorie wird durch mikroskopische Untersuchungen von z.B. Chabrelie unterstützt, wonach die Änderung des Dehnungsverhaltens von Flachprismen mit der einsetzenden Rissbildung einhergeht [Chabrelie, 2010].

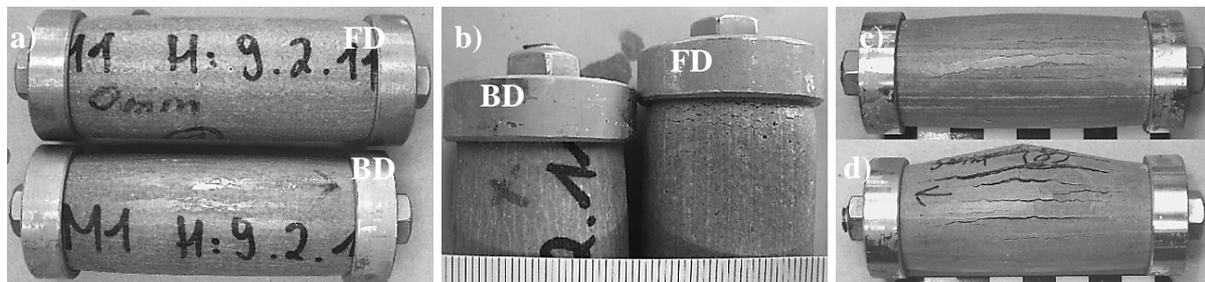


Abbildung 5-45: a+b) Vergleich zwischen freier (FD) und behinderter (BD) Dehnung für Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C in 30 g/L Sulfatlösung, c) Rissbildung und Querdehnung nach 105 Tagen und d) Aufbrechen der Hohlzylinder und vollständige Zerstörung nach 112 Tagen

Die Ergebnisse der Messung der freien Dehnung und der Expansionsspannung zeigen, dass die ursächliche Schädigung, die zu der exponentiellen Dehnung und Rissbildung in Phase zwei führt, in der ersten Phase, im Fall von 30 g/l in den ersten 30 Tagen, stattfindet. Von besonderem Interesse sind daher die chemischen und mineralogischen Reaktionen und deren Auswirkung auf die Porengrößenverteilung in dieser ersten Phase. Die schnelle Dehnung in der zweiten Phase findet statt, weil bereits eine durchgehende Gefügeschädigung eingetreten ist, wodurch der weiteren Dehnung nur mehr ein geringer Widerstand entgegengebracht wird.

Es reichen daher bereits geringe Kristallisationsdrücke und Spannungen aus, um eine schnelle Dehnung in Phase 2 zu erzeugen.

Die bisherigen chemischen und mineralogischen Untersuchungen an Zementsteinproben zeigten, dass die Bildung von Ettringit aus AFm für die Dehnung verantwortlich ist, jedoch gibt es keinen Zusammenhang zwischen der Menge an neu gebildetem Ettringit und der Dehnung. Bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l wurden nach 0, 33 und 70 Tagen Lagerungsdauer Bruchstücke von parallel gelagerten Hohlzylindern mit Röntgenbeugungsanalyse und Quecksilberdruckporosimetrie untersucht; bei einer Sulfatkonzentration von 1,5 g/l nach 0, 84 und 260 Tagen Lagerungsdauer, Abbildung 5-46 bis Abbildung 5-49.

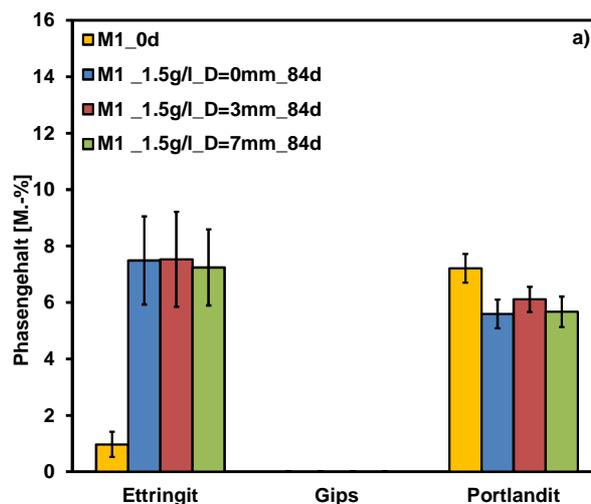


Abbildung 5-46: Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse von Bruchstücken parallel gelagerter Hohlzylinder von Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C nach 84 Tagen Lagerung (Ende Phase 1) in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 1,5 g/l bei freier ($D = 0$ mm) und behinderter ($D = 3$ und 7 mm) Dehnung.

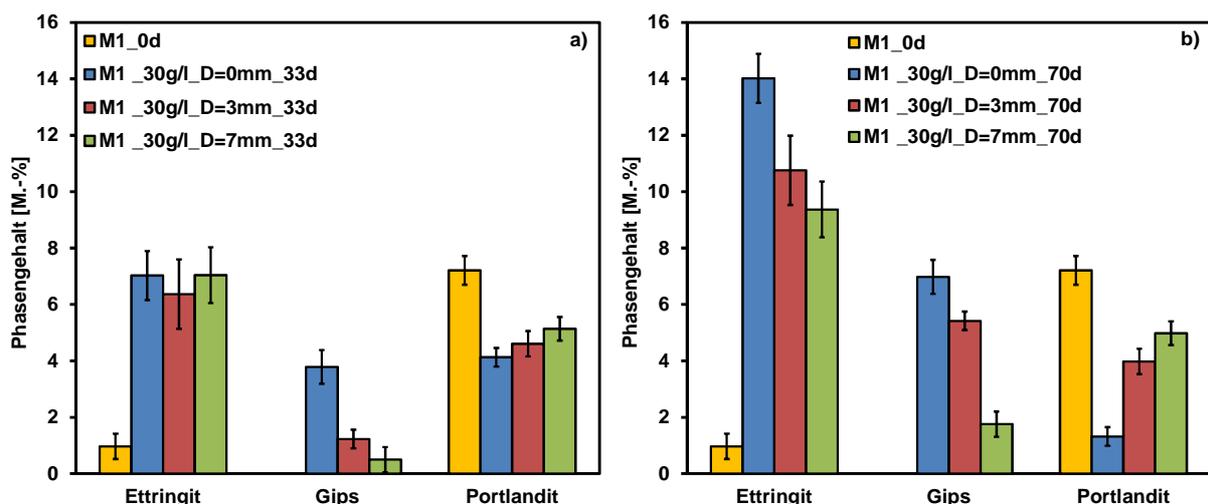


Abbildung 5-47: Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse von Bruchstücken parallel gelagerter Hohlzylinder von Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C nach a) 33 (Ende der ersten Phase) und b) 70 Tagen Lagerung (Phase 2) in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 30 g/l bei freier ($D = 0$ mm) und behinderter ($D = 3$ und 7 mm) Dehnung.

Bei der Lagerung der Hohlzylinder in den Sulfatlösungen wird Ettringit und bei einer hohen Sulfatkonzentration Gips gebildet, während die Menge an Portlandit abnimmt, Abbildung 5-47. AFm-Phasen konnten vor Beginn der Sulfatlagerung nicht mit Röntgenbeugungsanalyse nachgewiesen werden. Bei den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalyse fällt auf, dass der Übergang von der ersten Phase zur zweiten Phase der freien Dehnung sowohl bei einer niedrigen als auch bei einer hohen Sulfatkonzentration bei gleichen Ettringitgehalten von ca. 7 M.-% einsetzt, Abbildung 5-46 und Abbildung 5-47. Zu diesem Zeitpunkt sind die Ettringitgehalte auch unabhängig vom Behinderungsgrad der Stahlstäbe, innerhalb der Messfehler, gleich. Aus den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalyse scheint also eine bestimmte Menge an Ettringit für den Aufbau der Expansionsspannung verantwortlich zu sein. Ist eine kritische Ettringitmenge erreicht, dann kommt es zu einer schnellen Dehnung und Rissbildung. In der zweiten Dehnungsphase (Phase 2) nehmen bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l bei einer Lagerungsdauer von 70 Tagen die Mengen an Ettringit und Gips weiter zu, wobei mit abnehmendem Durchmesser der Stahlstäbe die Mengen an Ettringit und Gips schneller zunehmen, weil die Dehnung mit zunehmendem Stahlstabdurchmesser mehr unterdrückt wird, wodurch weniger Platz für die Kristallisation in z.B. entstandenen Rissen geschaffen wird. Bei der Bestimmung der Porengrößenverteilung mit Quecksilberdruckporosimetrie zeigt sich, dass bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l nach einer Lagerungsdauer von 70 Tagen bei Proben ohne Dehnungsbehinderung das Porenvolumen durch das Auftreten makroskopischer Risse deutlich zunimmt, Abbildung 5-49. Dieser Effekt nimmt mit zunehmender Dehnungsbehinderung ab. Mit steigender Dehnung der Stahlstäbe und steigender Spannung wird auch zunehmend die Bildung von Ettringit und Gips unterdrückt, weil höhere Übersättigungen der Porenlösung für deren Kristallisation benötigt werden.

Aus den bisher gewonnenen Ergebnissen der chemischen und mineralogischen Untersuchungen der Zementsteinzylinder ist klar, dass nicht die Menge von Ettringit alleine ausschlaggebend für eine Dehnung und Rissbildung ist, vgl. Abbildung 5-34. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse in Abbildung 5-46 und Abbildung 5-47 lassen dies aber vermuten, weil die Änderung des Dehnungsverhaltens bei beiden Sulfatkonzentrationen bei einer gleichen Ettringitmenge eintritt. Entscheidend ist neben der Menge an durch Sulfatangriff gebildeten Ettringit aber vor allem auch das für die Kristallisation zur Verfügung stehende Porenvolumen, wobei nach der Kristallisationsdruck-Theorie nicht die Gesamtporosität ausschlaggebend ist, sondern nur ein definierter Porengrößenbereich (ca. < 100 nm), siehe z.B. [Scherer, 1999; Scherer, 2004]. Der Kristallisationsdruck in großen Poren reicht nicht aus, um Spannungen zu erzeugen, die eine Dehnung oder eine Schädigung hervorrufen können.

Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung mit Quecksilberdruckporosimetrie zeigen für Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C vor der Lagerung in den Sulfatlösungen im Bereich von ca. 19 bis 44 nm ein ausgeprägtes Maximum in der Porengrößenverteilung, das mit zunehmender Lagerungsdauer mit Ettringit gefüllt wird, Abbildung 5-48 bis Abbildung 5-50. Kristallwachstum von Ettringit in diesen Poren kann nach Gleichung 10, unter der Annahme kugelförmiger

Poren und einer Grenzflächenenergie für Ettringit von $0,1 \text{ J/m}^2$ [Scherer, 2004], zu theoretischen Kristallisationsdrücken von 9,09 bis 21,05 MPa führen. Vergleichsmessungen an in einer gesättigten Ca(OH)_2 Lösung gelagerten Proben weisen auch nach 33 Tagen Lagerungsdauer noch ein ausgeprägtes Maximum in der Porengrößenverteilung im Bereich von 19-44 nm auf. Die Füllung dieses Porenraumes kann daher nicht auf die fortschreitende Hydratation zurückgeführt werden, Abbildung 5-49.

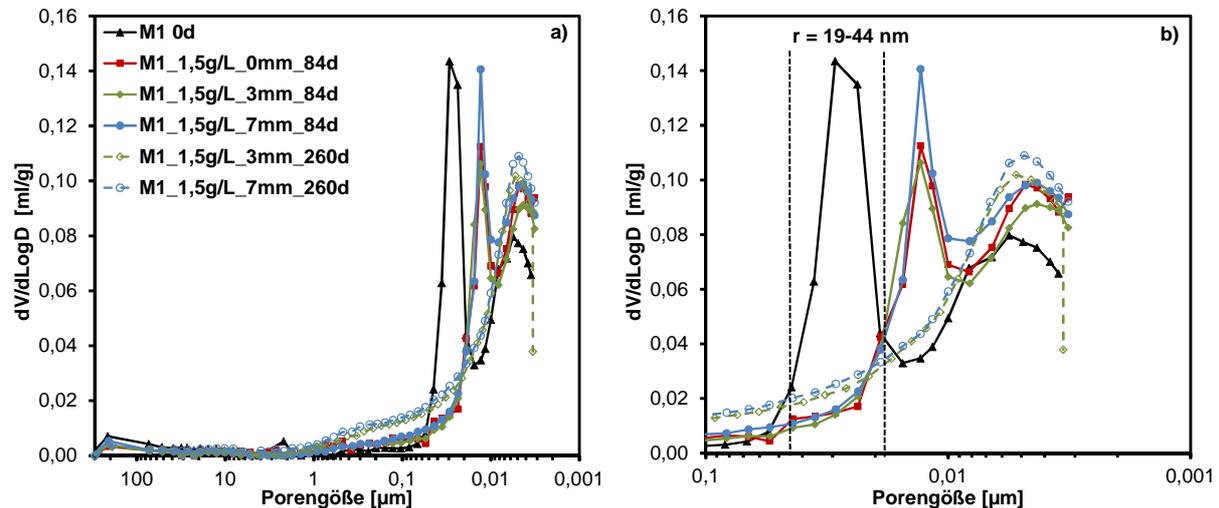


Abbildung 5-48: a) Porengrößenverteilung von Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C nach 0, 84 (Ende der ersten Phase) und 260 Tagen Lagerung in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 1,5 g/l für Hohlzylinder mit einer Dehnungsbehinderung durch Stahlstäbe mit einem Durchmesser $D = 0, 3$ und 7 mm und b) vergrößerter Ausschnitt des dehnungsrelevanten Porenvolumens von a)

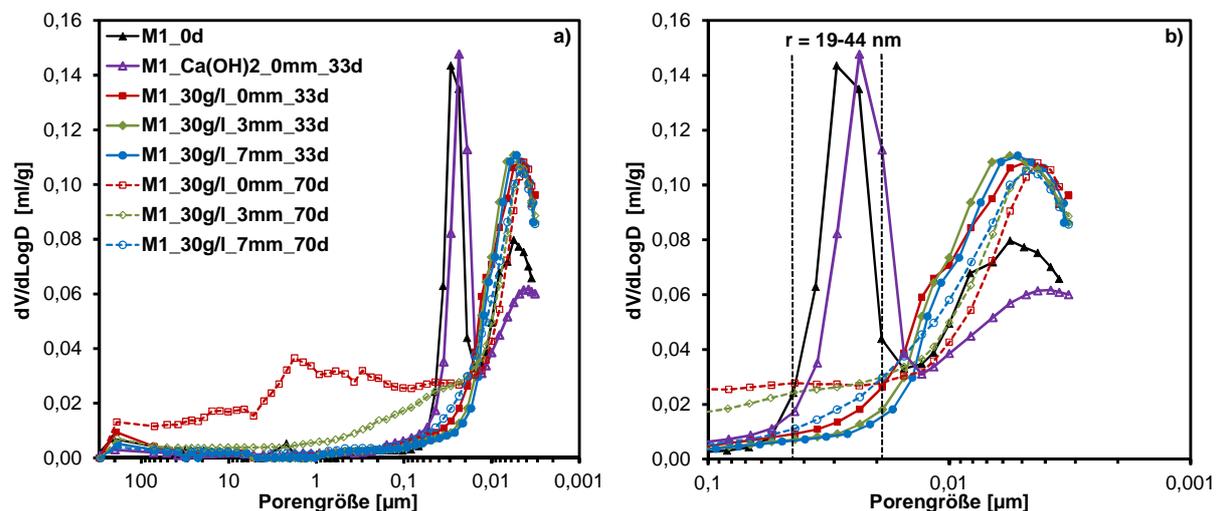


Abbildung 5-49: a) Porengrößenverteilung von Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C nach 0, 33 (Ende der ersten Phase) und 70 Tagen Lagerung in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 30 g/l für Hohlzylinder mit einer Dehnungsbehinderung durch Stahlstäbe mit einem Durchmesser $D = 0, 3$ und 7 mm und b) vergrößerter Ausschnitt des dehnungsrelevanten Porenvolumens von a)

In Abbildung 5-50 zeigt sich, dass bereits nach einer Lagerungsdauer von 21 Tagen bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l dieser Porengrößenbereich vollständig mit Ettringit gefüllt ist.

Die Spannungen steigen aber mit Beginn der Sulfatlagerung kontinuierlich an. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich Kristallisationsdrücke ab dem Zeitpunkt ausbilden, an dem wachsende Kristalle gegen die Porenwände Druck ausüben und durch eine ausreichende Übersättigung deren Wachstum weiter vorangetrieben wird. Eine vollständige Porenfüllung der Poren 19-44 nm ist in diesem Fall nicht zwingend notwendig, um Expansionsspannungen durch Kristallisationsdruck zu erzeugen. Dass eine vollständige Porenfüllung nicht Voraussetzung ist, um Kristallisationsdruck zu erzeugen, zeigten z.B. [La Iglesia et al., 1997]. Hier wiesen auch Proben mit nicht vollständig gefüllten Poren Schäden durch die Kristallisation von Salzen auf. Ettringit hat ein bevorzugtes, nadeliges Kristallwachstum, was erklären kann, warum keine vollständige Porenfüllung Voraussetzung ist, um einen Kristallisationsdruck gegen die Porenwände auszuüben. Eine andere Erklärung, warum Spannungen bei scheinbar nicht vollständig gefüllten Poren auftreten, könnte sein, dass die Messungen mit Hg-Druck- Porosimetrie und Röntgenbeugungsanalyse an den Hohlzylindern einen Mittelwert über die gesamte Dicke der Probekörper darstellen. Trotz der sehr geringen Diffusionswege der Sulfationen von 1,25 mm aufgrund der geringen Wandstärke der Hohlzylinder von 2,5 mm ist davon auszugehen, dass die hier beschriebenen Vorgänge in den äußeren Schichten zeitlich früher stattfinden als im Kernbereich der Probekörper. Während Poren im Randbereich bereits vollständig mit Ettringit gefüllt sind und Kristallisationsdrücke generiert werden, können Poren im Kernbereich noch teilweise frei von Ettringit oder nur teilweise gefüllt sein. Die Messungen stellen aber einen Durchschnitt über den gesamten Probekörper dar.

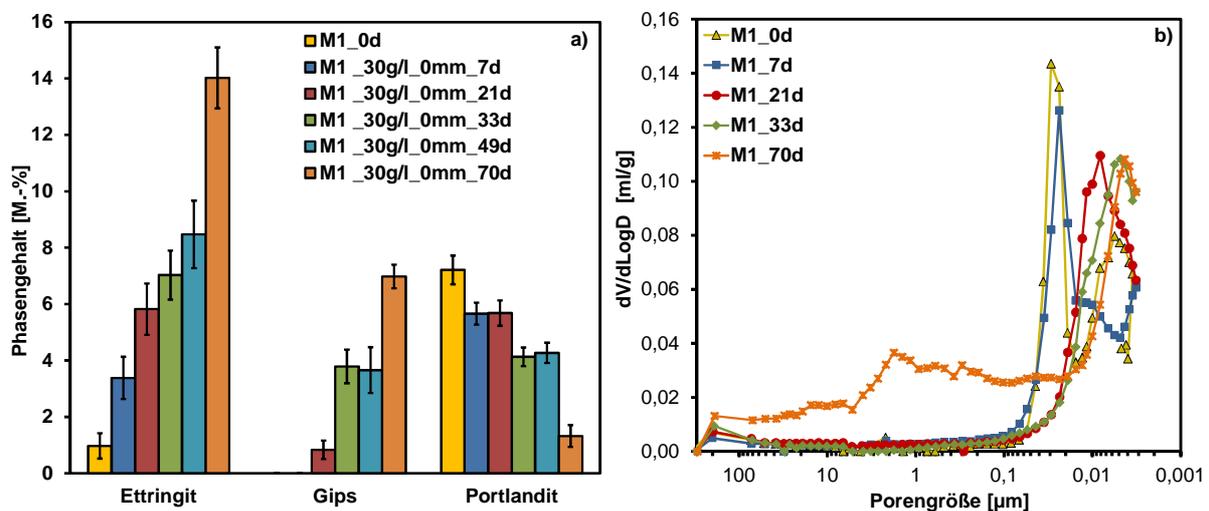


Abbildung 5-50: a) Ergebnisse der quantitativen Röntgenbeugungsanalyse von Bruchstücken parallel gelagerter Hohlzylinder von Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C bei freier Dehnung in einer Sulfatkonzentration von 30 g/l in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer und b) Porengrößenverteilung dieser Probe

Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung zeigen zudem, dass die Porosität im Bereich < 10 nm bei einer Sulfatlagerung leicht zunimmt, was darauf schließen lässt, dass die Bildung von Ettringit in diesen kleinen Poren durch die Oberflächenenergie an den Porenwänden unterdrückt wird, Abbildung 5-48 und Abbildung 5-49. Die Zunahme der Porosität im Größen-

bereich < 10 nm kann auch ein Indiz dafür sein, dass es durch die Bildung von Ettringit zu einer Lösung von AFm-Phasen kommt, die in den Zwischenschichten der C-S-H-Phasen eingelagert sind [Yu et al., 2012; Yu et al., 2013].

Der wesentliche Unterschied zwischen einer hohen und einer niedrigen Sulfatkonzentration kann auf die unterschiedliche Bildungsgeschwindigkeit von Ettringit zurückgeführt werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit von Ettringit und der damit verbundene Spannungsaufbau nehmen mit steigender Sulfatkonzentration zu, weil die Sulfationen schneller in die Hohlzylinder eindringen. Nach z.B. [Chatterji, 2005] führt eine langsamere Bildung von Ettringit zu geringeren Kristallisationsdrücken, weil die Kinetik der Ettringitbildung die Ausbildung von Kristallisationsdrücken beeinflusst. Das liegt vor allem an der Tatsache, dass der dehnungsrelevante Ettringit in kleinen Poren metastabil ist, und sich mit der Zeit wieder löst, siehe z.B. [Espinosa-Marzal und Scherer, 2010]. Thermodynamisch gesehen sind große Kristalle stabiler als kleine Kristalle, weil sie ein kleineres chemisches Potential haben. Zudem ist die Löslichkeit eines Kristalles, der unter Druck steht, größer als die eines Kristalles gleicher Größe, der nicht unter Druck steht. Bei einem langsamen Kristallwachstum in kleinen Poren können sich kleine Kristalle, die unter Druck stehen, wieder lösen und durch Diffusion ihrer Bestandteile im Porensystem in größeren Poren rekristallisieren. Setzt man Gleichung 9 und Gleichung 10 gleich, so zeigt sich, dass ein kleiner Kristall mit einer Lösung einer höheren Konzentration im Gleichgewicht steht als ein großer Kristall, Gleichung 3. Die Krümmung κ_{cl} wird bei zylindrischen Poren durch die Radien r_1 und r_2 beschrieben. Bei kugelförmigen Poren ist r_1 gleich r_2 . Stehen zwei Kristalle unterschiedlicher Größe durch z.B. das offene Porensystem in Verbindung und stehen sie in Kontakt mit einer Lösung der gleichen Konzentration, die der Gleichgewichtskonzentration des kleinen Kristalls entspricht, dann wächst der größere Kristall auf Kosten des kleineren Kristalls weiter, weil die Lösungen in Bezug auf einen größeren Kristall übersättigt ist. Durch das weitere Wachstum des großen Kristalles wird, im Fall von Ettringit, weiter Aluminium aus der Porenlösung verbraucht, wodurch ein kleiner Ettringit-Kristall untersättigt wird und sich löst. Ettringitkristalle in kleinen Poren sind daher als metastabil zu betrachten. Das erklärt auch, warum bei Schadensfällen meist große Ettringitkristalle in größeren Poren und Rissen gefunden werden. Diese sind jedoch nicht Ursache der Schädigung, sondern Rekristallisationsprodukte. Zu gleichen Ergebnissen kommen z.B. auch [Scrivener und Taylor, 1993] bei Untersuchungen zur späten Ettringitbildung, die große Ettringitkristalle in Rissen und großen Poren als ein Rekristallisationsprodukt ansehen, nicht aber als die Ursache der Schädigung.

$$\sigma_c = \frac{RT}{v_c} \ln\left(\frac{Q}{K}\right) \quad \text{Gleichung 9}$$

$$\sigma_c = \gamma_{cl} \kappa_{cl} \quad \text{mit} \quad \kappa_{cl} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad \text{Gleichung 10}$$

Bei der Interpretation der Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse muss beachtet werden, dass Ettringitkristalle in dem für die Entstehung der Kristallisationsdrücke ermittelten Porengrößenbereich mit Röntgenbeugung auf Grund der geringen Größe der Kristalle nicht quantitativ erfasst werden können. Bei den Werten für Ettringit in Abbildung 5-46, Abbildung 5-47 und Abbildung 5-50 a) handelt es sich vermutlich nicht um den für die Dehnung primär verantwortlichen Ettringit, sondern vielmehr um Ettringit, der in größeren Poren parallel kristallisiert bzw. mit zunehmender Lagerungsdauer rekristallisiert. Mit der Röntgenbeugungsanalyse kann daher nicht eindeutig nachgewiesen werden, dass es sich bei den Phasen, die sich in den kleinen Poren (19-44 nm) bilden, tatsächlich um Ettringit handelt. Die chemischen und mineralogischen Untersuchungen dieser Mischung unter gleichen Lagerungsbedingungen in Kapitel 5.2 zeigten aber, dass ausschließlich Ettringit und bei hohen Sulfatkonzentrationen Gips in nachweisbaren Mengen gebildet wurde. Keine weiteren Phasen kommen daher als mögliche Reaktionsprodukte in Frage, die dieses Porenvolumen füllen können. Der Porenbereich zwischen 19 und 44 nm wird aber ausschließlich mit Ettringit gefüllt und nicht mit Gips, weil zum einen nach 21 Tagen Lagerungsdauer bei Hohlzylindern mit Stahlstäben Gips nur < 1 M.-% auftritt, was für die Füllung der kleinen Poren (19-44 nm, ca. 7 vol.-%) nicht ausreichen würde. Die Bildung von Gips ist zudem auf Grund der hohen pH-Werte > 13 in der Porenlösung nicht möglich [Bellmann et al., 2006a]. Das konnte auch durch eigene Simulationen mit dem Programm PHREEQC berechnet werden [Parkhurst und Appelo, 1999]. Aus den Untersuchungen in Kapitel 5.2 hat sich gezeigt, dass Gips ausschließlich in Bereichen gebildet wird, die durch eine Auslaugung und bereits einsetzende Rissbildung gekennzeichnet sind. Darüber hinaus können die Dehnungen und Expansionsspannungen bei einer niedrigen Sulfatkonzentration von 1,5 g/l nur durch die Bildung von Ettringit erklärt werden, weil es hier zu keiner Bildung von Gips oder weiterer Phasen kommt, Abbildung 5-46 und Abbildung 5-48. Die Gipsbildung verstärkt aber die freie Dehnung in der schnellen Dehnungsphase durch Kristallisation in Rissen und großen Poren, weil hier auch geringe Kristallisationsdrücke ausreichen, um das bereits geschädigte Gefüge weiter zu dehnen. Die Bildung von Gips ist nicht die Ursache der Dehnung. Zu gleichen Schlussfolgerungen kommt z.B. auch [Därr, 1977] in seiner Dissertation.

Die nachweisliche Bildung von Ettringit in kleinen Poren lässt darauf schließen, dass sich dieser nicht topochemisch am Ort des Aluminats bildet, wie es z.B. in Arbeiten von [Bentur und Ish-Shalom, 1974; Ish-Shalom und Bentur, 1974; Ish-Shalom und Bentur, 1975; Lafuma, 1929] vermutet wurde. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich Ettringit aus einer übersättigten Porenlösung bildet. Voraussetzung dafür ist, dass die Poren über das Porensystem miteinander verbunden sind, was den Transport der benötigten Ionen ermöglicht. Das Wachstum gegen die Porenwand setzt, wie in der Kristallisationsdruck-Theorie beschrieben, einen dünnen Film von Lösung zwischen der Porenwand und der wachsenden Kristallfläche voraus, über den die Ionen zu der Kristallfläche transportiert werden können, um das weitere Wachstum des Kristalls gegen die Porenwand zu gewährleisten.

Die Tatsache, dass die Kristallisation von Ettringit in kleinen Poren thermodynamisch gesehen gegenüber der Kristallisation in großen Poren unwahrscheinlicher ist, führt zu einer gewissen Verwirrung. Aus thermodynamischen Überlegungen würde es wahrscheinlicher sein, dass die Kristallisation von Ettringit zuerst in großen Poren stattfindet, was zu keinem oder nur einem sehr geringen Kristallisationsdruck führt. Erst wenn die großen Poren vollständig gefüllt sind, könnten die nächst kleineren Poren mit Ettringit gefüllt werden, bis diese wieder vollständig gefüllt sind. Werden schließlich die kleinen Poren (< 100 nm) gefüllt, kommt es zu Spannungen und zu einer Schädigung. Nach diesen Überlegungen würde eine Spannung aber erst zu viel späteren Zeitpunkten einsetzen und vermutlich würde in vielen Fällen die Menge an Ettringit nicht ausreichen, um zuerst alle großen Poren zu füllen, bevor die kleinen Poren gefüllt werden können. Der kontinuierliche Anstieg der Expansionsspannung in diesen Versuchen kann aber nur durch die Kristallisation von Ettringit in den kleinen Poren (hier 19-44 nm) erklärt werden, wie auch die Messungen der Porengrößenverteilung und der Phasenzusammensetzung zeigen. Liegt daher eine ausreichend hohe Übersättigung der Porenlösung vor, dann wächst Ettringit gleichzeitig in großen und kleinen Poren. [Heinz, 1986] zeigte in seiner Dissertation auf, dass, wenn ein überproportional großes Volumen großer Poren zur Verfügung steht, durch z.B. die Verwendung eines Luftporenbildners, eine Dehnung verhindert oder deutlich reduziert werden kann. Mit steigender Porosität verteilt sich die Menge an Ettringit daher zunehmend auf ein größeres Porenvolumen, wodurch sich die Spannungen reduzieren. [Schmidt-Döhl, 1996] stellte in seiner Dissertation reaktionskinetische Überlegungen auf, wonach Kristalle in kleinen Poren bei gleichem Übersättigungszustand schneller wachsen als Kristalle in großen Poren. Das würde bedeuten, dass unterschiedlich große Poren nicht gleich schnell gefüllt werden, sondern, wenn eine ausreichende Übersättigung der Porenlösung vorhanden ist, das Wachstum von Ettringit in kleinen Poren schneller voran geht als in großen Poren, obwohl Kristalle in kleinen Poren, bei einem offenen Porensystem, thermodynamisch gesehen metastabil sind. Diese Überlegungen werden durch eigene Messungen der Porengrößenverteilung mit Quecksilberdruckporosimetrie bekräftigt. Kleine Poren (ca. 10-50 nm) werden schnell mit Kristallen gefüllt, während bei größeren Poren (> 50 nm) nur geringe Änderungen beobachtet werden können, Abbildung 5-48 bis Abbildung 5-50.

Die hier beobachtete kontinuierliche Zunahme der Expansionsspannung steht einer kürzlich publizierten Theorie von Yu et al. entgegen, wonach zwar auch der Kristallisationsdruck von Ettringit als Ursache der Dehnung vermutet wird, Kristallisationsdrücke und Spannungen aber erst zu späteren Zeitpunkten einsetzen sollen [Scrivener, 2012; Yu et al., 2012; Yu et al., 2013]. Nach Yu et al. bilden eindringende Sulfationen mit „freiem Aluminium“ aus AFm Ettringit in großen Poren, ohne dabei einen Kristallisationsdruck zu erzeugen, weil diese Reaktion die Sulfatkonzentration in der Porenlösung puffert, was große Übersättigungen verhindert. Nachdem das „freie Aluminium“ aus AFm verbraucht ist, steigt die Sulfatkonzentration in der Porenlösung an, bis diese schließlich so weit übersättigt ist, dass die Bildung von Ettringit aus fein verteiltem AFm in den C-S-H-Phasen bzw. in kleinen Poren zwischen C-S-H-

Phasen Kristallisationsdrücke erzeugt, die zu einer schnellen Dehnung und Rissbildung führen. Nach dieser Theorie würden Spannungen erst zu einem späteren Zeitpunkt einsetzen und nicht mit Beginn der Sulfatlagerung kontinuierlich ansteigen. Die eigenen Ergebnisse zur Entwicklung der Expansionsspannung zeigen aber vielmehr, dass die Bildung von Ettringit kontinuierlich zu einem Anstieg der Expansionsspannung führt. Wahrscheinlicher ist daher, dass eindringende Sulfationen Ettringit in allen Poren bilden. Die Bildung von Ettringit in den kleinen Poren (ca. 19-44 nm) führt zu einem kontinuierlichen Anstieg der Expansionsspannung, während die Ettringitbildung in größeren Poren keinen wesentlichen Beitrag zur Expansionsspannung liefert. Es wird aber vermutet, dass sich aus AFm in den Zwischenschichten von C-S-H-Phasen [Renaudin et al., 2009; Stade und Müller, 1987], wie von [Scrivener, 2012; Yu et al., 2012] beschrieben Ettringit bilden kann und wesentlich zu der Entstehung von Kristallisationsdrücken und damit der Dehnung beiträgt.

Aus den Ergebnissen kann die Ursache der Dehnung durch die Kristallisationsdruck-Theorie erklärt werden. Durch das Kristallwachstum unter Zwang in kleinen Poren wird die chemische Energie in mechanische Arbeit umgewandelt, wodurch sich kontinuierlich eine Spannung aufbaut, bis diese schließlich die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix übersteigt. Das treibende Potential der Ettringitbildung unter Zwang ist die Übersättigung der Porenlösung, Gleichung 9. Das Löslichkeitsprodukt K von Ettringit setzt sich wie folgt zusammen:

$$K = [\text{Ca}^{2+}]^6 \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^3 \cdot [\text{OH}^-]^{12} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{26} \quad \text{Gleichung 11}$$

Mit steigender Sulfatkonzentration nimmt die Übersättigung der Porenlösung gegenüber Ettringit zu, wodurch sich größere Kristallisationsdrücke bzw. Spannungen einstellen können. Nach Gleichung 3 ist eine größere Übersättigung mit der Bildung von Ettringitkristallen auch in kleineren Poren verbunden. Nach Gleichung 10 führt die Kristallisation in kleinen Poren zu größeren Kristallisationsdrücken.

Nach Gleichung 9 und Gleichung 10 können aus der berechneten maximalen Expansionsspannung in Abbildung 5-44 die Übersättigung der Porenlösung und der Porenradius, unter der vereinfachten Annahme kugelförmiger Poren, berechnet werden, Tabelle 5-5. Bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l stellt sich mit $8,35 \pm 0,43$ MPa eine um etwa 1 MPa bzw. eine um etwa 13 % größere Expansionsspannung ein als bei einer Sulfatkonzentration von 1,5 g/l mit $7,27 \pm 0,47$ MPa. Die nach Gleichung 9 berechnete Übersättigung der Porenlösung ergibt eine 8- bzw. 11 fache Übersättigung für 1,5 und 30 g/l SO_4^{2-} . Die bei einer hohen Sulfatkonzentration größeren Expansionsspannungen sind daher ein Resultat der höheren und schnelleren Übersättigung der Porenlösung.

Die nach Gleichung 10 aus den maximalen Expansionsspannungen berechneten Porenradien ergeben 27,5- bzw. 24,0 nm für Sulfatkonzentrationen von 1,5- und 30 g/l. Diese Porenradien sind damit etwas größer als der mit Quecksilberdruckporosimetrie gemessene Porengrößenbereich, der während der Sulfatlagerung in der ersten Phase mit Ettringit gefüllt wird (Porenradien von 9,5-22 nm bei Porengrößen von 19-44 nm), Abbildung 5-51 b). Diese Abweichung

kann dadurch erklärt werden, dass die Berechnung der Porenradien auf mehreren Annahmen beruht. Zum einen werden für die Berechnung kugelförmige Poren angenommen, was für Mörtel nicht zutrifft, weil hier unregelmäßig geformte Poren vorliegen. Zum anderen wird bei den Berechnungen nach Gleichung 9 und Gleichung 10 vereinfacht die gemessene Expansionsspannung dem Kristallisationsdruck gleich gesetzt. Der Kristallisationsdruck Δp kann theoretisch nach Gleichung 12 [Beddoe und Lippok, 1999] berechnet werden. Gleichung 12 stellt eine Beziehung zwischen der Spannung und dem Kristallisationsdruck unter Berücksichtigung der Querdehnung und dem Porengefüge her. Jedoch fehlen hier die Informationen zur Querdehnzahl ν und die Menge der Kristalle NV_p in N Poren mit Radius r und einem Volumen V , die für die Entstehung der Expansionsspannung σ_{Exps} verantwortlich sind.

$$\sigma_{\text{Exps}} = (1 - 2\nu)\Delta pNV_p \quad \text{Gleichung 12}$$

Zudem treten bei den Versuchen Spannungsrelaxation und Querdehnung auf, die zu Spannungsverlusten führen. Die tatsächlichen Expansionsspannungen sind daher größer als die hier ermittelten Werte. Die Querdehnung und die Spannungsrelaxation werden später noch ausführlich behandelt.

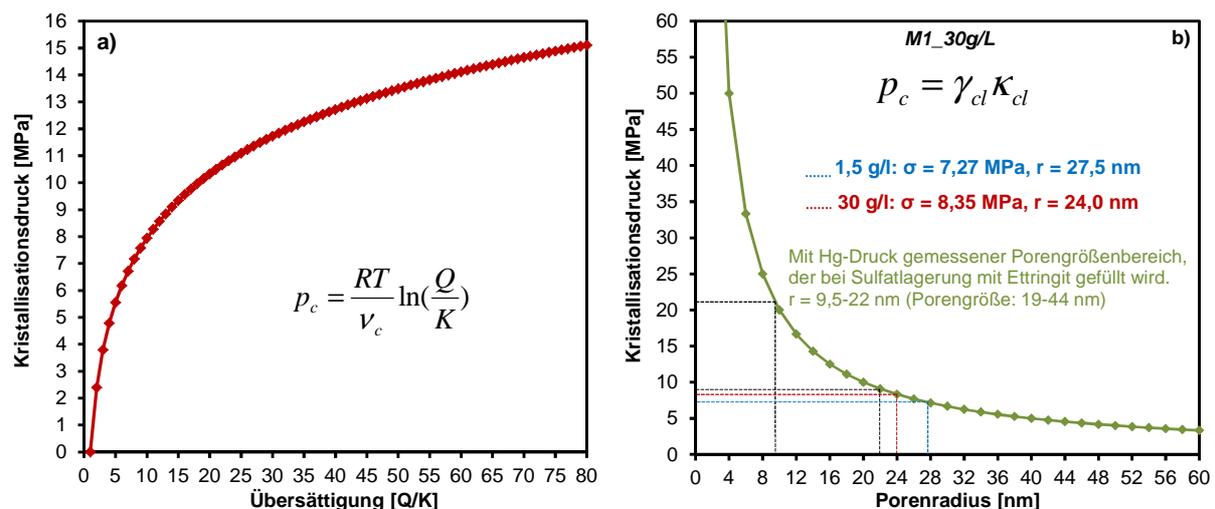


Abbildung 5-51: Abhängigkeit des Kristallisationsdruckes von a) der Übersättigung der Porenlösung nach Gleichung 9 bei $T=293,15$ K und $v_c=707$ cm^3/mol und b) vom Porenradius nach Gleichung 10 mit $\gamma_{cl}=0,1$ J/m^2

Bei einer hohen Sulfatkonzentration können kleinere Poren mit Ettringit gefüllt werden, weil größere Übersättigungen erreicht werden. Würde man allerdings Sulfatkonzentrationen in der Porenlösung von 1,5 und 30 g/l annehmen, dann müssten bei einer hohen Sulfatkonzentration deutlich größere Expansionsspannungen als bei einer niedrigen Sulfatkonzentration auftreten, auch wenn der Kristallisationsdruck nicht linear mit dem Sättigungsgrad Q/K der Porenlösung ansteigt, Abbildung 5-51 a). Die tatsächlichen Sulfatkonzentrationen in der Porenlösung entsprechen aber nicht der außen anstehenden Sulfatkonzentration, weil diese durch die Eindringgeschwindigkeit der Sulfationen gesteuert wird. Untersuchungen von z.B. [Lothenbach

et al., 2010] zu Sulfatverteilungen über die Tiefe von Probekörpern, die in unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen gelagert wurden zeigen, dass sich im Inneren der Probekörper die Sulfatkonzentration in der Porenlösung, bei unterschiedlichen außen anstehenden Sulfatkonzentrationen, nicht so deutlich voneinander unterscheiden. Das liegt vor allem auch daran, dass in den Randschichten die Sulfatkonzentration durch die Löslichkeit von Gips gesteuert wird [Kunther et al., 2012].

Tabelle 5-5: Streckung, maximale Dehnung, Expansionsspannung und daraus berechnete Übersättigung sowie Porenradius.

Mischung	SO ₄ ²⁻ [g/l]	D [mm]	k [N/μm]	^{a)} Streckung [μm]	Δx _{max} [μm]	^{b)} σ _{Exps, Stäbe} [MPa]	^{c)} σ _{Exps,max} [MPa]	^{d)} Q/K	^{e)} r [nm]
M1_0,5	1,5	frei	-	-	^{d)} 1305,0	-			
		3	21,48	39,5	72,0	7,2			
		4	33,35	24,0	51,0	7,7	7,27±0,47	8,24	27,51
		5	44,37	15,5	32,0	6,6			
		6	54,87	14,5	29,0	7,4			
		7	65,52	11,0	26,0	7,9			
		frei	-	-	5849,0	-			
30	3	21,48	33,0	88,0	8,8	8,35±0,43	11,27	23,95	
	4	33,35	21,0	49,0	7,6				
	5	44,37	16,5	38,0	7,8				
	6	54,87	14,5	32,0	8,1				
	7	65,52	9,0	30,0	9,1				

^{a)}Anfängliche Dehnung der Stahlstäbe durch den Einbau der Hohlzylinder in die Einspannvorrichtung mit einem Drehmoment von 2,0 Nm, ^{b)}für die jeweiligen Stahlstäbe berechnete Expansionsspannung, ^{c)}Aus Regressionsgeraden in Abbildung 5-44 ermittelte Expansionsspannung, ^{d)}aus der gemessenen Expansionsspannung berechnete Übersättigung Q/K der Porenlösung nach Gleichung 9 mit $v_c(\text{Ettringit}) = 707 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und $T = 293,15 \text{ K}$, ^{e)}Die für die gemessenen Expansionsspannungen berechneten Porengrößen nach Gleichung 10 unter der Annahme einer kugelförmigen Pore mit einer Oberflächenenergie $\gamma_{Cl} = 0,1 \text{ J/m}^2$ von Ettringit [Scherer, 2004], ^{f)}Probekörper während Sulfatlagerung zerbrochen

Bei der Berechnung der maximalen Expansionsspannung muss beachtet werden, dass, wie bereits erwähnt, Spannungsverluste durch Querdehnung und Spannungsrelaxation auftreten. Die Spannungsverluste durch die Querdehnung wurden nicht experimentell bestimmt. Unter der Annahme einer Querdehnzahl ν von 0,2 für Beton nach [VDZ, 2000] ist im Fall von Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C bei einer Sulfatkonzentration von 1,5 g/l mit einem Spannungsverlust von 1,5 MPa und bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l mit 1,7 MPa zu rechnen. Das würde tatsächliche Spannungen von 8,8 MPa bzw. 10,0 MPa für Sulfatkonzentrationen von 1,5 bzw. 30 g/l ergeben.

In den ersten Stunden nach dem Einspannen der Hohlzylinder in die Messvorrichtungen mit einem Drehmoment von 2,0 Nm kommt es bei allen Proben zu einer Spannungsrelaxation,

was zu einer messbaren Verkürzung der Stahlstäbe führt. Dieser Teil der Spannungsrelaxation wurde in den vorliegenden Messdaten der Expansionsspannungen rechnerisch abgezogen. Die Dehnungsmessungen beziehen sich auf den Messwert nach 24 Stunden Lagerungsdauer. Die Spannungsrelaxation wurde zusätzlich an unbeschädigten Hohlzylindern mit einem Alter von 28 Tagen experimentell abgeschätzt, Abbildung 5-52 und Tabelle 5-6.

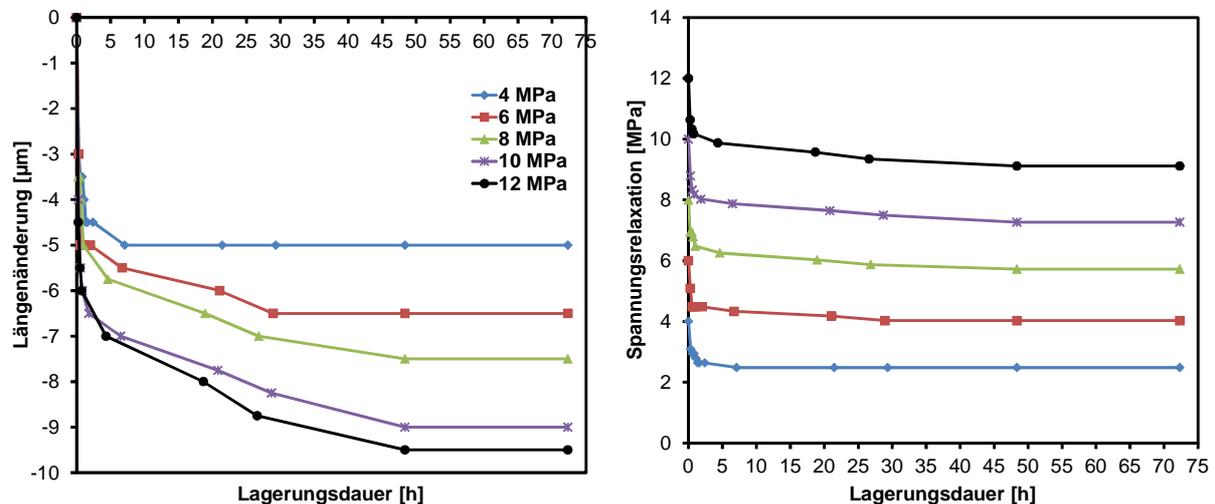


Abbildung 5-52: a) Längenänderung und b) Spannungsverluste infolge Spannungsrelaxation von Hohlzylindern mit einer Initialen Spannung von 4, 6, 8, 10 und 12 MPa.

Tabelle 5-6: Längenänderung und Spannungsverluste infolge Spannungsrelaxation von Hohlzylindern

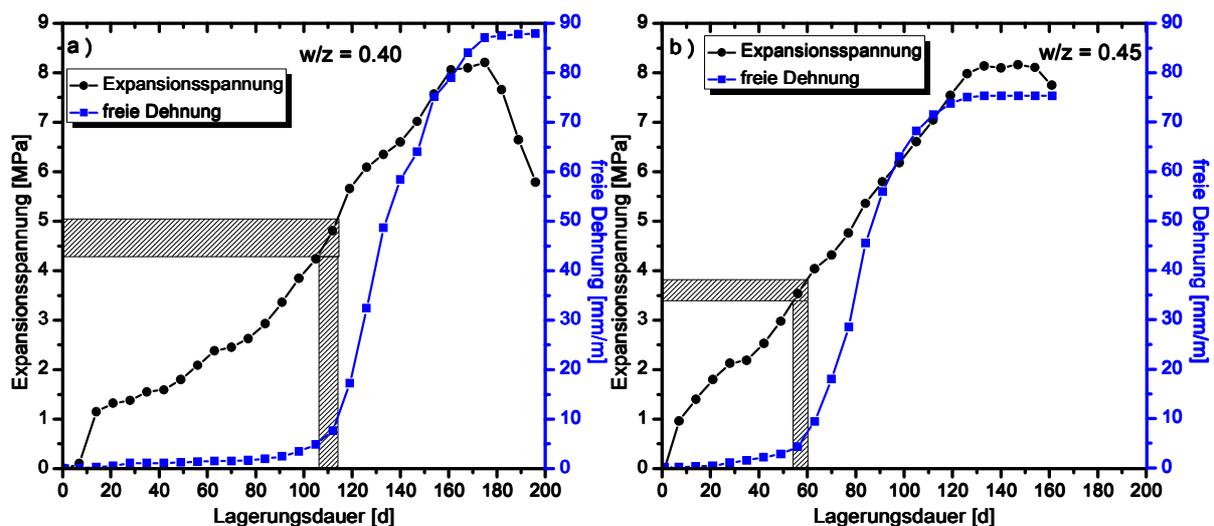
Vorspannung [MPa]	absolute Längenänderung [µm]	Spannungsverlust [MPa]	Spannungsverlust [%]
4	-5,0	1,5	37,9
6	-6,5	2,0	32,9
8	-7,5	2,3	28,5
10	-9,0	2,7	27,3
12	-9,5	2,9	24,0

Es wurden Spannungen von 4 bis 12 MPa auf die Hohlzylinder appliziert, indem die Einspannvorrichtung mit einem definierten Drehmoment angezogen wurde, sodass eine definierte Längenänderung erreicht wurde, die der angestrebten Vorspannung entsprach. Anschließend wurde die Längenänderung der Stahlstäbe in Abhängigkeit von der Zeit bei der Lagerung in einer gesättigten Ca(OH)_2 -Lösung bei 20 °C gemessen, bis keine Längenänderung mehr feststellbar war. Es zeigt sich, dass es bei allen Probekörpern zu einer Verkürzung der Hohlzylinder von 5,0 µm bis 9,5 µm kommt, was einem Spannungsverlust von 1,5 MPa bis 2,9 MPa entspricht. Mit zunehmender Vorspannung nimmt der Spannungsverlust durch Relaxation zu. Bei einer Vorspannung von 8 MPa beträgt der Spannungsverlust durch Spannungsrelaxation ca. 2,3 MPa bzw. 28,5 %. Dieser Wert stimmt gut mit dem von [Beddoe und Lippok, 1999] ermittelten Wert von 32 % für die Spannungsrelaxation bei der Entstehung von hygrischen Spannungen durch Wasseraufnahme von Zementstein überein. Da der Hauptteil der Span-

nungsrelaxation in den ersten 24 Stunden stattfindet und dieser Anteil rechnerisch abgezogen wurde, kann der Spannungsverlust durch die Spannungsrelaxation bei der Sulfatlagerung zum größten Teil vernachlässigt werden. Bei den Versuchen zur Spannungsrelaxation muss aber beachtet werden, dass es durch Sulfatangriff zu Gefügeänderungen kommt, die eine Änderung der mechanischen Eigenschaften der Probekörper mit sich bringen, was auch das Relaxationsverhalten beeinflusst. Diese Änderungen des Relaxationsverhaltens können durch diese Versuche nicht erfasst werden.

5.4.2 Einfluss des w/z -Wertes auf die Dehnung von Hohlzylindern

In Kapitel 5.4.1 konnte der Zusammenhang zwischen der Porengrößenverteilung, der Bildung von Ettringit und der daraus resultierenden Dehnung und Expansionsspannung aufgezeigt werden. Die Bildung von Ettringit wirkt nur in einem definierten Porengrößenbereich expansiv. Die Entstehung der Dehnung kann durch die Kristallisationsdruck-Theorie erklärt werden. Die Porosität bzw. die Kapillarporosität wird maßgeblich durch den w/z -Wert beeinflusst, wodurch vor allem die Eindringgeschwindigkeit der Sulfationen in die Probekörper gesteuert wird. Es wurden Feinmörtel-Hohlzylinder aus Zement Z1 mit w/z -Werten von 0,40, 0,45, 0,50 und 0,55 hergestellt, um den Einfluss des w/z -Wertes und damit der Porengrößenverteilung auf die freie Dehnung und die Expansionsspannung bei Sulfatangriff zu untersuchen. Die Proben wurden ausschließlich bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l gelagert, um speziell bei niedrigen w/z -Werten einen schnelleren Fortschritt der Dehnung und der Expansionsspannung zu bewirken. Von den Mischungen mit w/z -Werten von 0,4, 0,45 und 0,55 wurden keine Lagerungen mit Stahlstäben mit einem Durchmesser des verjüngten Bereiches von 4 und 6 mm durchgeführt. In Abbildung 5-53 sind die Ergebnisse der freien Dehnung und der berechneten Expansionsspannungen für alle Mischungen mit unterschiedlichen w/z -Werten dargestellt.



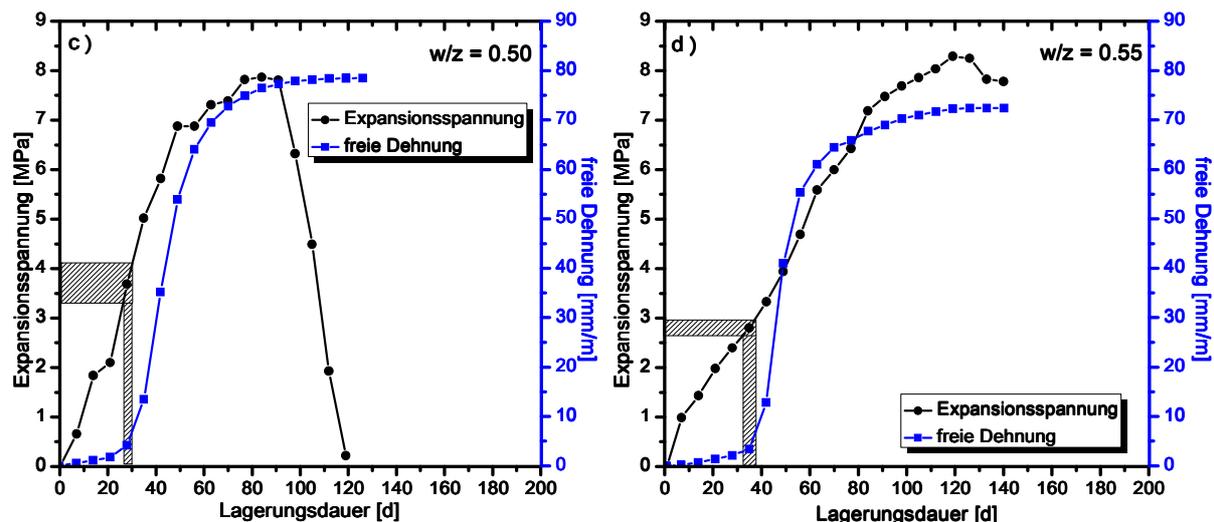


Abbildung 5-53: Berechnete Expansionsspannung und freie Dehnung in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in Sulfatlösungen mit einer Konzentration von 30 g/l für Mischungen mit w/z-Werten von a) 0,40, b) 0,45, c) 0,50 und d) 0,55. Alle Mischungen wurden mit Zement Z1 hergestellt. Werte für die Berechnung der Expansionsspannung befinden sich im Anhang A-VII

Mit abnehmendem w/z-Wert kommt es insgesamt zu einer langsameren Entwicklung der Expansionsspannung und der freien Dehnung. Bei einem w/z-Wert von 0,4 findet der Übergang von Phase 1 zu Phase 2 der freien Dehnung nach ca. 110 Tagen statt, während bei einem w/z-Wert von 0,5 diese Änderung bereits nach ca. 30 Tagen einsetzt. Auf Grund der geringen Wandstärke der Hohlzylinder und den damit verbundenen kurzen Diffusionswegen für die Sulfationen kommt es auch bei niedrigen w/z-Werten zu einer homogenen Dehnung der Hohlzylinder. Die Zunahme der Expansionsspannung und der freien Dehnung zeigen zwar, dass deren zeitliche Entwicklung vom w/z-Wert abhängig ist, die maximalen Expansionsspannungen der Hohlzylinder mit unterschiedlichen w/z-Werten unterscheiden sich aber nur geringfügig, innerhalb der Fehlerbereiche, voneinander, Abbildung 5-53 und Abbildung 5-54. Das könnte ein Indiz dafür sein, dass bei einer Spannung von ca. 8-9 MPa die Leistungsgrenze der Hohlzylinder erreicht wird. Ein Vergleich der freien Dehnung mit der Expansionsspannung zeigt aber, dass bei allen Mischungen die maximalen Expansionsspannungen dann erreicht werden, wenn die freien Dehnungen nur mehr wenig oder nicht mehr weiter zunehmen. Das Reaktionspotential expansiver Phasen ist zu diesem Zeitpunkt offenbar zu einem großen Teil oder vollständig erschöpft, wodurch auch mit keinem weiteren Anstieg der Expansionsspannung zu rechnen ist. Eine andere Erklärung könnte auch sein, dass durch die Kristallisation von Ettringit theoretisch keine größeren Expansionsspannungen erreicht werden können. Eine experimentelle Bestimmung des hydrostatischen Kristallisationsdruckes von Ettringit aus übersättigten Calciumhydroxid- und Aluminiumsulfat-Lösungen wurde von [Henkel, 1975; Henkel und Rost, 1954] durchgeführt. In einem vollständig gefüllten Druckgefäß wurden maximale Drücke von bis zu 23 MPa gemessen, die damit deutlich über den in den eigenen Arbeiten gemessenen Expansionsspannungen liegen.

Wahrscheinlicher ist, dass unter den hier gewählten Versuchsbedingungen keine größeren Expansionsspannungen erreicht werden können, was vermutlich mit der Übersättigung der Porenlösung zusammenhängt. Diese wird bei hohen Sulfatkonzentrationen vor allem durch die Bildung von Gips gepuffert, wodurch sich nicht so hohe Übersättigungszustände einstellen können. Durch die gleiche Sulfatkonzentration und durch den konstanten Zementgehalt und dem dadurch gleichen Aluminiumgehalt in den Mischungen sind bei allen vier w/z-Werten theoretisch gleiche Übersättigungszustände möglich. Diese stellen sich nur zu unterschiedlichen Zeitpunkten ein. Die Geschwindigkeit der Ettringitbildung scheint auf Grund der hohen Sulfatkonzentration keinen Einfluss auf die Expansionsspannung zu haben. Ob die Leistungsgrenze der Zylinder bei ca. 8-9 MPa erreicht ist und deshalb keine größeren Expansionsspannungen erreicht werden können, kann aber anhand der Untersuchungen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Hierzu wären weiterführende Studien notwendig.

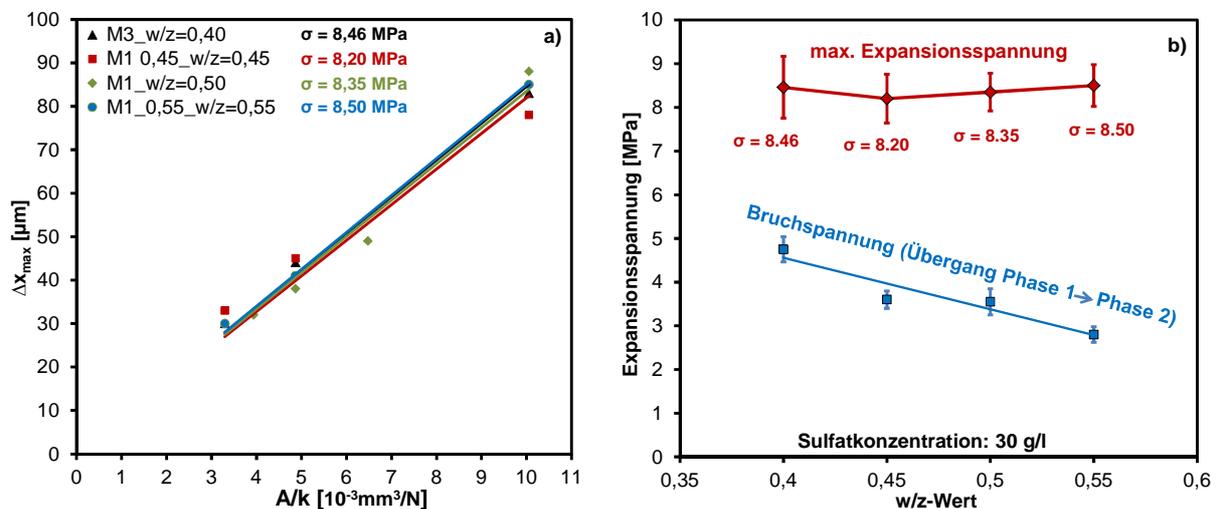


Abbildung 5-54: a) Regressionsgeraden zur Ermittlung der maximalen Expansionsspannung in Abhängigkeit vom w/z-Wert und b) berechnete maximale Expansionsspannung und Bruchspannung (Übergang von Phase 1 zu Phase 2 der freien Dehnung) in Abhängigkeit vom w/z-Wert

Für die Praxis würde das aber bedeuten, dass, unabhängig vom w/z-Wert, gleiche Schäden auftreten können, diese nur zeitlich versetzt sind. Zahlreiche Veröffentlichungen und Erfahrungen aus der Praxis zeigen aber einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Sulfatwiderstand von Beton und dem w/z-Wert bzw. der Dichtigkeit von Betonbauteilen, siehe Kapitel 2.3.2. Es muss beachtet werden, dass durch die stark erhöhte Sulfatkonzentration größere Übersättigungen deutlich schneller provoziert werden, weil die Diffusionsgeschwindigkeit der Sulfationen durch die großen Konzentrationsgradienten stark erhöht wird. Es ist davon auszugehen, dass sich bei niedrigeren Sulfatkonzentrationen und geringen w/z-Werten deutlich geringere Expansionsspannungen ausbilden, weil durch das langsame Wachstum von Ettringit dieser weniger oder nicht expansiv wirkt [Chatterji, 2005]. Eine Abnahme der Expansionsspannung mit der Sulfatkonzentration wurde in Kapitel 5.4.1 gezeigt. Um dies zu überprüfen wären noch weitere Untersuchungen mit variierenden w/z-Werten und unterschiedlichen Sul-

fatkonzentrationen notwendig. Es muss auch beachtet werden, dass sich der w/z-Wert auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Mit steigendem w/z-Wert nimmt die Porosität zu, was mit einer Abnahme der Festigkeit bzw. der Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix einhergeht. Nimmt die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix ab, dann muss der Übergang der ersten Dehnungsphase zur zweiten Dehnungsphase theoretisch bei geringeren Expansionsspannungen einsetzen. Dieser Effekt ist anhand der eigenen Ergebnisse erkennbar. Mit zunehmendem w/z-Wert setzt der Übergang von Phase 1 zu Phase 2 der freien Dehnung zunehmend bei geringeren Expansionsspannungen ein (w/z-Wert 0,40: Bruchspannung ca. 4,5-5,0 MPa; w/z-Wert 0,55: Bruchspannung ca. 2,5-3,0 MPa), Abbildung 5-54. Mit abnehmendem w/z-Wert bzw. mit zunehmender Festigkeit der Hohlzylinder sind daher größere Kristallisationsdrücke und Spannungen notwendig, um eine Schädigung hervorzurufen. Bei einem w/z-Wert von 0,4 und praxisnahen Sulfatkonzentrationen reichen die Kristallisationsdrücke vermutlich nicht aus, um eine Schädigung hervorzurufen, was natürlich stark vom gewählten Bindemittel abhängig ist. Das zeigen auch die Ergebnisse der Untersuchung der Flachprismen von Mischung M3_Z1_0,4_20°C bei Sulfatkonzentrationen von 1,5- und 3,0 g/l. Hier treten nach zwei Jahren Lagerungsdauer zwar Dehnungen auf, es konnten aber keine Schäden in Form von makroskopischen Rissen oder Abplatzungen festgestellt werden. Diese treten ausschließlich bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l auf.

Untersuchungen der Porengrößenverteilung mit Quecksilberdruckporosimetrie der Ausgangsmischungen vor Einlagerung in die Sulfatlösungen zeigen, dass bei allen Mischungen mit unterschiedlichen w/z-Werten ein ausgeprägtes Maximum in der Porengrößenverteilung im Bereich von ca. 12-44 nm vorhanden ist, Abbildung 5-55. Die Bedingungen für die Entstehung von Kristallisationsdrücken durch die Bildung von Ettringit sind daher für alle vier Mischungen vorhanden. Die Gesamtporosität nimmt mit abnehmendem w/z-Wert ab.

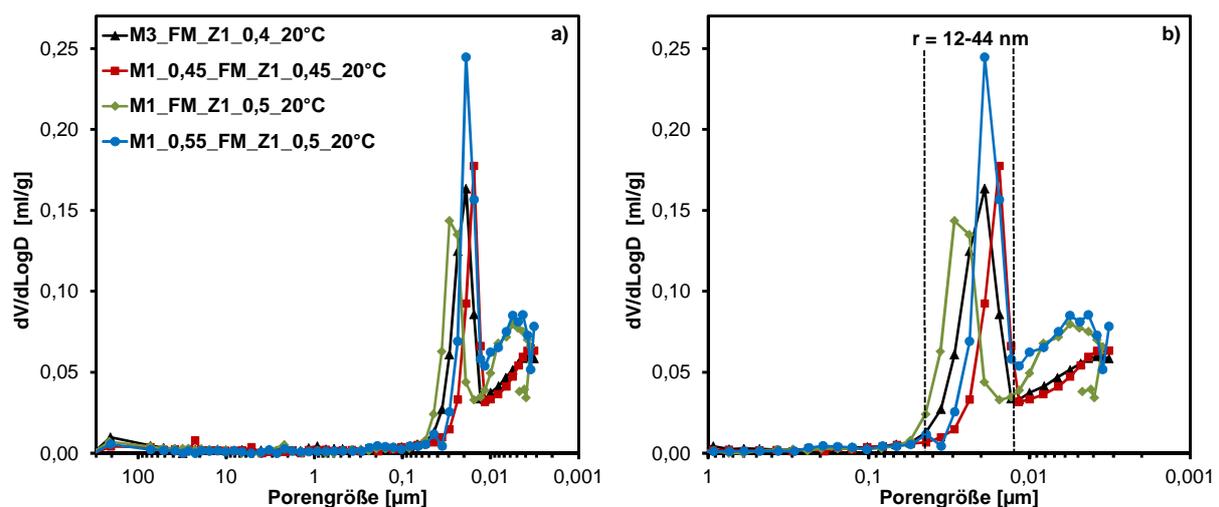


Abbildung 5-55: a) Porengrößenverteilung der Ausgangsmischungen mit unterschiedlichen w/z-Werten nach 28 Tagen Hydratation und b) vergrößerter Ausschnitt von a)

Die für die Mischungen mit unterschiedlichen w/z-Werten berechneten maximalen Expansionsspannungen, Übersättigungen der Porenlösung und die für die maximalen Expansionsspannungen berechneten Porenradien sind in Tabelle 5-7 dargestellt. Auf Grund der ähnlichen Expansionsspannungen für alle Mischungen unterscheiden sich auch die berechneten Übersättigungen und Porenradien nur geringfügig voneinander.

Tabelle 5-7: Streckung, maximale Dehnung, Expansionsspannung und daraus berechnete Übersättigung und Porenradius.

Mischung	SO ₄ ²⁻ [g/l]	D [mm]	k [N/μm]	^{a)} Streckung [μm]	Δx _{max} [μm]	^{b)} σ _{Exps, Stäbe} [MPa]	^{c)} σ _{Exps,max} [MPa]	^{d)} Q/K	^{e)} r [nm]
M3_0,4	30	frei	-	-	6290,0	-	8,46±0,71	11,63	23,64
		3	21,48	34,0	80,0	8,0			
		5	44,37	16,0	44,0	9,0			
		7	65,52	9,0	30,0	9,1			
M1_0,45	30	frei	-	-	5280,0	-	8,20±0,56	10,79	24,39
		3	21,48	24,0	78,0	7,8			
		5	44,37	9,0	45,0	9,2			
		7	65,52	6,0	33,0	10,1			
M1_0,5	30	frei	-	-	5849,0	-	8,35±0,43	11,27	23,95
		3	21,48	33,0	88,0	8,8			
		4	33,35	21,0	49,0	7,6			
		5	44,37	16,5	38,0	7,8			
		6	54,87	14,5	32,0	8,1			
		7	65,52	9,0	30,0	9,1			
M1_0,55	30	frei	-	-	5090,0	-	8,49±0,48	11,74	23,56
		3	21,48	30,0	85,0	8,5			
		5	44,37	10,0	41,0	8,4			
		7	65,52	7,0	30,0	9,1			

^{a)}Anfängliche Dehnung der Stahlstäbe durch den Einbau der Hohlzylinder in die Einspannvorrichtung mit einem Drehmoment von 2,0 Nm, ^{b)}für die jeweiligen Stahlstäbe berechnete Expansionsspannung, ^{c)}Aus Regressionsgeraden in Abbildung 5-54 ermittelte Expansionsspannung, ^{d)}aus der gemessenen Expansionsspannung berechnete Übersättigung Q/K der Porenlösung nach Gleichung 9 mit $v_c(\text{Ettringit}) = 707 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und $T = 293,15 \text{ K}$, ^{e)}Die für die gemessenen Expansionsspannungen berechneten Porengrößen nach Gleichung 10 unter der Annahme einer kugelförmigen Pore mit einer Oberflächenenergie $\gamma_{cl} = 0,1 \text{ J/m}^2$ von Ettringit [Scherer, 2004]

5.4.3 Einfluss des C₃A-Gehaltes auf die Dehnung von Hohlzylindern

Die treibende Kraft der Kristallisation von Ettringit in kleinen Poren ist die Übersättigung der Porenlösung. Neben der Sulfatkonzentration und dem verfügbarem Calcium spielt vor allem das für die Bildung von Ettringit benötigte Aluminium eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Übersättigung der Porenlösung. Bei Zementen mit einem hohen C₄AF/C₃A-Verhältnis ist neben dem Aluminium vermutlich auch die Verfügbarkeit des Eisens wichtig, weil dieses,

wie in Kapitel 5.2.1 gezeigt, Aluminium in Ettringit substituieren kann. Nach der Kristallisationsdruck-Theorie ist mit abnehmendem C_3A -Gehalt des Zements eine Verringerung der Expansionsspannungen, bedingt durch niedrigere Übersättigungen der Porenlösung, zu erwarten. Es wurden daher Hohlzylinder mit den Zementen Z1 ($C_3A = 11,7$ M.-%), Z2 ($C_3A = 7,6$ M.-%) und Z3 ($C_3A = 1,2$ M.-%) mit unterschiedlichen C_3A -Gehalten mit einem w/z-Wert von 0,5 hergestellt und unter gleichen Bedingungen gelagert. Die Proben wurden ausschließlich bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l gelagert. Von Mischung M7 wurde keine Lagerungen mit Stahlstäben mit einem Durchmesser des verjüngten Bereiches von 4 und 6 mm durchgeführt.

In Abbildung 5-56 sind die Ergebnisse der freien Dehnung und der berechneten Expansionsspannungen abgebildet. Mit sinkendem C_3A -Gehalt des Zements nimmt sowohl die maximale freie Dehnung als auch die berechnete maximale Expansionsspannung ab. Zudem nimmt die Geschwindigkeit der Entwicklung der Expansionsspannung und der freien Dehnung mit sinkendem C_3A -Gehalt ab. Der C_3A -Gehalt des Zements beeinflusst daher sowohl die maximal erreichbare Expansionsspannung und die maximale freie Dehnung, als auch deren zeitliche Entwicklung. Eine Verringerung des C_3A -Gehaltes des Zements um 4,1 M.-% von 11,7 M.-% auf 7,6 M.-% ist mit einer nur geringen Abnahme der maximalen Expansionsspannung um ca. 0,8 MPa bzw. 9,6 % verbunden. Die aus der Dehnung der Hohlzylinder berechnete maximale Expansionsspannung für Mischung M7_FM_Z3_0,5_20°C liegt mit einem Wert von 5,07 MPa zwar deutlich (40 %) unter der von Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C mit einem hohen C_3A -Gehalt, liegt aber offensichtlich über der Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix, weil es zu großen Dehnungen und Rissbildungen kommt. Die Dehnung kann auch hier auf die Entstehung von Kristallisationsdrücken und den daraus resultierenden Spannungen zurückgeführt werden. Bedingt durch die hier verwendete hohe Sulfatkonzentration wird eine schnelle, überproportionale Übersättigung der Porenlösung gegenüber Ettringit provoziert, die unter praxisnahen Bedingungen mit niedrigen Sulfatkonzentrationen nicht erreicht werden kann. Messungen mit Röntgendiffraktometrie von Bruchstücken an parallel gelagerten Hohlzylindern am Ende der ersten Dehnungsphase von Mischung M7_FM_Z3_0,5_20°C zeigen, dass sich auch hier deutliche Mengen an Ettringit gebildet haben: ca. 7 M.-% nach 70 Tagen Lagerungsdauer in der Sulfatlösung im Vergleich zur Ausgangsmischung nach 28 Tagen Hydratation mit 2 M.-%. Die Bestimmung der Gitterparameter von Ettringit aus den Röntgenbeugungsmessungen zeigt auch hier die Substitution von Aluminium durch Eisen (70 Tage Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit 30 g/l: Gitterparameter a : 1,1222 nm, Gitterparameter c : 2,1499 nm). Die Dehnungen der Flachprismen bzw. der Hohlzylinder bei Verwendung eines HS-Zements bei hohen Sulfatkonzentrationen sind auf Expansionsspannungen durch die Bildung von eisenhaltigen Ettringit zurückzuführen.

Entscheidend ist nicht der C_3A -Gehalt des Zements alleine, sondern vor allem in welchen Phasen das Aluminium vor der Einlagerung in die Sulfatlösungen gebunden ist. Mit steigendem AFm-Gehalt nimmt das Risiko einer schädigenden Ettringitbildung zu. Wird bei der

Hydratation ein Großteil des Aluminiums bereits in primärem Ettringit gebunden, so ist dieses bei einem Sulfatangriff nicht mehr verfügbar. Neben dem C_3A -Gehalt des Zementes ist daher auch das sich bei der Hydratation einstellende Ettringit/AFm-Verhältnis für eine mögliche Schädigung ausschlaggebend.

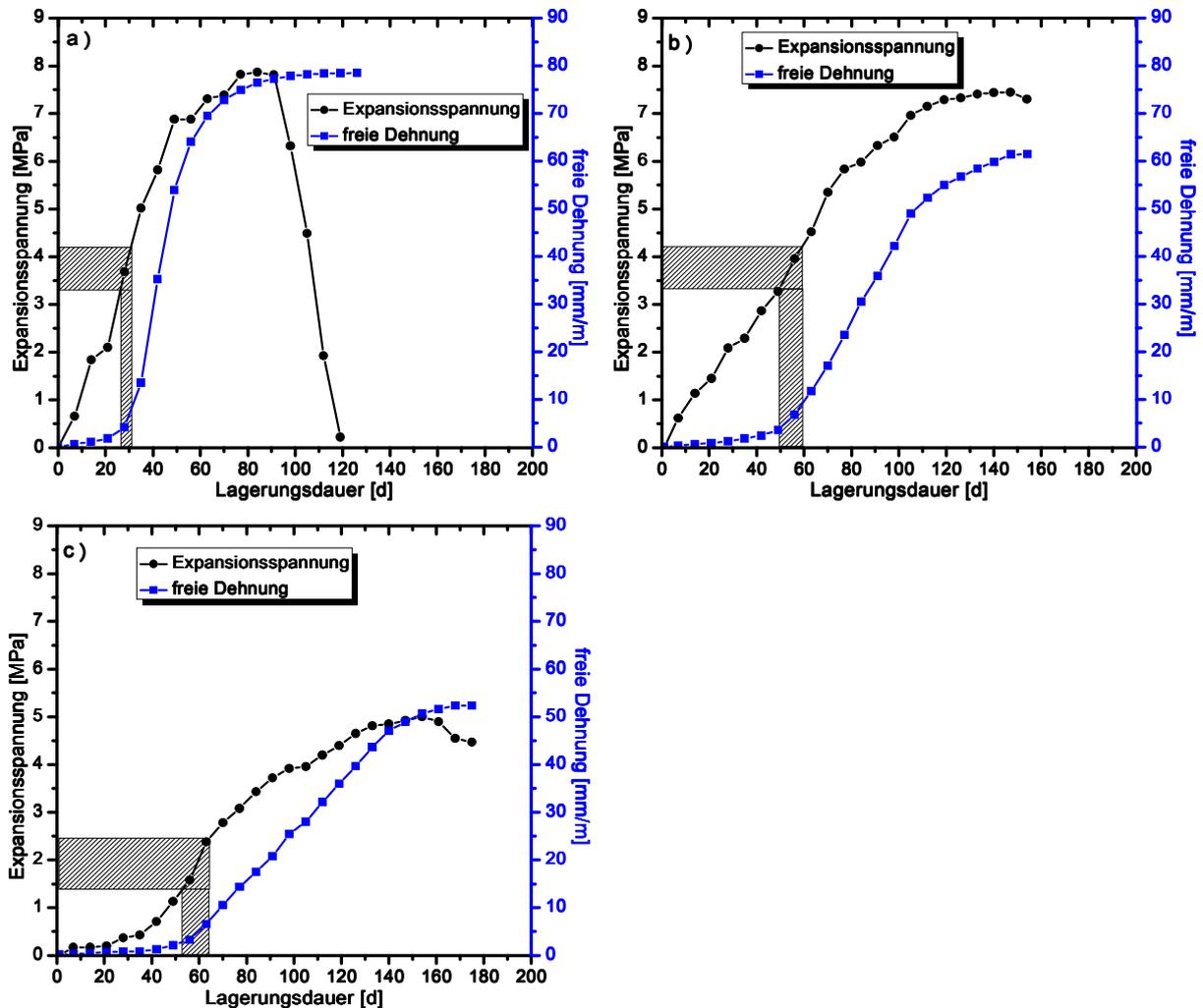


Abbildung 5-56: Berechnete Expansionsspannung und freie Dehnung in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in 30 g/l SO_4^{2-} für a) Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C ($C_3A=11,7$ M.-%), b) Mischung M8_FM_Z2_0,5_20°C ($C_3A=7,6$ M.-%) und c) Mischung M7_FM_Z3_0,5_20°C ($C_3A=1,2$ M.-%)

In Abbildung 5-57 a) sind die aus der Steigung der Regressionsgeraden durch den Nullpunkt berechneten maximalen Expansionsspannungen der Mischungen mit Zementen mit unterschiedlichen C_3A -Gehalten dargestellt. Die maximalen Expansionsspannungen und die daraus berechneten Übersättigungen der Porenlösung in Bezug auf Ettringit und die daraus berechneten Porenradien sind in Tabelle 5-8 zusammengefasst. In Abbildung 5-57 b) sind die maximalen Expansionsspannungen sowie die maximalen freien Dehnungen der Mischungen mit unterschiedlichen C_3A -Gehalten dargestellt. Die maximale freie Enddehnung kann als ein Maß für das Reaktionspotential der Mischung betrachtet werden. Mit sinkendem C_3A -Gehalt des Zementes nimmt, wie zu erwarten, das Potential einer schädigenden Ettringitbildung ab.

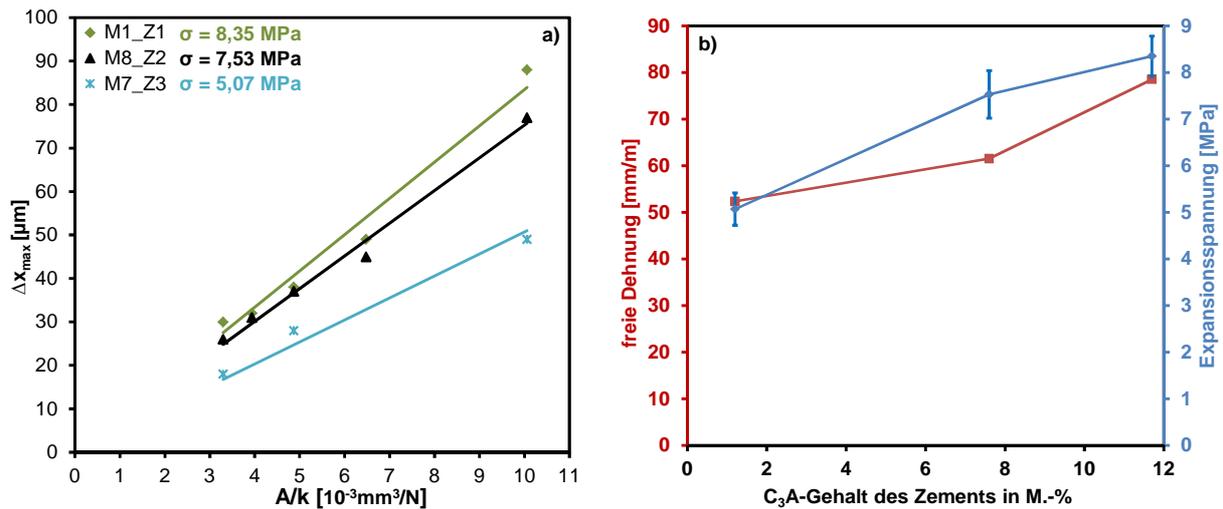


Abbildung 5-57: Regressionsgeraden zur Ermittlung der maximalen Expansionsspannung in Abhängigkeit von dem C_3A -Gehalt und b) maximal berechnete Expansionsspannung und maximale freie Enddehnung in Abhängigkeit vom C_3A -Gehalt des Zementes

Von allen drei Mischungen wurde nach 28 Tagen Hydratation, also vor der Einlagerung in die Sulfatlösungen, die Porengrößenverteilung mit Quecksilberdruckporosimetrie gemessen. Sowohl bei Mischung M7_FM_Z3_0,5_20°C als auch bei Mischung M8_FM_Z2_0,5_20°C ist eine vergleichbare Porengrößenverteilung wie bei Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C vorhanden, Abbildung 5-58. Bei allen drei Mischungen ist ein ausgeprägtes Maximum im Bereich von ca. 13-82 nm zu erkennen.

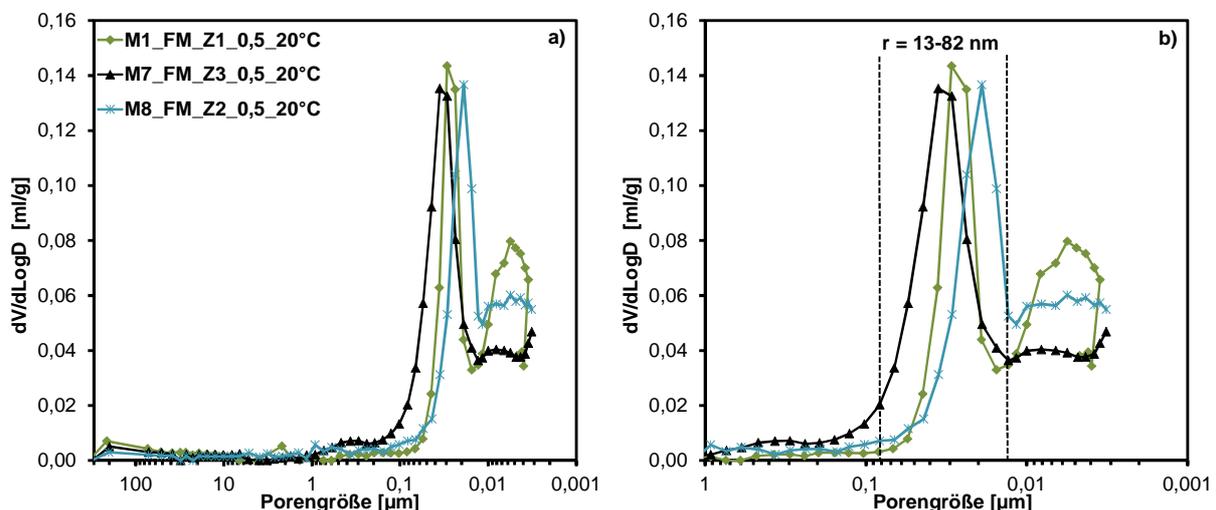


Abbildung 5-58: a) Ausgangsporositäten nach 28 Tagen Hydratation vor Einlagerung in die Sulfatlösungen für die Mischungen M1_FM_Z1_0,5_20°C, M7_FM_Z3_0,5_20°C und M8_FM_Z2_0,5_20°C und b) vergrößerter Ausschnitt von a)

Von Mischung M8_FM_Z2_0,5_20°C wurde wie bei Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C der Zusammenhang zwischen der Phasenbildung und der Porengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in Sulfatlösungen untersucht. Auch hier zeigt sich, dass mit zunehmender Lagerungsdauer das ausgeprägte Maximum der Porengrößenverteilung mit Ettringit

gefüllt wird. Bereits nach einer Lagerungsdauer von 21 Tagen ist dieses Porenvolumen vollständig mit Ettringit gefüllt. Es stellt sich allerdings die Frage, warum die Änderung im Dehnungsverhalten im Vergleich zu Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C um ca. 20-25 Tage später eintritt, obwohl bei beiden Mischungen nach bereits 21 Tagen das für die Dehnung relevante Porenvolumen mit Ettringit gefüllt ist. Eine höhere Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix von Mischung M8_FM_Z2_0,5_20°C könnte eine Erklärung sein. Der Übergang von Phase 1 zu Phase 2 der freien Dehnung tritt aber sowohl bei Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C als auch bei Mischung M8_FM_Z2_0,5_20°C bei ca. 3-4 MPa ein. Das lässt auf ähnliche mechanische Eigenschaften der beiden Mischungen schließen, wodurch dieser Ansatz unwahrscheinlich ist. Die Entwicklung der Expansionsspannung von Mischung M8 ist trotz der vergleichsweise schnellen Füllung der kleinen Poren langsamer als bei Mischung M1, wodurch die Änderung des Dehnungsverhaltens der freien Dehnung zu einem späteren Zeitpunkt einsetzt. Eine vollständige Porenfüllung der kleinen Poren alleine scheint daher nicht zwingend zu einer Schädigung zu führen. Erst das weitere Wachstum gegen die Porenwände führt zu einem Aufbau von Kristallisationsdrücken. Der Druck gegen die Porenwände hängt von der Übersättigung der Porenlösung und damit auch vom verfügbaren Aluminium in der Porenlösung ab.

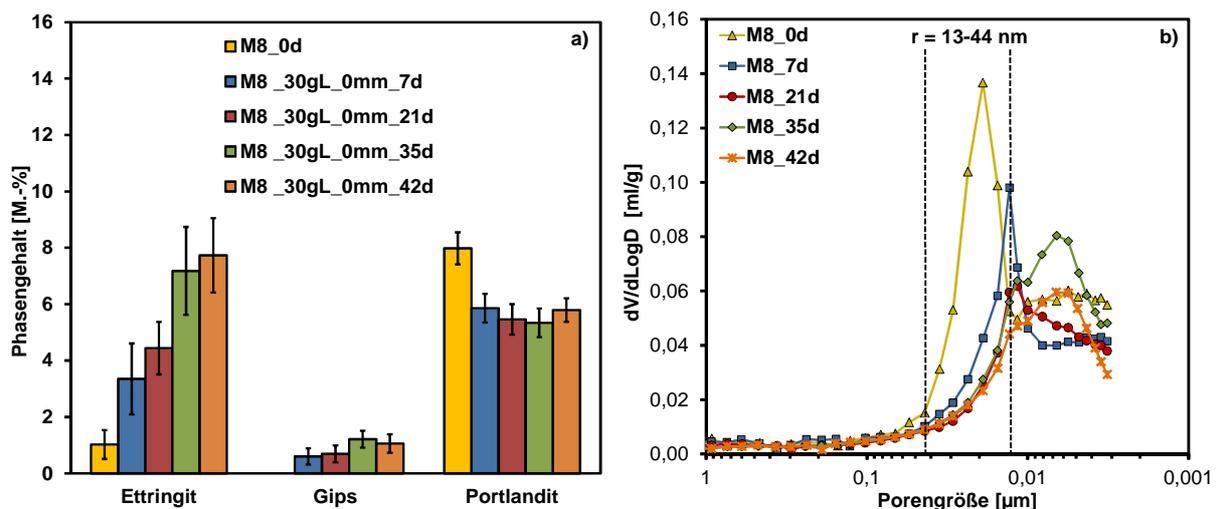


Abbildung 5-59: Einfluss der Sulfatlagerung bei 30 g/l auf a) die Phasenverteilung und b) die Porengrößenverteilung der Hohlzylinder bei freier Dehnung ($D = 0 \text{ mm}$) von Mischung M8_FM_Z2_0,5_20°C in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

In Abbildung 5-60 ist die Porengrößenverteilung von Mischung M7_FM_Z3_0,5_20°C nach 0 und nach 70 Tagen Sulfatlagerung in 30 g/l dargestellt. Es zeigt sich, dass im Vergleich zu den anderen Mischungen der dehnungsrelevante Porengrößenbereich nicht vollständig mit Ettringit gefüllt wird. Die Übersättigung der Porenlösung reicht vermutlich nicht aus, um noch kleinere Poren mit Ettringit zu füllen. Die Berechnung des Porenradius aus der gemessenen Expansionsspannung nach Gleichung 10 ergibt einen Wert von $r = 39,45 \text{ nm}$. Theoretisch können keine kleineren Poren mit Ettringit gefüllt werden. Allerdings muss auch hier berücksichtigt werden, dass Spannungsverluste durch Querdehnung und Relaxation auftreten.

Die Übersättigung der Porenlösung reicht vermutlich gerade aus, um einen Teil der dehnungsrelevanten Poren zu füllen. Würde eine größere Übersättigung erreicht, dann könnten auch kleinere Poren mit Ettringit gefüllt werden, was zu größeren Expansionsspannungen führen würde. Bei einer niedrigen Sulfatkonzentration von 1,5 g/l reicht die Übersättigung der Porenlösung vermutlich nicht mehr aus, um diesen Porengrößenbereich, hier von ca. 30-82 nm, zu füllen, wie es bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l zum Teil der Fall ist. Das erklärt auch, warum Dehnungen bei der Verwendung eines HS-Zementes nur bei hohen Sulfatkonzentrationen auftreten, nicht aber bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen, Abbildung 5-13. Darüber hinaus bewirkt in dem hier gefundenen Übersättigungsbereich ($Q/K = 4,35$ -fach) bereits eine nur geringe Verringerung der Übersättigung eine deutliche Abnahme des Kristallisationsdruckes, Abbildung 5-51.

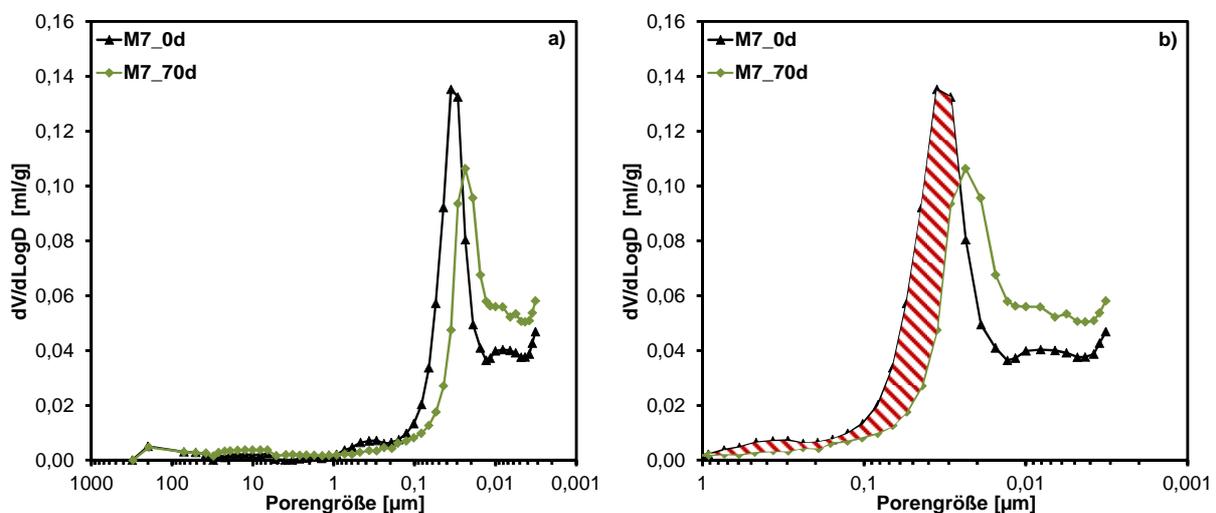


Abbildung 5-60: a) Porengrößenverteilung von Hohlzylindern mit Mischung M7_FM_Z3_0,5_20°C ohne Dehnungsbehinderung ($D = 0$ mm) nach 28 Tagen Hydratation (0d) und 70 Tagen Sulfatlagerung (30 g/l) und b) vergrößerter Ausschnitt von a). Der rot schraffierter Bereich entspricht dem mit Ettringit gefülltem Porenvolumen nach 70 Tagen Lagerungsdauer.

Eine Reduzierung des C_3A -Gehaltes führt, wie erwartet, zu geringeren Expansionsspannungen und Dehnungen, weil die für die Entstehung von Kristallisationsdrücken notwendige Übersättigung der Porenlösung in Bezug auf Ettringit abnimmt. Bei der Verwendung eines HS-Zementes mit einem niedrigen C_3A -Gehalt kommt es zwar auch zur Entwicklung von Expansionsspannungen und Dehnungen, jedoch ist davon auszugehen, dass diese nur bei in Laborprüfverfahren verwendeten hohen Sulfatkonzentrationen auftreten. Bei hohen Sulfatkonzentrationen führt daher die Bildung von eisenhaltigem Ettringit zu einer Dehnung und Rissbildung. Bei niedrigen Sulfatkonzentrationen reicht die Übersättigung der Porenlösung nicht aus, um das für die Dehnung relevante Porenvolumen mit Ettringit zu füllen. Es wird zwar auch hier Ettringit gebildet, jedoch beschränkt sich dessen Bildung vermutlich auf größere Poren, was nach der Kristallisationsdruck-Theorie zu keinen ausreichend großen Kristallisationsdrücken führt.

Tabelle 5-8: Streckung, maximale Dehnung, Expansionsspannung und daraus berechnete Übersättigung und Porenradius.

Mischung	SO ₄ ²⁻ [g/l]	D [mm]	k [N/μm]	^{a)} Streckung [μm]	Δx _{max} [μm]	^{b)} σ _{Exps, Stäbe} [MPa]	^{c)} σ _{Exps,max} [MPa]	^{d)} Q/K	^{e)} r [nm]
M1_Z1	30	frei	-	-	5849,0	-			
		3	21,48	33,0	88,0	8,8			
		4	33,35	21,0	49,0	7,6	8,35±0,43	11,27	23,95
		5	44,37	16,5	38,0	7,8			
		6	54,87	14,5	32,0	8,1			
		7	65,52	9,0	30,0	9,1			
M8_Z2	30	frei	-	-	4363,0				
		3	21,48	27,0	77,0	7,66			
		4	33,35	18,0	45,0	6,95	7,53±0,58	8,88	26,56
		5	44,37	11,0	37,0	7,60			
		6	54,87	9,0	31,0	7,88			
		7	65,52	8,0	26,0	7,89			
M7_Z3	30	frei	-	-	3680,0	-			
		3	21,48	27,0	49,0	5,07	5,07±0,29	4,35	39,45
		5	44,37	15,0	28,0	5,34			
		7	65,52	12,0	18,0	5,16			

^{a)}Anfängliche Dehnung der Stahlstäbe durch den Einbau der Hohlzylinder in die Einspannvorrichtung mit einem Drehmoment von 2,0 Nm, ^{b)}für die jeweiligen Stahlstäbe berechnete Expansionsspannung, ^{c)}Aus Regressionsgeraden in Abbildung 5-57 ermittelte Expansionsspannung, ^{d)}aus der gemessenen Expansionsspannung berechnete Übersättigung Q/K nach Gleichung 9 mit $v_c(\text{Ettringit}) = 707 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und $T = 293,15 \text{ K}$, ^{e)}Die für die gemessenen Expansionsspannungen berechneten Porengrößen nach Gleichung 10 unter der Annahme einer kugelförmigen Pore mit einer Oberflächenenergie $\gamma_{cl} = 0,1 \text{ J/m}^2$ von Ettringit [Scherer, 2004]

5.4.4 Diskussion der Ergebnisse mit bekannten Dehnungstheorien

In der Literatur finden sich mehrere Dehnungstheorien, die im Folgenden mit den neuen Erkenntnissen dieser Arbeit diskutiert werden. Die verschiedenen Dehnungstheorien wurden in Kapitel 2.4 ausführlich beschrieben.

- **Zunahme des Feststoffvolumens:**

Die Zunahme des Feststoffvolumens als alleinige Ursache der Dehnung kann aus den eigenen Untersuchungen ausgeschlossen werden, weil hier bereits die Bildung von Ettringit ausreichen würde, um eine Dehnung zu erzeugen. Würde die Theorie für die Dehnung von Flachprismen verantwortlich sein, dann müsste es eine eindeutige Korrelation zwischen der Bildung von Ettringit und der Dehnung von Flachprismen geben, was nicht der Fall ist. Zudem führt nach Berechnungen von [Clifton und Pommersheim, 1994] eine Zunahme des Feststoffvolumens nur bei der direkten Bildung von Ettringit aus C₃A zu einer Dehnung. Da sich Ettringit in diesen Untersuchungen ausschließlich aus Hydratationsprodukten von C₃A und C₄AF als Aluminium

bzw. Eisenquelle gebildet hat und C_3A zu Beginn der Lagerung bereits vollständig hydratisiert bzw. nur mehr in sehr geringen Mengen ($< 1 \text{ M.-%}$) vorhanden war, kann dieser Weg ausgeschlossen werden. Diese Ergebnisse werden durch neue Untersuchungen von [Kunther et al., 2012] bestätigt, wo die theoretisch berechnete Volumenzunahme in Relation zu den gemessenen Dehnungen gesetzt wurde. Es konnte keine Korrelation zwischen der Volumenzunahme und der Dehnung hergestellt werden. Da die Bildung von Ettringit aus AFm aber zwingend mit einer Volumenzunahme verbunden ist, kann angenommen werden, dass diese Volumenzunahme zur Dehnung beiträgt. Entscheidend ist aber der Ort der Kristallisation von Ettringit.

▪ **Topochemische Reaktion:**

Die Bildung von Ettringit topochemisch auf C_3A kann aus den gleichen Gründen wie bei der Zunahme des Feststoffvolumens ausgeschlossen werden, weil sich Ettringit auch hier direkt aus C_3A bilden muss, um zu einer Dehnung zu führen. Zudem sind die Kristallstrukturen von C_3A und Ettringit sehr unterschiedlich, wodurch aus mineralogischer Sicht dieser Bildungsweg unwahrscheinlich ist. Die Theorie einer topochemischen Reaktion geht davon aus, dass sich Ettringit am Ort des reaktiven Aluminats bildet. Die Ergebnisse deuten aber darauf hin, dass sich Ettringit nicht am Ort des Aluminats bildet, sondern aus einer übersättigten Porenlösung. Die durch die Sulfatlagerung steigenden Sulfatkonzentrationen in der Porenlösung führen dazu, dass sich das Gleichgewicht von den AFm-Phasen zu Ettringit verschiebt, wodurch die AFm-Phasen in Lösung gehen. Dadurch steigt die Übersättigung der Porenlösung gegenüber Ettringit, wodurch dieser schließlich wachsen kann.

▪ **Quellen durch Wasseraufnahme:**

Quellen von Ettringit durch Wasseraufnahme setzt voraus, dass dieser kolloidal und nicht kristallin vorliegt. Zudem würde diese Theorie theoretisch auch in Abwesenheit von Sulfationen zu einer Dehnung führen. Die Bildung von Ettringit ist in diesen Untersuchungen nur in Sulfatlösungen mit einer Dehnung verbunden und liegt kristallin und nicht kolloidal vor. Ettringit bildet sich nachweislich aus AFm-Phasen und bei flugaschehaltigen Mischungen zusätzlich aus Aluminium der C-A-S-H-Phasen. Darüber hinaus ist es unwahrscheinlich, dass Ettringit Wasser stärker anziehen sollte als C-S-H-Phasen, die eine größere spezifische Oberfläche aufweisen. Eine Wasseraufnahme von kolloidalem Ettringit als Ursache der Dehnung kann für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ausgeschlossen werden.

▪ **Änderung der Gel-Eigenschaften von C-S-H-Phasen:**

Die Dehnung entsteht nach dieser Theorie durch osmotische Kräfte im C-S-H-Gel verbunden mit Schrumpfen und Quellen. Eine Änderung der Gel-Eigenschaften von C-S-H-Phasen als alleinige Ursache der Dehnung kann ausgeschlossen werden, weil diese auch ohne Bildung von Ettringit zu einer Dehnung führen würde, was anhand der durchgeführten Untersuchungen eindeutig widerlegt werden kann. Eine Dehnung ist in den eigenen Untersuchungen immer mit einer Ettringitbildung verbunden.

- **Kristallisationsdruck-Theorie:**

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Bildung von Ettringit in Poren mit einer Größe von ca. 10 bis 100 nm, abhängig von der Mischungszusammensetzung und den Lagerungsbedingungen, Kristallisationsdrücke erzeugt, durch die Spannungen entstehen, die die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix übersteigen und damit die Ursache der Dehnung sind. Die Übersättigung der Porenlösung ist die treibende Kraft der Phasenbildung, die die Kristallisation von Ettringit in diesen kleinen Poren erst ermöglicht. Das chemische Potential der übersättigten Porenlösung wird dabei in mechanische Arbeit umgewandelt.

Von den bekannten Dehnungstheorien kann nur die Kristallisationsdruck-Theorie die Dehnung von Kleinprobekörpern erklären. Alle anderen bekannten Theorien können die hier gemessenen Dehnungen und Rissbildungen nicht erklären. Die Dehnungsmechanismen konnten im Rahmen dieser Arbeit für die gewählten Rahmenbedingungen geklärt werden. Es muss aber beachtet werden, dass die hier gewonnenen Erkenntnisse nicht auf alle Rahmenbedingungen übertragen werden können. In der Praxis können deutlich komplexere Szenarien auftreten und durch den Einsatz unterschiedlicher Bindemittelmischungen können unter Umständen andere Reaktionen auftreten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurden.

5.4.5 Zusammenfassung der Dehnungsmechanismen

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bildung von Ettringit in Poren mit einer Größe von ca. 10-100 nm, abhängig von der Mischungszusammensetzung, Kristallisationsdrücke erzeugt, die zu Spannungen führen, die über der Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix liegen und damit die Ursache der Dehnung von Kleinprobekörpern unter Sulfatangriff sind. Die treibende Kraft der Kristallisation von Ettringit ist die Übersättigung der Porenlösung. Das Risiko einer Schädigung wächst daher direkt mit steigender Sulfatkonzentration der Lagerungslösung und zunehmendem C₃A-Gehalt des Zements an. Die Untersuchungen zeigen, dass bei in Laborprüfverfahren üblichen hohen Sulfatkonzentrationen von 30 g/l auch bei einem Zement mit einem hohen Sulfatwiderstand hohe Expansionsspannungen durch die Bildung von eisenhaltigem Ettringit entstehen können. Bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen (≤ 3 g/l) treten bei der Messung der Dehnung von Flachprismen bei der Verwendung eines HS-Zementes keine nennenswerten Dehnungen oder Schäden auf, was darauf hindeutet, dass hier keine ausreichend großen Übersättigungen der Porenlösung geschaffen werden, die eine Ettringitbildung in kleinen Poren ermöglicht. Die Bildung von Ettringit alleine führt jedoch zu keinem Schaden, was durch den Vergleich mit der Dehnung von Flachprismen ersichtlich wird. Das für die Kristallisation zur Verfügung stehende Porenvolumen, die Übersättigung der Porenlösung, die Geschwindigkeit der Kristallbildung und die mechanischen Eigenschaften der Proben entscheiden, ob eine bestimmte Ettringitmenge zu einem Schaden führt oder nicht.

Die freie Dehnung verläuft nicht linear, sondern lässt sich in drei Phasen unterteilen. In einer ersten Phase (Phase 1) kommt es nur zu einer geringen Dehnung, bis es, abhängig von den

Lagerungsbedingungen und der Bindemittelzusammensetzung, zu einem exponentiellen Anstieg der Dehnung, verbunden mit einer makroskopischen Rissbildung, kommt (Phase 2). Die Untersuchung der Expansionsspannungen zeigt, dass mit Beginn der Sulfatlagerung durch die Bildung von Ettringit kontinuierlich eine Spannung aufgebaut wird. Übersteigt die Expansionsspannung schließlich die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix, dann steigt die Dehnung exponentiell an. Die ursächliche Schädigung findet in dieser ersten Phase statt. Die schnelle Dehnung in der zweiten Phase ist ein Resultat einer bereits vollständig von Rissen gekennzeichneten Probe, die nur einen geringen Widerstand der weiteren Dehnung entgegenbringt. Zudem können Sulfationen durch das entstandene Rissnetzwerk schnell in die Probekörper eindringen. Untersuchungen mit Quecksilberdruckporosimetrie zeigen, dass in der ersten Phase die Poren im Bereich von ca. 10-100 nm kontinuierlich mit Ettringit gefüllt werden. Sind diese Poren teilweise oder vollständig gefüllt, dann führt das weitere Wachstum von Ettringit gegen die Porenwände zu einem Aufbau von Spannungen und zur Bildung von Mikrorissen, bis schließlich eine durchgehende Gefügeschädigung eintritt. Wenn das Reaktionspotential expansiver Phasen erschöpft ist, nimmt die Dehnung nicht mehr weiter zu (Phase 3).

Die Geschwindigkeit der Diffusion der Sulfationen und der Ettringitbildung ist von entscheidender Bedeutung. Wenn Sulfationen nur langsam eindringen, dann können keine ausreichend hohen Übersättigungszustände erreicht werden, weil die für die Erzeugung von Kristallisationsdrücken kleinen Kristalle metastabil sind. In einem offenen Porensystem, wie es bei Mörtel oder Beton der Fall ist, löst sich Ettringit in kleinen Poren mit zunehmender Lagerungsdauer wieder auf und rekristallisiert in größeren Poren und Rissen. Ein schnelles Wachstum wirkt diesem Rekristallisationsprozess entgegen.

Die Bildung von Gips tritt ausschließlich bei hohen Sulfatkonzentrationen (ca. $> 1500 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$) auf. Gips ist aber nicht Ursache der Dehnung, weil in der ersten Phase der Dehnungen nur geringe Mengen von Gips an der Oberfläche der Probekörper gebildet werden. In der ersten, für die Dehnung entscheidenden Phase bildet sich kein Gips in Poren im Inneren der Probekörper. In der zweiten Dehnungsphase, bei der ein bereits geschädigtes Gefüge vorliegt, kann Gips die Dehnung durch die Kristallisation in Rissen verstärken, weil die mechanischen Eigenschaften der Probekörper durch die durchgehende Rissbildung deutlich geschwächt sind, wodurch bereits geringe Kristallisationsdrücke eine große Dehnung erzeugen können. Zudem führt die Bildung großer Gipsmengen zu einem hohen Verbrauch von Portlandit, wodurch zusätzliches Calcium aus den C-S-H-Phasen ausgelaugt wird. Durch die starke Auslaugung und den Angriff auf die C-S-H-Phasen kommt es bei hohen Sulfatkonzentrationen daher zu einer zusätzlichen Gefügeschwächung, was dazu führt, dass bereits geringere Expansionsspannungen ausreichen können, um eine Schädigung hervorzurufen.

Eine schematische Darstellung der Entstehung der Dehnung unter Berücksichtigung der Phasenbildung und der Porengrößenverteilung ist in Abbildung 5-61 dargestellt.

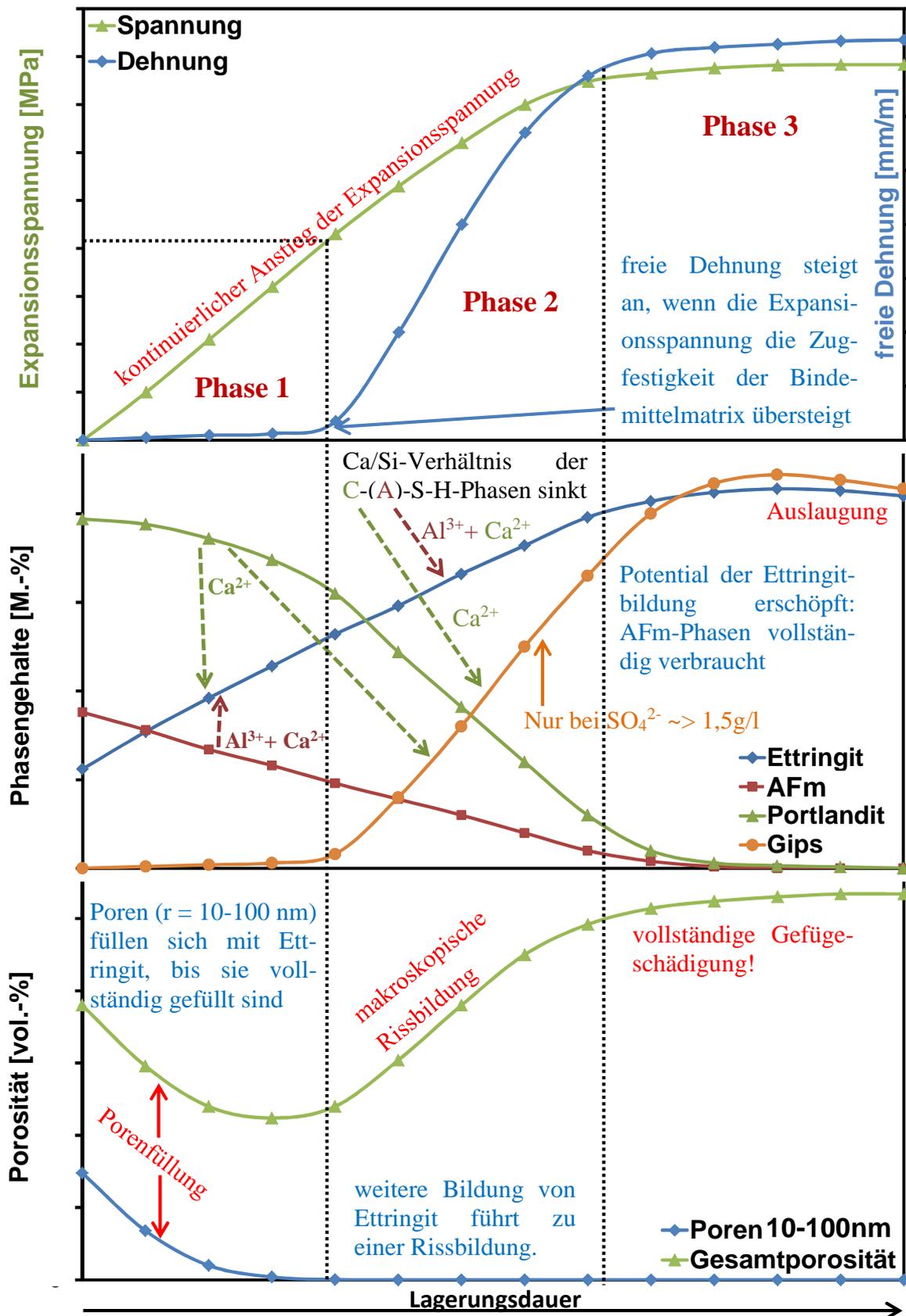


Abbildung 5-61: Schematische, qualitative Darstellung der Entstehung der Dehnung von kleinformatigen Mörtelproben. Erläuterungen finden sich in der Zusammenfassung der Dehnungsmechanismen.

6 Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit wurden aufbauend auf den chemischen Mechanismen für Portlandzement und Portlandzement-Flugasche-Mischungen die Dehnungsmechanismen bei unterschiedlichen Lagerungsbedingungen untersucht. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf den Diskrepanzen zwischen Labor- und Praxisbedingungen. Die Probekörper wurden daher bei unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen und Lagerungstemperaturen gelagert. Die Kombination der Röntgenbeugungsanalyse und ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie hat sich als ein hervorragendes Werkzeug zur Untersuchung der bei einem Sulfatangriff ablaufenden chemischen und mineralogischen Änderungen erwiesen, weil neben den kristallinen Phasen auch quantitative Änderungen der röntgenamorphen C-(A)-S-H-Phasen erfasst werden konnten. Die Untersuchung der Lagerungslösungen ermöglichte Aussagen über die Sulfatbindung und die Auslaugung bei einem Sulfatangriff. Messungen der Porengrößenverteilung und effektiver Diffusionskoeffizienten mit Quecksilberdruckporosimetrie und Diffusionszellen dienten zur Untersuchung der Änderung der maßgeblichen Transportparameter und der Porengrößenverteilung bei einem Sulfatangriff. Die Ergebnisse wurden mit Dehnungs- und Spannungsmessungen verknüpft, wodurch die maßgebenden Mechanismen für eine Schädigung bei Sulfatangriff unter den gewählten Rahmenbedingungen geklärt werden konnten. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Schädigung durch Sulfatangriff von zahlreichen chemischen und physikalischen Einflussparametern beeinflusst wird. Die wesentlichen neuen Erkenntnisse dieser Arbeit werden im Folgenden zusammengefasst.

- **Einfluss des C_3A -Gehalts des Zements:** Bei der Verwendung von Portlandzement zeigt sich, wenig überraschend, dass mit steigendem C_3A -Gehalt des Zements zunehmend Ettringit aus AFm-Phasen gebildet wird, was zu schnelleren und größeren Dehnungen führt. Bei der Verwendung eines Zements mit einem hohen Sulfatwiderstand, mit einem niedrigen C_3A -Gehalt, traten bei allen Sulfatkonzentrationen vergleichsweise große Mengen an eisenhaltigem Ettringit auf, dessen Bildungskinetik von der Lösung der Ferrit-Phase gesteuert wird. Bei niedrigen Sulfatkonzentrationen ($\leq 3 \text{ g/l}$) ist die Bildung von eisenhaltigem Ettringit mit keiner Dehnung verbunden, während bei einer hohen Sulfatkonzentration von 30 g/l deutliche Dehnungen und Expansionsspannungen gemessen werden konnten, deren Ursache in der, bei hohen Sulfatkonzentrationen, größeren Übersättigung der Porenlösung und den damit verbundenen höheren Kristallisationsdrücken liegt.
- **Einfluss von Steinkohlenflugasche:** Das für die Bildung von Ettringit benötigte Aluminium stammt bei Portlandzementen in diesen Untersuchungen ausschließlich aus AFm-Phasen aus den Hydratationsprodukten des C_3A und C_4AF . Durch den Austausch von Zement durch Steinkohlenflugasche wird deutlich mehr Aluminium in die

Bindemittelmischung eingebracht und zu einem großen Teil in C-A-S-H-Phasen strukturell gebunden. Dieses Aluminium kann bei einem Sulfatangriff mobilisiert werden und trägt so zu einer zusätzlichen Ettringitbildung bei. Der Ausbau von strukturell gebundenem Aluminium und die damit verbundene zusätzliche Bildung von Ettringit aus C-A-S-H-Phasen konnte in dieser Arbeit erstmals nachgewiesen werden und widerlegt damit bisher bekannte Theorien, wonach dieses Aluminium bei einem Sulfatangriff nicht mobilisiert werden kann. Die positive Wirkung der Flugasche ist daher nicht, wie bisher angenommen, auf ein geringeres chemisches Potential für eine Ettringitbildung zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen, dass die positive Wirkung der Flugasche auf geringere Gipsgehalte in den Mörteln bei einem Sulfatangriff und vor allem auf das durch die puzzolanische Reaktion entstehende dichtere Gefüge zurückzuführen ist, wodurch das Eindringen von Sulfationen weitestgehend verhindert bzw. verzögert wird. Einer Gipsbildung kommt in der Praxis bei niedrigen Sulfatkonzentrationen nur eine untergeordnete Rolle zu. Um einen ausreichenden Sulfatwiderstand flugaschehaltiger Mischungen zu gewährleisten, ist daher die Ausbildung eines dichten Gefüges notwendig, was eine gezielte Nachbehandlung bzw. längere Hydratationszeiten erfordert, weil die puzzolanische Reaktion träge ist, was speziell bei niedrigen Temperaturen ein Problem darstellt.

- **Einfluss der Sulfatkonzentration der Lagerungslösung:** Die Verwendung von hohen Sulfatkonzentrationen führt neben einer schnelleren Diffusion der Sulfationen in die Probekörper und einer schnelleren Ettringitbildung vor allem zu einer überproportionalen Bildung von Gips. Dessen Bildung führt zwar nicht direkt zu einer Schädigung, verstärkt diese aber durch Kristallisation in Rissen einer bereits geschädigten Probe. Der Ursprung der Schädigung liegt in der Entstehung von Kristallisationsdrücken durch die Bildung von Ettringit. Große Mengen an Sulfat führen zu einem vollständigen Verbrauch von Portlandit, wodurch zusätzliches Calcium für eine Ettringit- und Gipsbildung aus C-(A)-S-H-Phasen bezogen wird. Dadurch sinkt das Ca/Si-Verhältnis der C-(A)-S-H-Phasen, was durch einen Anstieg der mittleren Kettenlänge der C-(A)-S-H-Phasen mit ^{29}Si -NMR-Messungen nachgewiesen werden konnte. Es ist davon auszugehen, dass die ausgeprägte Auslaugung von Calcium aus den C-(A)-S-H-Phasen bei hohen Sulfatkonzentrationen eine Gefügeschwächung mit sich bringt. Zusätzlich werden höhere Übersättigungszustände in der Porenlösung geschaffen, was zu größeren Kristallisationsdrücken führen kann, wodurch z.B. auch Zemente mit einem hohen Sulfatwiderstand deutliche Dehnungen und Schäden zeigen.
- **Einfluss der Lagerungstemperatur:** Die Lagerungstemperatur beeinflusst den Sulfatangriff in unterschiedlicher Weise. Bei niedrigen Temperaturen bildet sich Ettringit langsamer, weil die Diffusionsgeschwindigkeit der Sulfationen mit sinkender Tempe-

ratur abnimmt. Auf der anderen Seite steigt das Risiko einer Thaumazitbildung und die Löslichkeit von Ettringit nimmt ab, wodurch sich bei niedrigen Temperaturen theoretisch größere Kristallisationsdrücke einstellen können. Die Bildung von Thaumazit beschränkt sich in diesen Untersuchungen ausschließlich auf die Oberfläche der Probekörper und führt zu einer schnelleren oberflächlichen Schädigung in Form von Abwitterungen an Ecken und Kanten. Thaumazit stellt bei niedrigen Temperaturen mit zunehmender Lagerungsdauer in diesen Untersuchungen die thermodynamisch stabile Phase dar, ist aber nicht die Ursache der Dehnung oder der Schädigung. Diese liegt bei allen hier untersuchten Mischungen in einer durch die Bildung von Ettringit induzierten Dehnung und Rissbildung. Bei Mischungen mit Steinkohlenflugasche führt eine niedrige Lagerungstemperatur zu einem weniger dichten Gefüge, weil die puzzolanische Reaktion bei niedrigen Temperaturen langsamer abläuft, was zu schnelleren und größeren Dehnungen führt.

- **Einfluss der Phasenbildung auf den Transport der Sulfationen:** Durch die Bildung von Ettringit und, bei hohen Sulfatkonzentrationen, Gips werden in einer frühen Phase des Sulfatangriffs die für den Transport der Sulfationen hauptverantwortlichen Kapillarporen „verstopft“, was eine Abnahme der Porosität und des effektiven Diffusionskoeffizienten zur Folge hat, wodurch die Sulfationen langsamer in die Probekörper eindringen können. Kommt es zu Rissbildungen durch die Kristallbildung, dann wird das Eindringen der Sulfationen deutlich beschleunigt. In diesem Stadium ist der Transport der Sulfationen nicht mehr diffusionsgesteuert, weil er über das ausgedehnte Rissnetzwerk abläuft.
- **Unterschied Praxis-Labor:** Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass aktuelle Prüfverfahren für den Sulfatwiderstand von Beton nur bedingt aussagekräftig sind. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse von Dehnungsmessungen auf die Praxis ist nicht möglich. Eine bestimmte Dehnungsdifferenz nach einer definierten Lagerungsdauer als Grenzkriterium alleine ist nicht aussagekräftig genug. Eine Schädigung ist nicht zwingend mit einer homogenen Dehnung verbunden, es können auch Schäden in Form oberflächlicher Abplatzungen durch den Aufbau von Spannungen in den Randschichten der Bauteile auftreten. Die Wahl hoher Sulfatkonzentrationen stellt einen verschärften, unrealistischen Angriff dar, weil, neben einer überproportionalen praxisfremden Gipsbildung und der damit verbundenen Auslaugung von Calcium aus Portlandit und den C-(A)-S-H-Phasen größere und vor allem auch schnellere Übersättigungszustände in der Porenlösung verursacht werden, die eine schädigende Ettringitbildung hervorrufen können, die bei niedrigen Sulfatkonzentrationen nicht auftritt. So zeigen z.B. auch Zemente mit einem hohen Sulfatwiderstand bei hohen Sulfatkonzentrationen deutliche Dehnungen und Schäden, obwohl in der Praxis mit keiner schädi-

genden Ettringitbildung zu rechnen ist. Zudem wird häufig nur bei hohen Temperaturen (meist 20 °C) geprüft. Bei niedrigen Temperaturen können sich theoretisch größere Kristallisationsdrücke einstellen, wodurch Schäden auftreten können, die bei höheren Temperaturen nicht auftreten. Eine Thaumazitbildung wird darüber hinaus bei den wenigsten Prüfverfahren berücksichtigt. Bei einem Sulfatangriff auf Betonbauteile setzt sich der Sulfatwiderstand immer aus dem chemischen und dem physikalischen Sulfatwiderstand zusammen. Bindemittel beeinflussen aber nicht nur den chemischen, sondern auch den physikalischen Sulfatwiderstand, was in vielen Prüfverfahren nicht ausreichend berücksichtigt wird.

- **Ursache der Dehnung:** Die Ursache der Dehnung von Kleinprobekörpern unter Sulfatangriff wird auf die Bildung von Ettringit zurückgeführt. Dieser bildet sich primär aus AFm-Phasen und bei flugaschehaltigen Mischungen auch aus zusätzlichem Aluminium aus C-A-S-H-Phasen. Die Bildung von Ettringit alleine führt zunächst zu keiner Dehnung, wie die Korrelation zwischen der Menge an Ettringit, der sich durch Sulfatangriff gebildet hat, und der Dehnung zeigt. Die Entstehung der Dehnung ist ein komplexes Zusammenspiel zwischen der Menge an gebildeten Ettringit, dem Ort, an dem dieser kristallisiert, den mechanischen Eigenschaften des Mörtels oder Betons und der Bildungsgeschwindigkeit des Ettringites. Untersuchungen mit Quecksilberdruckporosimetrie zeigen, dass Ettringit nur in kleinen Poren, in diesen Untersuchungen ca. 10-100 nm, abhängig von der Mischungszusammensetzung, Spannungen erzeugt, die zu einer Dehnung führen. Ob sich Ettringit in den kleinen, dehnungsrelevanten Poren bildet, wird von der Übersättigung der Porenlösung gesteuert, die von der Sulfatkonzentration und dem verfügbaren Aluminium und Calcium abhängt. Die Bildungskinetik von Ettringit ist wichtig, weil unter den gewählten Versuchsbedingungen langsam wachsende Kristalle nur wenig oder gar keinen Kristallisationsdruck erzeugen, weil Ettringit in den kleinen Poren metastabil ist und sich mit zunehmendem Alter wieder löst und in größeren Poren und Rissen rekristallisiert. Die mechanischen Eigenschaften der Bauteile entscheiden letztendlich, ob die durch den Kristallisationsdruck von Ettringit aufgebauten Spannungen zu einer Schädigung führen oder nicht. Übersteigt die durch den Kristallisationsdruck verursachte Expansionsspannung die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix, dann kommt es zu einer durchgehenden Gefügeschädigung. Bei Probekörpern mit geringen Abmessungen entwickelt sich in dieser Phase eine schnelle Dehnung, die von einer netzwerkartigen, makroskopischen Rissbildung begleitet wird. Die Bildung von Gips bei hohen Sulfatkonzentrationen erzeugt keinen Kristallisationsdruck und liefert damit keinen Beitrag zur Expansionsspannung, kann aber in einem späteren Stadium die freie Dehnung von Kleinprobekörpern unterstützen.

7 Ausblick

Die in dieser Arbeit neu gewonnenen Erkenntnisse können Grundlage für die Entwicklung neuer Prüfverfahren für den Sulfatwiderstand von Beton bilden und für die Entwicklung neuer Vorhersagemodelle verwendet werden. Es konnte erstmals die Mobilisierung von strukturell gebundenem Aluminium aus C-A-S-H-Phasen bei Sulfatangriff gezeigt werden. Die genauen Mechanismen und der Zusammenhang mit der Kettenlänge und dem Ca/Si-Verhältnis der C-A-S-H Phasen sind aber noch unklar. Hier bedarf es noch weiterer Forschungsarbeit. Um die Mechanismen zu untersuchen wird empfohlen, synthetische C-A-S-H-Phasen mit unterschiedlichen Ca/Si-Verhältnissen in verschiedenen Sulfatlösungen zu lagern. Die Phasen sollen nach unterschiedlichen Lagerungszeiten mit Röntgendiffraktometrie und ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht und die Lagerungslösungen mit ICP-OES analysiert werden. So können wichtige Informationen über die Rolle des Aluminiums in C-S-H gewonnen werden, was nicht nur für Sulfatangriff, sondern auch z.B. für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion von Bedeutung sein kann.

Der Versuchsaufbau zur Messung der Expansionsspannungen hat sich als ein sehr gutes Verfahren zur Untersuchung der Dehnungsmechanismen herausgestellt. Die Probenherstellung und die Versuchsdurchführung sind aber mit einem sehr großen Aufwand verbunden. Auf Grund der begrenzten Anzahl an Schalungen und Messvorrichtungen wurde daher ein begrenztes Versuchsprogramm in dieser Arbeit durchgeführt. Vor allem aber weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen C_3A -Gehalten und variierenden w/z-Werten bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen und niedrigen Lagerungstemperaturen wären noch interessant. Zusätzlich wären Untersuchungen mit unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen, im Speziellen Mischungen mit Flugasche, Hüttensand oder Kalksteinmehl interessant, weil diese neben dem chemischen vor allem auch den physikalischen Sulfatwiderstand beeinflussen. Es bilden sich im Vergleich zum Portlandzement andere Porengrößenverteilungen aus, was den Aufbau von Spannungen maßgeblich beeinflussen kann.

Die Ergebnisse lassen auch vermuten, dass, wenn es möglich ist, den Porenanteil < 100 nm deutlich zu verringern bzw. zu eliminieren, eine Schädigung durch eine treibende Ettringitbildung verhindert werden kann. Nach den hier gewonnenen Ergebnissen führt nur die Ettringitbildung in Poren < 100 nm zu Dehnungen, Rissbildungen und Schäden. Es wäre daher interessant, ob durch die Zugabe spezieller Nanopartikel ein Sulfatschaden verhindert werden kann. Hinweise dafür gibt es auch z.B. durch die Verwendung von Microsilica, das auf Grund seiner hohen Feinheit bereits in geringen Zugabemengen einen positiven Einfluss auf den Sulfatwiderstand von Beton zeigt.

Ein schnelles, zuverlässiges und aussagekräftiges Prüfverfahren für den Sulfatwiderstand von Bindemitteln ist notwendig. Aktuelle Sulfatprüfverfahren sind nur wenig zufriedenstellend. Bei äußerem Sulfatangriff dringen Sulfationen von außen in den Beton ein und verursachen eine Schädigung. Widerstand gegen äußeren Sulfatangriff ist daher immer eine Überlagerung

von physikalischen und chemischen Einflussgrößen. Eine getrennte Untersuchung der chemischen und physikalischen Einflussgrößen in Laborversuchen wäre daher eine Möglichkeit, um den Sulfatwiderstand unterschiedlicher Bindemittel zu prüfen. Betrachtet man z.B. ausschließlich den chemischen Sulfatwiderstand, dann wären nach den neuen Erkenntnissen dieser Arbeit z.B. flugaschehaltige Mischungen für den Einsatz in sulfathaltigen Grundwässern nicht zu empfehlen, obwohl sie, auf Grund ihres hohen physikalischen Eindringwiderstandes zurecht als widerstandsfähig gegenüber Sulfatangriff einzustufen sind, wie es z.B. auch bei hüttensandhaltigen Mischungen der Fall ist. Der chemische Sulfatwiderstand könnte an gemahlenden, möglichst gut hydratisierten Zementsteinproben bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen und unterschiedlichen Lagerungsbedingungen, die z.B. auch eine Thaumasitbildung abbilden, untersucht werden. Die Reaktionsprodukte müssten mit standardisierten, einfachen Methoden quantitativ analysiert werden. Eine Analyse mit Röntgendiffraktometrie und Rietveld-Methode erscheint auf Grund der schwierigen Handhabung hydratisierter Proben und der Rietveld-Methode für eine breite Anwendung problematisch. Zudem müsste ein einfaches, geeignetes Verfahren für die Aufbereitung der Pulverproben entwickelt werden. Es müsste eine einfache chemische Methode entwickelt werden, aus deren Ergebnissen sich der chemische Sulfatwiderstand ableitet. Der physikalische Sulfatwiderstand könnte anhand von z.B. Chlorid-Migrations-Versuchen direkt an Betonprobekörpern untersucht werden, was im Gegensatz zu Zementstein oder Mörtel die Transportmechanismen realistischer abbildet. Durch die Wahl einer festgelegten Gesteinskörnung, Sieblinie und einen konstanten w/z-Wert kann der Einfluss des Bindemittels auf den physikalischen Sulfatwiderstand untersucht werden. Anschließend könnten der chemische und der physikalische Sulfatwiderstand der Bindemittel miteinander verknüpft werden.

Eine zuverlässige Modellierung des Sulfatangriffs auf Beton ist wichtig, aber nur schwer umzusetzen. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse können helfen, neue Modelle bzw. bereits bestehende Modelle zu entwickeln oder zu verbessern. Ein Vorhersagemodell muss immer auf den chemischen Mechanismen aufgebaut sein und Einflussparameter wie die Bindemittelzusammensetzung, die Lagerungstemperatur, die Sulfatkonzentration und den pH-Wert der Lagerungslösung berücksichtigen. Das Wissen über die bei der Hydratation entstehenden Phasen, deren Auswirkung auf das Porengefüge und die Rolle des Aluminiums sind von entscheidender Bedeutung. Die thermodynamische Modellierung von Mischkristallen (z.B. Einbau von Eisen in Ettringit) sowie von C-A-S-H sind Voraussetzung für eine erfolgreiche Modellierung. Vor allem die thermodynamische Modellierung von C-A-S-H ist zur Zeit noch nicht möglich. Die Annahme, dass ausschließlich AFm als Reaktionspartner in Frage kommt, ist nicht auf alle Bindemittelmischungen übertragbar. Neben der Modellierung der Phasengleichgewichte ist die Kenntnis der Porengrößenverteilung von entscheidender Bedeutung. Modelle, die die gesamte Porosität mit der gebildeten Ettringitmenge in Beziehung setzen und daraus eine Dehnung oder eine Schädigung ableiten sind falsch. Für die Schädigung ist nur ein definierter Porengrößenbereich ausschlaggebend. Zudem wird über das Porengefü-

ge das Eindringen der Sulfationen gesteuert. Die Kinetik der Ettringitbildung in Abhängigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit der Sulfationen ist wichtig und muss in einem Modell ebenfalls berücksichtigt werden. Zudem werden durch eine Rissbildung die Transporteigenschaften der Sulfationen verändert, was in einer Modellierung implementiert werden muss. Ob es durch die Bildung von Ettringit in kleinen Poren letztendlich zu einer Schädigung kommt, hängt von den mechanischen Eigenschaften, vor allem der Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix, ab. Bei einem Modell zur Vorhersage einer Schädigung durch Sulfatangriff auf Beton sind daher Kenntnisse über die mechanischen Eigenschaften der zu bewertenden Betone unumgänglich. Ein Vorhersagemodell muss im Wesentlichen alle hier erwähnten Punkte beinhalten, um zuverlässige Prognosen für die Dauerhaftigkeit von Betonbauteilen unter Sulfatangriff zu gewährleisten, was aber nur schwer realisierbar erscheint. Gängige Vorhersagemodelle für den Sulfatwiderstand von Beton beruhen daher meist auf einer Vielzahl von Vereinfachungen und Annahmen, weshalb sie häufig nur unter bestimmten Rahmenbedingungen angewendet werden können. Zudem gibt es eine Vielzahl von Modellen, die die Dehnung von Flachprismen modellieren, was für eine Schädigung in der Praxis aber nicht relevant ist.

Es muss auch berücksichtigt werden, dass in der Natur oftmals deutlich komplexere Szenarien auftreten können. So kann es auch zu kombinierten chemischen Angriffen kommen, was zu einer weiteren Komplikation der Angriffsmechanismen führt. Ein kombinierter Säure-Sulfat-Angriff zum Beispiel stellt große Herausforderungen an die Ingenieure, die einen dauerhaften Beton konzipieren müssen. In zukünftigen Forschungsarbeiten sollten daher auch kombinierte Angriffsszenarien betrachtet werden.

8 Anerkennung und Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde aus den Ergebnissen folgender Forschungsvorhaben erstellt:

Heinz, D., Beddoe, R.E. Die Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton. Einfluss von Bindemittelzusammensetzung und Umgebungsbedingungen. DFG HE 3217/7-1

Heinz, D., Beddoe, R.E. Grundlagen für die Lebensdauerbemessung von Beton unter Sulfatangriff. DFG HE 3217/10-1

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Heinz für die Möglichkeit, dieses interessante Thema bearbeiten zu können. Darüber hinaus bedanke ich mich für die Unterstützung und für viele hilfreiche und interessante Diskussionen.

Herrn Dr. Robin Beddoe danke ich für seine tatkräftige Unterstützung. Er hat mich in vielen Diskussionen immer wieder zu neuen Denkansätzen inspiriert.

Herrn Dr. Urbonas danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und das angenehme Arbeitsumfeld in unserer Arbeitsgruppe.

Herrn Prof. Wolter und Herrn Prof. Plank danke ich für die Begutachtung meiner Arbeit.

Herrn Dr. Harald Hilbig danke ich für die Durchführung der NMR-Messungen und die Unterstützung bei der Auswertung sowie hilfreichen Ratschlägen.

Frau Dr. Hanzlik danke ich für die Unterstützung am Rasterelektronenmikroskop.

Mein Dank gilt auch allen Kolleginnen und Kollegen am cbm, mit denen ich viele schöne und unterhaltsame Zeiten verbringen durfte.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mich immer unterstützt und mir alles im Leben ermöglicht haben.

Meinen Schwestern Silvia, Franziska und Eva danke ich für ihre Unterstützung und dass sie mir immer ein gutes Vorbild waren.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Susanne, die mich immer unterstützt und es in schwierigen Zeiten verstanden hat mich zu motivieren und auf das Wesentliche im Leben zu konzentrieren.

Titelbild: Ettringitkristalle in einer Luftpore. Eigene Aufnahme am Rasterelektronenmikroskop.

9 Literaturverzeichnis

- **Al-Amoudi, O. S. B.**, (2002). Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments. *Cement and Concrete Composites* 24(3-4), 305-316.
- **Allmann, R.**, (2003). Röntgenpulverdiffraktometrie. Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- **Andersen, M. D., Jakobsen, H. J. und Skibsted, J.**, (2004). Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research* 34(5), 857-868.
- **Andersen, M. D., Jakobsen, H. J. und Skibsted, J.**, (2006). A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research* 36(1), 3-17.
- **Aye, T. und Oguchi, C. T.**, (2011). Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks. *Construction and Building Materials* 25(6), 2988-2996.
- **Baghabra Al-Amoudi, O. S.**, (2002). Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments. *Cement and Concrete Composites* 24(3-4), 305-316.
- **Bakharev, T.**, (2005). Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research* 35(6), 1233-1246.
- **Bakharev, T., Sanjayan, J. G. und Cheng, Y. B.**, (2002). Sulfate attack on alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research* 32(2), 211-216.
- **Bary, B.**, (2008). Simplified coupled chemo-mechanical modeling of cement pastes behavior subjected to combined leaching and external sulfate attack. *International Journal for numerical and analytical methods in geomechanics* 32, 1791-1816.
- **Basista, M. und Weglewski, W.**, (2008). Micromechanical modelling of sulphate corrosion in concrete: influence of ettringite forming reaction. *Theoretical and Applied Mechanics* 35, 29-52.
- **Basista, M. und Weglewski, W.**, (2009). Chemically assisted damage of concrete: A model of expansion under external sulfate attack. *International Journal of Damage Mechanics* 20.
- **Beddoe, R. E. und Lippok, R.**, (1999). Hygral stress in hardened cement paste. *Materials and Structures* 32, 627-634.
- **Bellmann, F., Möser, B. und Stark, J.**, (2003). Die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche und ihre Auswirkungen auf den Sulfatwiderstand von Beton. *Zement Kalk Gips* 55, 70-77.
- **Bellmann, F., Möser, B. und Stark, J.**, (2006a). Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen. *Cement and Concrete Research* 36(2), 358-363.
- **Bellmann, F. und Stark, J.**, (2006b). Neue Erkenntnisse bei der Prüfung des Sulfatwiderstand von Mörteln. *Zement Kalk Gips* 59, 68-76.
- **Bellmann, F. und Stark, J.**, (2008). The role of calcium hydroxide in the formation of thaumasite. *Cement and Concrete Research* 38(10), 1154-1161.
- **Bensted, J.**, (2003). Thaumasite-direct, woodfordite and other possible formation routes. *Cement and Concrete Composites* 25(8), 873-877.
- **Bentur, A. und Ish-Shalom, M.**, (1974). Properties of type K expansive cement of pure components II. Proposed mechanism of ettringite formation and expansion in unrestrained paste of pure expansive component. *Cement and Concrete Research* 4(5), 709-721.
- **Bollmann, K.**, (2000). Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen, Dissertation an der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar.
- **Bonakdar, A. und Mobasher, B.**, (2010). Multi-parameter study of external sulfate attack in blended cement materials. *Construction and Building Materials* 24(1), 61-70.
- **Bonen, D. und Cohen, M. D.**, (1992a). Magnesium sulfate attack on portland cement paste - I. Microstructural analysis. *Cement and Concrete Research* 22(1), 169-180.

- **Bonen, D. und Cohen, M. D.**, (1992b). Magnesium sulfate attack on portland cement paste - II. Chemical and mineralogical analyses. *Cement and Concrete Research* 22(4), 707-718.
- **Bourdette, B., Ollivier, J. P. und Revertegat, E.**, (1994). Transfer Properties of Interfacial Transition Zones and Mortars. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 370, 449-455.
- **Brameshuber, W., Pierkes, R. und Wiens, U.**, (2001). Einfluss der Randbedingungen auf das Prüfverfahren zum Nachweis des hohen Sulfatwiderstandes von Zement-/Flugasche-Gemischen, Institut für Bauforschung RWTH Aachen. Forschungsbericht F 688.
- **Breitenbücher, R., Heinz, D., Lipus, K., Paschke, J., Thielen, G., Urbonas, L. und Wisotzky, F.**, (2006). Sachstandsbericht Sulfatangriff auf Beton. *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb)* H.554.
- **Breton, D., Carles-Gibergues, A., Ballivy, G. und Grandet, J.**, (1993). Contribution to the formation mechanism of the transition zone between rock-cement paste. *Cement and Concrete Research* 23(2), 335-346.
- **Brown, P. und Hooton, R. D.**, (2002). Ettringite and thaumasite formation in laboratory concretes prepared using sulfate-resisting cements. *Cement and Concrete Composites* 24(3-4), 361-370.
- **Brown, P. W. und Doerr, A.**, (2000). Chemical changes in concrete due to the ingress of aggressive species. *Cement and Concrete Research* 30(3), 411-418.
- **Brown, P. W. und Taylor, H. F. W.**, (1999). The role of ettringite in external sulfate attack. Sulfate attack mechanisms, Materials science of concrete, American Ceramic Society, 73-97.
- **Brunetaud, X., Khelifa, M.-R. und Al-Mukhtar, M.**, (2011). Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack. *Cement and Concrete Composites* 37(3), 370-376.
- **Candlot, E.**, (1890). Sur les propriétés des produits hydrauliques. *Bull. Soc. Encour. Ind. Nat.* 89, 682-689.
- **Chabrelie, A.**, (2010). Mechanisms of Degradation of Concrete by External Sulfate Ions under Laboratory and Field Conditions, PhD thesis, EPFL Lausanne.
- **Chanvillard, G. und Scherer, G. W.**, (2006). Effect of the pore size distribution on crystallization pressure. *Measuring, Monitoring and Modeling Concrete Properties, ed. M.S.Konsta-Gdoutos (Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006)*, 669-673.
- **Chatterji, S.**, (2005). Aspects of generation of destructive crystal growth pressure. *Journal of Crystal Growth* 277(1-4), 566-577.
- **Chatterji, S. und Thaulow, N.**, (1997). Unambiguous demonstration of destructive crystal growth pressure. *Cement and Concrete Research* 27(6), 811-816.
- **Chen, J. J., Thomas, J. J., Taylor, H. F. W. und Jennings, H. M.**, (2004). Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 34(9), 1499-1519.
- **Chindaprasirt, P., Homwuttivong, S. und Sirivivatnanon, V.**, (2004). Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar. *Cement and Concrete Research* 34(7), 1087-1092.
- **Clifton, J. R., Frohnsdorff, G. und Ferraris, C.**, (1999). Standards for evaluating the susceptibility of cement-based materials to external sulfate attack. *Materials science of concrete - Sulfate attack mechanisms*, Quebec, Canada, 337-355.
- **Clifton, J. R. und Pommersheim, J. M.**, (1994). Sulfate Attack of Cementitious Materials: Volumetric Relations and Expansions. *NIST IR 5390*, 22.
- **Cohen, M. D. und Mather, B.**, (1991). Sulfate attack on concrete - research needs. *ACI Materials Journal* 88(1), 62-69.
- **Cong, X. und Kirkpatrick, R. J.**, (1996). ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Advanced Cement Based Materials* 3(3-4), 144-156.

- **Copeland, L. E., Bodor, E., Chang, T. N. und Weise, C. H.**, (1967). Reactions of tobermorite gel with aluminates, ferrites and sulfates *J. Res. Dev. Lab., Portland Cem. Assoc.* 9, 61-74.
- **Correns, C. W.**, (1926). Über die Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. *Preuss Akad Wiss*, 81-88.
- **Correns, C. W.**, (1949). Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Discussions of the Faraday Society* 5, 267-271.
- **D'ans, J. und Eick, H.**, (1953). Das System CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O bei 20°C. *Zement Kalk Gips* 6, 302-311.
- **Damidot, D. und Glasser, F. P.**, (1993). Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 25°C and the influence of Na₂O. *Cement and Concrete Research* 23(1), 221-238.
- **Damidot, D., Lothenbach, B., Herfort, D. und Glasser, F. P.**, (2011). Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research* 41(7), 679-695.
- **Därr, G. M.**, (1977). Über die Sulfatbeständigkeit von Zementmörteln, Dissertation an der RWTH Aachen.
- **Dehwah, H. A. F.**, (2007). Effect of sulfate concentration and associated cation type on concrete deterioration and morphological changes in cement hydrates. *Construction and Building Materials* 21(1), 29-39.
- **Dressler, A.**, (2013). Einfluss von Tausalz und puzzolanischen, aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton, Centrum Baustoffe und Materialprüfung, Dissertation an der Technische Universität München.
- **Espinosa-Marzal, R. M., Deckelmann, G. und Franke, L.**, (2009). Model for the mechanical stress due to salt crystallization in porous materials. Simulation of time dependent degradation of porous materials, final report on priority program DFG-SPP 1122, 311-326.
- **Espinosa-Marzal, R. M. und Scherer, G. W.**, (2010). Advances in Understanding Damage by Salt Crystallization. *Accounts of chemical research* 43, 897-905.
- **Everett, D. H.**, (1961). The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions of the Faraday Society* 57, 1541-1551.
- **Fenchel, M. und Müller, H. S.**, (2009). Predication Model for the degradation process of concrete due to the attack of sulphate bearing water. Simulation of time dependent degradation of porous materials, final report on priority program DFG-SPP 1122, 227-242.
- **Ferraris, C., Stutzman, F. P., Peltz, M. und Winpigler, J.**, (2005). Developing a More Rapid Test to Assess Sulfate Resistance of Hydraulic Cements. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 110, 12.
- **Ferraris, C. F., Clifton, J. R., Stutzman, P. E. und Garboczi, E. J.**, (1997). Mechanisms of the degradation of portland cement- based systems by sulfate attack.
- **Fu, Y., Xie, P., Gu, P. und Beaudoin, J. J.**, (1994). Effect of temperature on sulphate adsorption/desorption by tricalcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* 24(8), 1428-1432.
- **Ghorab, H. Y. und Kishar, E. A.**, (1985). Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates. Part 1: Effect of temperature on the stability of ettringite in pure water. *Cement and Concrete Research* 15(1), 93-99.
- **Glasser, F. P., Marchand, J. und Samson, E.**, (2008). Durability of concrete - Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions. *Cement and Concrete Research* 38(2), 226-246.
- **Goetz-Neunhoeffler, F., Neubauer, J. und Schwesig, P.**, (2006). Mineralogical characteristics of Ettringites synthesized from solutions and suspensions. *Cement and Concrete Research* 36(1), 65-70.

- **Gollop, R. S. und Taylor, H. F. W.**, (1992). Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary portland cement paste. *Cement and Concrete Research* 22(6), 1027-1038.
- **Gollop, R. S. und Taylor, H. F. W.**, (1994). Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. II. Sulfate-resisting Portland cement: Ferrite composition and hydration chemistry. *Cement and Concrete Research* 24(7), 1347-1358.
- **Gollop, R. S. und Taylor, H. F. W.**, (1995). Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack III. Sulfate-resisting portland cement: Reactions with sodium and magnesium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research* 25(7), 1581-1590.
- **Gollop, R. S. und Taylor, H. F. W.**, (1996a). Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. IV. Reactions of a slag cement paste with sodium and magnesium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research* 26(7), 1013-1028.
- **Gollop, R. S. und Taylor, H. F. W.**, (1996b). Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. V. Comparison of different slag blends. *Cement and Concrete Research* 26(7), 1029-1044.
- **González, M. A. und Irassar, E. F.**, (1997). Ettringit formation in low C₃A portland cement exposed to sodium sulfate solution. *Cement and Concrete Research* 27(7), 1061-1072.
- **Haynes, H.**, (2002). Sulfate Attack on Concrete: Laboratory versus Field Experience. *Concrete International* 24, 64-70.
- **Haynes, H., O'Neill, R., Neff, M. und Mehta, P. K.**, (2008). Salt Weathering Distress on Concrete Exposed to Sodium Sulfate Environment. *ACI Materials Journal* 105, 35 - 43.
- **Heinz, D.**, (1986). Bildung ettringitähnlicher Phasen in wärmebehandelten Mörteln und Betonen, Dissertation an der RWTH Aachen.
- **Heinz, D. und Urbonas, L.**, (2000). Einfluß der Lagerungsparameter und der Mörtelzusammensetzung bei der Prüfung des Sulfatwiderstandes von Zement-Flugasche-Gemischen 14. Int. Baustofftagung, ibausil. Weimar. Tagungsbericht, Band 1, 1-0849 - 0841-0858.
- **Henkel, F.**, (1975). Zum Kristallisationsdruck betonzerstörender Sulfate. *Zement und Beton* 85/86, 26-28.
- **Henkel, F. und Rost, F.**, (1954). Über den Kristallisationsdruck betonzerstörender Sulfate als Ursache des Sulfattreibens. *DAfStb* 118, 41-51.
- **Hime, W. G. und Mather, B.**, (1999). "Sulfate attack," or is it? *Cement and Concrete Research* 29(5), 789-791.
- **Hughes, D. C.**, (1985). Sulphate resistance of OPC, OPC/fly ash and SRPC pastes: pore structure and permeability. *Cement and Concrete Research* 15(6), 1003-1012.
- **Irassar, E. F.**, (2009). Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler - A review. *Cement and Concrete Research* 39(3), 241-254.
- **Irassar, E. F., Bonavetti, V. L. und González, M.**, (2003). Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature. *Cement and Concrete Research* 33(1), 31-41.
- **Ish-Shalom, M. und Bentur, A.**, (1974). Properties of type K expansive cement of pure components I. Hydration of unrestrained paste of expansive component - Results. *Cement and Concrete Research* 4(4), 519-532.
- **Ish-Shalom, M. und Bentur, A.**, (1975). Properties of type K expansive cement of pure components III. Hydration of pure expansive component under varying restraining conditions. *Cement and Concrete Research* 5(2), 139-152.
- **Jensen, O. M., Hansen, P. F., Coats, A. M. und Glasser, F. P.**, (1999). Chloride ingress in cement paste and mortar. *Cement and Concrete Research* 29(9), 1497-1504.
- **Khatri, R. P., Sirivivatnanon, V. und Yang, J. L.**, (1997). Role of permeability in sulphate attack. *Cement and Concrete Research* 27(8), 1179-1189.

- **Klimesch, D. S. und Ray, A.**, (1999). DTA-TG Study of the CaO-SiO₂-H₂O and CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O Systems Under Hydrothermal Conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 56(27 - 34).
- **Klur, I., Pollet, B., Virlet, J. und Nonat, A.**, (1998). C-S-H Structure Evolution with Calcium Content by Multinuclear NMR. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, 119-141.
- **Koch, A. und Steinegger, H.**, (1960). Ein Schnellprüfverfahren für Zemente auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff. *Zement Kalk Gips* 13, 317-324.
- **Köhler, S.**, (2009). Thaumazitbildung in Modellsystemen und die Bedeutung des Ettringits, Dissertation am Lehrstuhl Gesteinshüttenkunde, Technischen Universität München.
- **Köhler, S., Heinz, D. und Urbonas, L.**, (2006). Effect of ettringite on thaumasite formation. *Cement and Concrete Research* 36(4), 697-706.
- **Kuhlmann, J., Lenzner, D., Ludwig, U. und Zitzen, P.**, (1975). Eine einfache Methode zur Messung von Expansionsdrücken. *Zement Kalk Gips* 28, 526-530.
- **Kulik, D. A.**, (2005). GEMS-PSI 2.1, PSI-Villigen, Switzerland.
- **Kunther, W., Lothenbach, B. und Scrivener, K.**, (2012). On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions. *submitted to Cement and Concrete Research*.
- **La Iglesia, A., González, V., López-Acevedo, V. und Viedma, C.**, (1997). Salt crystallization in porous construction materials - I - Estimation of crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth* 177(1-2), 111-118.
- **Lafuma, H.**, (1929). Theory of the expansion of hydraulic binders. *Rev. Mater. Constr. Trav. Publ.* 243, 441-444.
- **Lee, S. T., Moon, H. Y., Hooton, R. D. und Kim, J. P.**, (2005). Effect of solution concentrations and replacement levels of metakaolin on the resistance of mortars exposed to magnesium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research* 35(7), 1314-1323.
- **Li, G., Le Bescop, P. und Moranville-Regourd, M.**, (1997). Synthesis of the U phase (4CaO·0.9Al₂O₃·1,1SO₃·0.5Na₂O·16H₂O). *Cement and Concrete Research* 27(1), 7-13.
- **Li, G., Le Bescop, P. und Moranville, M.**, (1996a). The U phase formation in cement-based systems containing high amounts of Na₂SO₄. *Cement and Concrete Research* 26(1), 27-33.
- **Li, G., Le Bescop, P. und Moranville, M.**, (1996b). Expansion mechanism associated with the secondary formation of the U phase in cement-based systems containing high amounts of Na₂SO₄. *Cement and Concrete Research* 26(2), 195-201.
- **Lipus, K. und Puntke, S.**, (2003). Sulfatwiderstand unterschiedlich zusammengesetzter Betone. *Betontechnische Berichte, VDZ*, 169-180.
- **Lipus, K. und Rickert, J.**, (2011). Impact of low Magnesium Concentrations on Sulphate Resistance of Cement Fly Ash Blends at Practical Relevant Sulphate Attack Conditions. *International Congress on the Chemistry of Cement*.
- **Lipus, K. und Rickert, J.**, (2012). Einfluss von Magnesium auf den Sulfatwiderstand flugaschehaltiger Mörtel und Betone. 18. Int. Baustofftagung, ibausil. Weimar. Tagungsbericht, Band 2, 2-0390.
- **Locher, F. W.**, (2000). Zement- Grundlagen der Herstellung und Verwendung
- **Lothenbach, B., Bary, B., Le Bescop, P., Schmidt, T. und Leterrier, N.**, (2010). Sulfate ingress in Portland cement. *Cement and Concrete Research* 40(8), 1211-1225.
- **Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G. und Glasser, F. P.**, (2008). Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 38(1), 1-18.
- **Maes, M., Gruyaert, E. und De Belie, N.**, (2012). Resistance of concrete against combined attack of chlorides and sulphates. ICDC - International Congress on Durability of Concrete. Trondheim.

- **Matschei, T., Lothenbach, B. und Glasser, F. P.**, (2007a). The AFm phase in Portland cement. *Cement and Concrete Research* 37(2), 118-130.
- **Matschei, T., Lothenbach, B. und Glasser, F. P.**, (2007b). Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O. *Cement and Concrete Research* 37(10), 1379-1410.
- **Mehta, P. K.**, (1973). Mechanism of expansion associated with ettringite formation. *Cement and Concrete Research* 3, 1-6.
- **Mehta, P. K.**, (1983). Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete - Another look. *Cement and Concrete Research* 13(3), 401-406.
- **Mehta, P. K.**, Ed. (1992). Sulfate attack on concrete - A critical review. Materials science of concrete III, American Ceramic Society.
- **Mehta, P. K. und Hu, F.**, (1978). Further Evidence for Expansion of Ettringite by Water Adsorption. *J. Am. Ceram. Soc* 61, 179-181.
- **Mehta, P. K. und Wang, S.**, (1982). Expansion of ettringite by water adsorption. *Cement and Concrete Research* 12(1), 121-122.
- **Michaelis, W.**, (1892). Der Cementbacillus. *Tonindustrie-Zeitung* 16, 105-106.
- **Min, D. und Mingshu, T.**, (1994). Formation and expansion of ettringite crystals. *Cement and Concrete Research* 24(1), 119-126.
- **Mobasher, B.**, (2007a). Modeling of stiffness degradation and expansion in cement based materials subjected to external sulphate attack.
- **Mobasher, B., Bonakdar, A. und Anantharaman, S.**, (2007b). Modeling of Sulfate Resistance of Flyash Blended Cement Concrete Materials. *World of Coal Ash (WOCA) 2007*.
- **Mobasher, B. und Ferraris, C.**, (2004). Simulation of Expansion in Cement Based Materials Subjected to External Sulfate Attack.
- **Monteiro, P. J. M. und Kurtis, E. K.**, (2008). Experimental Asymptotic Analysis of Expansion of Concrete Exposed to Sulfate Attack. *ACI Materials Journal* 105, 10.
- **Monteiro, P. J. M. und Kurtis, K. E.**, (2003). Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack. *Cement and Concrete Research* 33(7), 987-993.
- **Monteiro, P. J. M., Roesler, J., K.E., K. E. K. und Harvey, J.**, (2000). Accelerated Test for Measuring Sulfate Resistance of Hydraulic Cements for Caltrans LLPRS Program. 46.
- **Möschner, G., Lothenbach, B., Rose, J., Ulrich, A., Figi, R. und Kretzschmar, R.**, (2008). Solubility of Fe-ettringite (Ca₆[Fe(OH)₆]₂(SO₄)₃ · 26H₂O). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(1), 1-18.
- **Möschner, G., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Ulrich, A., Figi, R. und Kretzschmar, R.**, (2009). Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite (Ca₆[Al_{1-x}Fe_x(OH)₆]₂(SO₄)₃ · 26H₂O). *Cement and Concrete Research* 39(6), 482-489.
- **Mulenga, D. M., Nobst, P. und Stark, J.**, (1999). Praxisnahes Prüfverfahren zum Sulfatwiderstand von Beton und Mörteln mit und ohne Flugasche. *Beiträge zum 37. Forschungskolloquium des DAfStb*, Weimar, 197-213.
- **Mulenga, D. M., Stark, J. und Nobst, P.**, (2003). Thauasite formation in concrete and mortars containing fly ash. *Cement and Concrete Composites* 25(8), 907-912.
- **Müllauer, W.**, (2010). Sulfate attack on concrete – Solution concentration and phase stability. Vortrag MC-RTN Nanocem Sulfate meeting. EPFL Lausanne.
- **Müllauer, W., Beddoe, R. E. und Heinz, D.**, (2012). Effect of carbonation, chloride and external sulphates on the leaching behaviour of major and trace elements from concrete. *Cement and Concrete Composites* 34, 618-626.
- **Müllauer, W., Beddoe, R. E. und Heinz, D.**, (2013). Study of the leaching behaviour of major and trace elements from concrete: effect of fly ash and GGBS. *Eingereicht in: Cement and Concrete Composites*.

- **Müller, M. und Ludwig, H. M.**, (2012). Sulfatangriff magnesiumhaltiger Wässer auf Mörtel unterschiedlicher Zusammensetzung. 18. Int. Baustofftagung, ibausil. Weimar. Tagungsbericht, Band 2, 2-0489.
- **Myneni, S. C. B., Traina, S. J. und Logan, T. J.**, (1998). Ettringite solubility and geochemistry of the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 1 atm pressure and 298 K. *Chemical Geology* 148(1-2), 1-19.
- **Negro, A. und Bachiorrini, A.**, (1982). Expansion associated with ettringite formation at different temperatures. *Cement and Concrete Research* 12(6), 677-684.
- **Nehdi, M. und Hayek, M.**, (2005). Behavior of blended cement mortars exposed to sulfate solutions cycling in relative humidity. *Cement and Concrete Research* 35(4), 731-742.
- **Neville, A.**, (2004). The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research* 34(8), 1275-1296.
- **Nguyen, T. S., Lorente, S. und Carcasses, M.**, (2009). Effect of the environment temperature on the chloride diffusion through CEM-I and CEM-V mortars: an experimental study. *Construction and Building Materials* 23, 795-803.
- **Odler, I. und Colán-Subauste, J.**, (1999). Investigations on cement expansion associated with ettringite formation. *Cement and Concrete Research* 29(5), 731-735.
- **Odler, I. und Glasser, M.**, (1988). Mechanism of sulfate expansion in hydrated portland cement. *J. Am. Ceram. Soc* 71, 1015-1020.
- **Odler, I. und Stassinopoulos, E. N.**, (1982). Über die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit hydratisierter Zementpasten. 106(6), 394 - 401.
- **Ogawa, S., Nozaki, T., Yamada, K., Hirao, H. und Hooton, R. D.**, (2012). Improvement on sulfate resistance of blended cement with high alumina slag. *Cement and Concrete Research* 42, 244-251.
- **Page, C. L., Short, N. R. und El Tarras, A.**, (1981). Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* 11(3), 395-406.
- **Parkhurst, D. L. und Appelo, C. A. J.**, (1999). Users Guide to Phreeqc (Version 2)-A Computer Program for speciation, Batch-Reaction, one- Dimensional Transport and inverse Geochemical Calculations. *Water-Resources Investigations Report* 99-4259.
- **Ping, X. und Beaudoin, J. J.**, (1992a). Mechanism of sulphate expansion I. Thermodynamic Principle of Crystallization pressure. *Cement and Concrete Research* 22, 631-640.
- **Ping, X. und Beaudoin, J. J.**, (1992b). Mechanism of sulphate expansion II. Validation of Thermodynamic Theory. *Cement and Concrete Research* 22, 845-854.
- **Planel, D., Sercombe, J., Le Bescop, P., Adenot, F. und Torrenti, J. M.**, (2006). Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack: kinetics and size effect. *Cement and Concrete Research* 36(1), 137-143.
- **Plowman, C. und Cabrera, J. G.**, (1996). The use of fly ash to improve the sulphate resistance of concrete. *Waste Management* 16(1-3), 145-149.
- **Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Caudit-Coumes, C. und Frizon, F.**, (2009). Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples - Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. *Journal of Solid State Chemistry* 182(12), 3320-3329.
- **Richardson, I. G. und Groves, G. W.**, (1997). The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends. *Journal of Materials Science* 32, 4793 - 4802.
- **Romberg, H.**, (1971). Einfluß der Zementart auf die Porengrößenverteilung im Zementstein. *Tonindustrie-Zeitung* 4, 105-115.
- **Sahmaran, M., Erdem, T. K. und Yaman, I. O.**, (2007). Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to wetting-drying and heating-cooling environments. *Construction and Building Materials* 21(8), 1771-1778.

- **Santhanam, M., Cohen, M. D. und Olek, J.**, (2001). Sulfate attack research - whither now? *Cement and Concrete Research* 31(6), 845-851.
- **Santhanam, M., Cohen, M. D. und Olek, J.**, (2002). Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars. *Cement and Concrete Research* 32(4), 585-592.
- **Santhanam, M., Cohen, M. D. und Olek, J.**, (2003). Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack. *Cement and Concrete Research* 33(3), 325-332.
- **Sarkar, S., Mahadevan, S., Meeussen, J. C. L., van der Sloot, H. und Kosson, D. S.**, (2010). Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack. *Cement and Concrete Composites* 32(3), 241-252.
- **Scherer, G. W.**, (1999). Crystallization in pores. *Cement and Concrete Research* 29(8), 1347-1358.
- **Scherer, G. W.**, (2000). Stress from crystallization of salt in pores. 9th International Congress of Deterioration and Conservation of Stone. V. Fassina. Venice. 1, 187-194.
- **Scherer, G. W.**, (2002). Factors effecting crystallization pressure. International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation. K. Scrivener und J. Skalny. Villars, 139-154.
- **Scherer, G. W.**, (2004). Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research* 34(9), 1613-1624.
- **Schmidt-Döhl, F.**, (1996). Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe, Dissertation an der TU Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.
- **Schmidt-Döhl, F. und Rostásy, F. S.**, (1995). Crystallization and hydration pressure or formation pressure of solid phases. *Cement and Concrete Research* 25(2), 255-256.
- **Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Neuenschwander, J. und Scrivener, K.**, (2009). Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements. *Cement and Concrete Research* 39(12), 1111-1121.
- **Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Scrivener, K., Rentsch, D. und Figi, R.**, (2008). A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation. *Cement and Concrete Research* 38(3), 337-349.
- **Scrivener, K.**, (2012). Understanding and establishing sulfate resistance of cementitious materials. ICDC - International Congress on Durability of Concrete. Trondheim.
- **Scrivener, K. und Taylor, H. F. W.**, (1993). Delayed Ettringite Formation : A Microstructural and Microanalytical Study. *Advances in Cement Research* 5, 139-146.
- **Shanahan, N. und Zayed, A.**, (2007). Cement composition and sulfate attack: Part I. *Cement and Concrete Research* 37(4), 618-623.
- **Skalny, J., Marchand, J. und Odler, I.**, (2002). Sulfate attack on concrete. London, Spon Press.
- **Skibsted, J., H.J., J. und Henderson, E.**, (1993). Characterization of Calcium Aluminate Phases in Cements by ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy. *Inorganic Chemistry* 32, 1013-1027.
- **Skibsted, J., Jakobsen, H. J. und Hall, C.**, (1995). Quantification of calcium silicate phases in Portland cements by ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91(24), 4423-4430.
- **Smolczyk, H. G.**, (1961). Die Ettringit-Phasen im Hochofenzement. *Zement Kalk Gips* 14, 277-283.
- **Stade, H. und Müller, D.**, (1987). On the coordination of Al in ill-crystallized C-S-H phases formed by hydration of tricalcium silicate and by precipitation reaction at ambient temperature. *Cement and Concrete Research* 17, 553-561.
- **Steiger, M.**, (2005). Crystal growth in porous materials - I: The crystallization pressure of large crystals. *Journal of Crystal Growth* 282(3-4), 455-469.

- **Steiger, M.**, (2005). Crystal growth in porous materials - II: Influence of crystal size on the crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth* 282(3-4), 470-481.
- **Taylor, H. F. W.**, (1989). Sulfate reactions in concrete - Microstructural and chemical aspects. *Cement Technology (Ceramic Transactions)*, Westerville, OH, American Ceramic Society, 61-78.
- **Taylor, H. F. W.**, (1997a). *Cement Chemistry*. London, Thomas Telford Services Ltd.
- **Taylor, H. F. W., Famy, C. und Scrivener, K. L.**, (2001). Delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research* 31(5), 683-693.
- **Taylor, H. F. W. und Gollop, R. S.**, Eds. (1997b). Some chemical and microstructural aspects of concrete durability. *Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-based Systems*. London, E & FN Spon, 2-6 Boundary Row.
- **Taylor, H. F. W. und Turner, A. B.**, (1987). Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids. *Cement and Concrete Research* 17(4), 613-623.
- **Thorvaldson, T.**, (1954). Chemical aspects of the durability of cement products. *Proceedings of the 3rd International Symposium on the chemistry of cement, Cement and Concrete Association, London*
- **Tian, B. und Cohen, M. D.**, (2000). Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion? *Cement and Concrete Research* 30(1), 117-123.
- **Tikal'sky, P. J. und Carrasquillo, R. L.**, (1992). Influence of fly ash on the sulfate resistance of concrete. *Durability of Concrete, SP-131, American Concrete Institute*.
- **Tikal'sky, P. J., Roy, D., Scheetz, B. und Krize, T.**, (2002). Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement. *Cement and Concrete Research* 32(8), 1239-1246.
- **Tixier, R. und Mobasher, B.**, (2003). Modeling of Damage in Cement-Based Materials Subjected to External Sulfate Attack. I: Formulation. *Journal of Materials in civil Engineering*.
- **Torii, K., Kawamura, M. und Taniguchi, H.**, (1989). Influence of fly ash on the resistibility of concrete against sulphate attack.
- **Tumidajski, P. J. und Turc, I.**, (1995). A rapid test for sulfate ingress into concrete. *Cement and Concrete Research* 25(5), 924-928.
- **Urbonas, L.**, (2009). Vertiefte Untersuchungen zum Sulfatwiderstand von Beton, Untersuchungsbericht Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Centrum Baustoffe und Materialprüfung der TU München.
- **VDZ**, (2000). *Zement Taschenbuch*. Düsseldorf, Verlag Bau+Technik.
- **Wang, J. G.**, (1994). Sulfate attack on hardened cement paste. *Cement and Concrete Research* 24(4), 735-742.
- **Westphal, T.**, (2007). Quantitative Rietveld-Analyse von amorphen Materialien Naturwissenschaftliche Fakultät III. Halle-Wittenberg, Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- **Wittekindt, W.**, (1960). Sulfatbeständige Zemente und ihre Prüfung. *Zement Kalk Gips* 13, 565-572.
- **Xu, A., Shayan, A. und Baburamani, P.**, (1998). Test methods for sulfate resistance of concrete and mechanism of sulfate attack.
- **Yu, C., Scrivener, K. und Sun, W.**, (2012). Comparison between expansion and microstructural changes of mortar under sulfate attack. Second International Conference on Microstructural-related Durability of Cementitious Composites. Amsterdam.
- **Yu, C., Sun, W. und Scrivener, K.**, (2013). Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research* 43(0), 105-111.
- **Zhang, Y. M., Sun, W. und Yan, H. D.**, (2000). Hydration of high-volume fly ash cement pastes. *Cement and Concrete Composites* 22(6), 445-452.

NORMEN UND RICHTLINIEN

- [DIN EN 196-1] DIN EN 196-1: 1995-05. Prüfverfahren für Zement, Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1: 1994
- [DIN 1045-2] Tragwerk aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Teil 2: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität – Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1: 2008
- [DIN EN 450-1] DIN EN 450-1: 2008-05. Flugasche für Beton - Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien; Deutsche Fassung EN 450:2005+A1:2007
- [DAfStB] DAfStB-Richtlinie „Verwendung von Flugasche nach DIN EN 450 im Betonbau“, Berlin und Köln: Beuth Verlag 1996
- [ASTM 1012] ASTM 1012 – 95a Standard Test Method for Length Change of Hydraulic Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution, Annual Book of ASTM Standards, volume 04.01 Cement; Lime; Gypsum 2000

10 Anhang

10.1 Anhang A-I: Mörtel Eigenschaften und Festigkeiten

In Tabelle A-I 1 sind die Ergebnisse der Ausbreitversuche und der Druckfestigkeitsprüfung für Mischungen mit Normsand für die Herstellung der Normprismen ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) sowie der Flachprismen ($1 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) dargestellt. In Tabelle A-I 2 sind die Ergebnisse der Ausbreitversuche und der Druckfestigkeitsprüfungen für die Rezepturen der Feinmörtelmischungen zur Herstellung der Hohlzylinder dargestellt.

Tabelle A-I 1: Ausbreitmaß und Druckfestigkeit der Mörtelmischungen mit Normsand

Mischung	Ausbreitmaß [cm]	Druckfestigkeit [N/mm ²]		Biegezugfestigkeit [N/mm ²]	
		28d	90d	28d	90d
M0_Z1_0,6_20°C		Von dieser Mischung wurden nur Leimproben hergestellt			
M1_Z1_0,5_20°C	15,1	49,4	56,2	7,5	8,1
M2_Z1_0,5_8°C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
M3_Z1_0,4_20°C	13,3	68,4	75,0	8,1	8,6
M4_Z1+30FA_0,5_20°C	16,3	36,7	54,5	6,4	7,7
M5_Z1+30FA_0,5_8°C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
M6_Z1+20FA_0,5_20°C	15,5	44,6	61,3	7,2	8,2
M7_Z3_0,5_20°C	19,9	51,6	63,0	8,0	9,2
M8_Z2_0,5_20°C	17,8	47,6	57,3	8,0	8,4
M9_Z3_0,5_8°C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle A-I 2: Ausbreitmaß und Druckfestigkeit der Feinmörtelmischungen mit Quarzsand

Mischung	Ausbreitmaß [cm]	Druckfestigkeit [N/mm ²]		Biegezugfestigkeit [N/mm ²]	
		28d	90d	28d	90d
M1_0,45_FM_Z1_0,45_20°C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
M1_FM_Z1_0,5_20°C	n.b.	56,0	65,1	9,8	10,3
M1_0,55_FM_Z1_0,55_20°C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
M3_FM_Z1_0,4_20°C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
M7_FM_Z3_0,5_20°C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
M8_FM_Z2_0,5_20°C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

10.2 Anhang A-II: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie

Im Folgenden sind die quantitativen Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse der Zementsteinzylinder von allen Mischungen nach 56-, 182-, 365- und 560 Tagen Lagerung in Lagerungslösungen mit Ca(OH)_2 , 1,5- 3-, und 30 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ dargestellt. Die Ergebnisse von Mischung M1_Z1_0,5_20°C sind bereits in Kapitel 5.1 abgebildet.

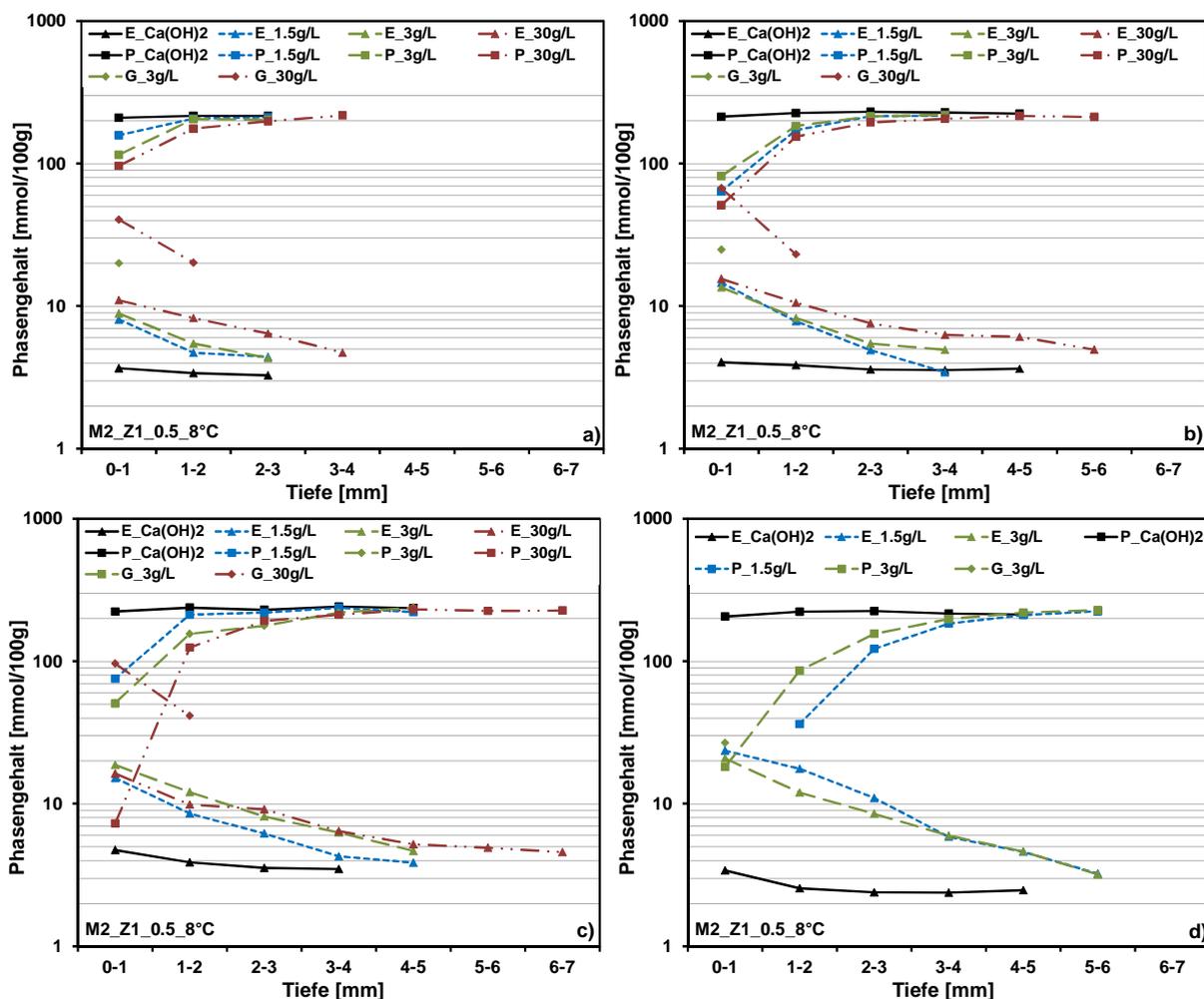
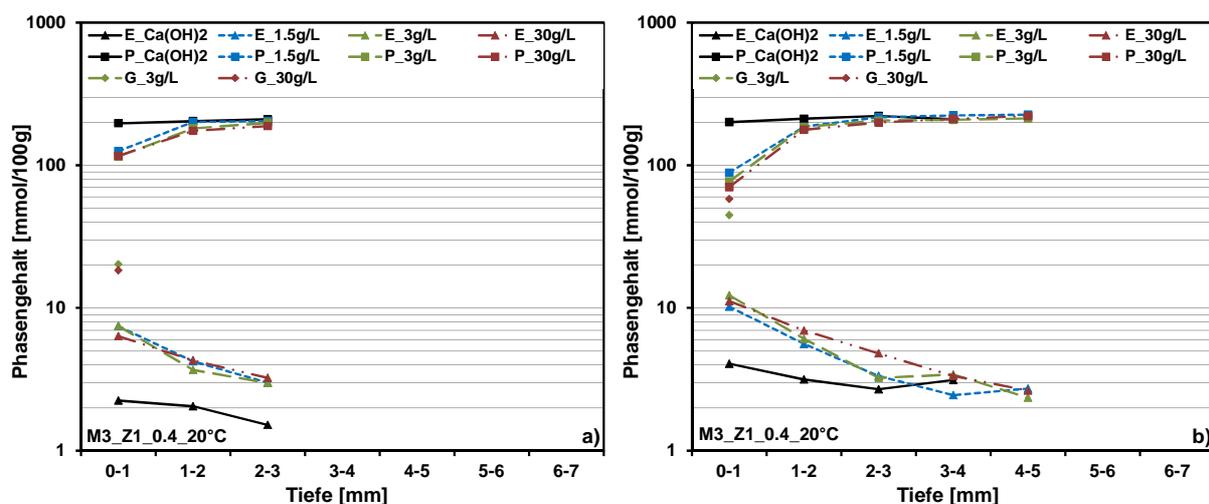


Abbildung A-II 1: Phasengehalte von Ettringit, Gips und Portlandit über die Tiefenlage der Zementsteinzylinder von Mischung M2_Z1_0,5_8°C nach einer Lagerungsdauer von a) 56 d, b) 182 d, c) 1 a und d) 1,5 a in Lösungen mit Ca(OH)₂, 1,5- 3-, und 30 g SO₄²⁻/l. Nach 1,5 Jahren Lagerungsdauer war die Probe in 30g/l Sulfatlösung bereits vollständig zerfallen.



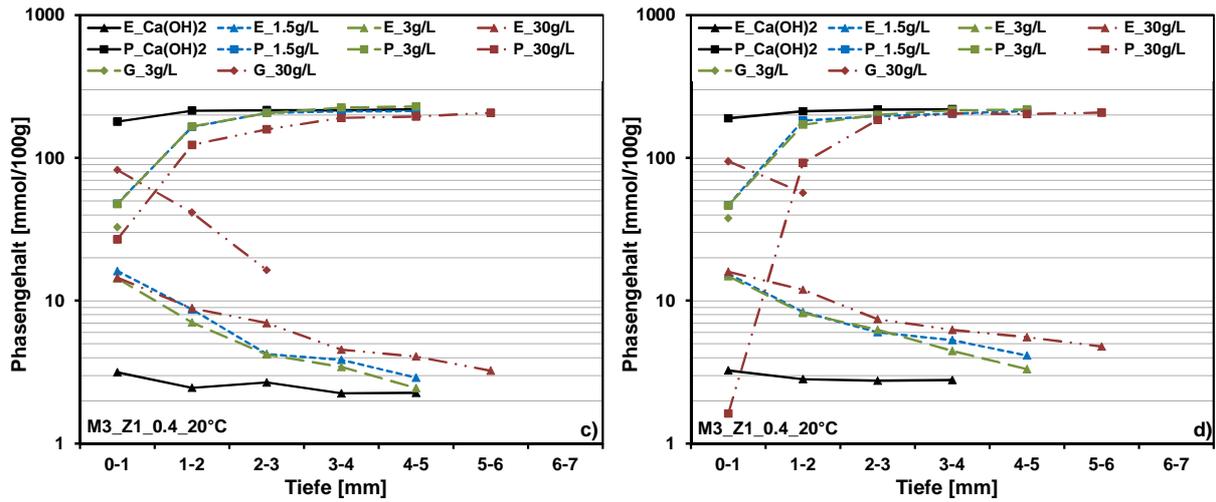


Abbildung A-II 2: Phasengehalte von Ettringit, Gips und Portlandit über die Tiefenlage der Zementsteinzylinder von Mischung M3_Z1_0,4_20°C nach einer Lagerungsdauer von a) 56 d, b) 182 d, c) 1 a und d) 1,5 a in Lösungen mit Ca(OH)₂, 1,5- 3-, und 30 g SO₄²⁻/l

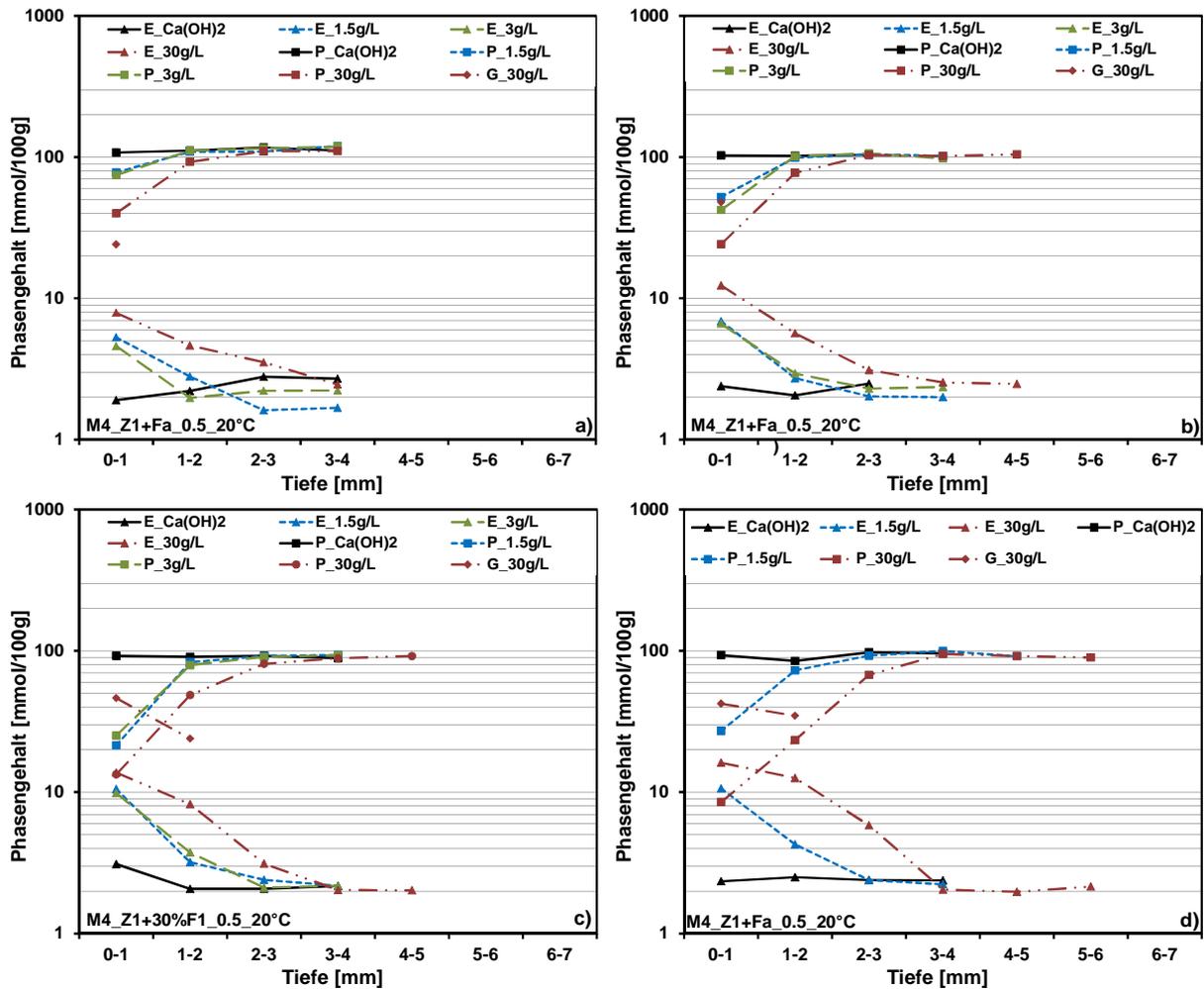


Abbildung A-II 3: Phasengehalte von Ettringit, Gips und Portlandit über die Tiefenlage der Zementsteinzylinder von Mischung M4_Z1+30F1_0,5_20°C nach einer Lagerungsdauer von a) 56 d, b) 182 d, c) 1 a und d) 1,5 a in Lösungen mit Ca(OH)₂, 1,5- 3-, und 30 g SO₄²⁻/l. Nach 1,5 a Lagerungsdauer wurden für eine Sulfatkonzentration von 3 g/l keine Messungen durchgeführt.

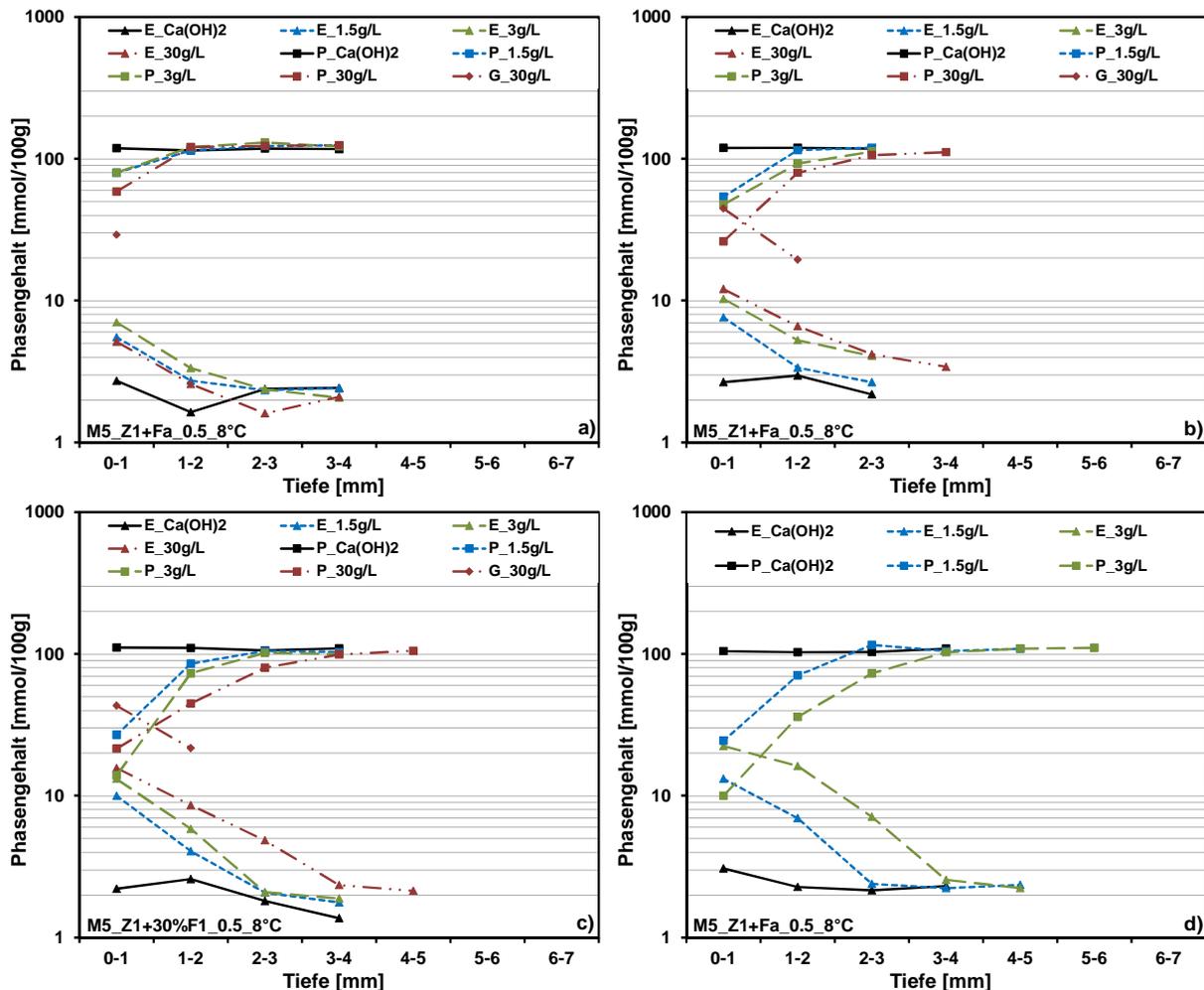
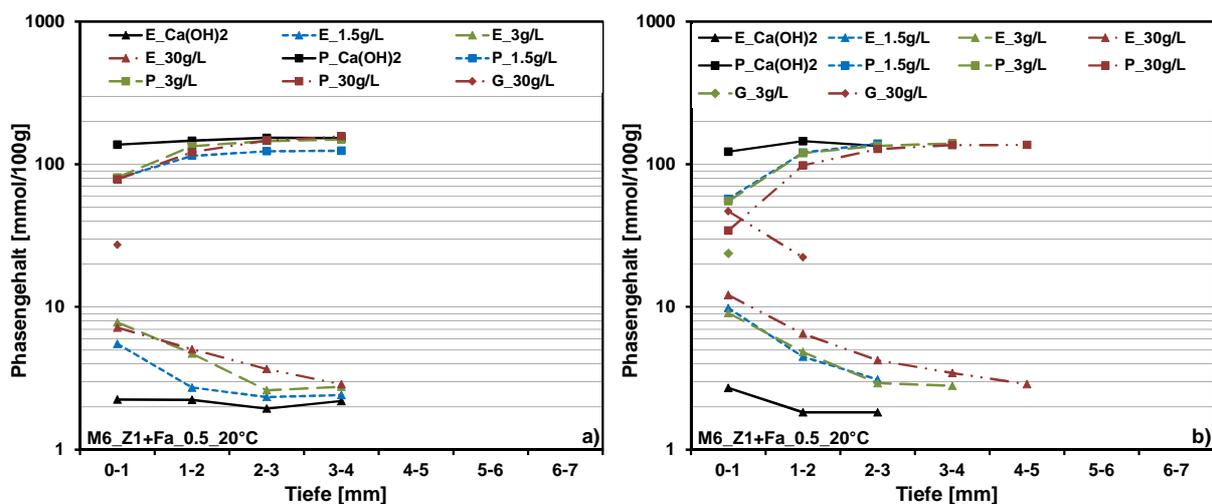


Abbildung A-II 4: Phasengehalte von Ettringit, Gips und Portlandit über die Tiefenlage der Zementsteinzylinder von Mischung M5_Z1+30F1_0,5_8°C nach einer Lagerungsdauer von a) 56 d, b) 182 d, c) 1 a und d) 1,5 a in Lösungen mit Ca(OH)₂, 1,5- 3-, und 30 g SO₄²⁻/l. Nach 1,5 Jahren Lagerungsdauer war die Probe in 30g/l Sulfatlösung bereits vollständig zerfallen.



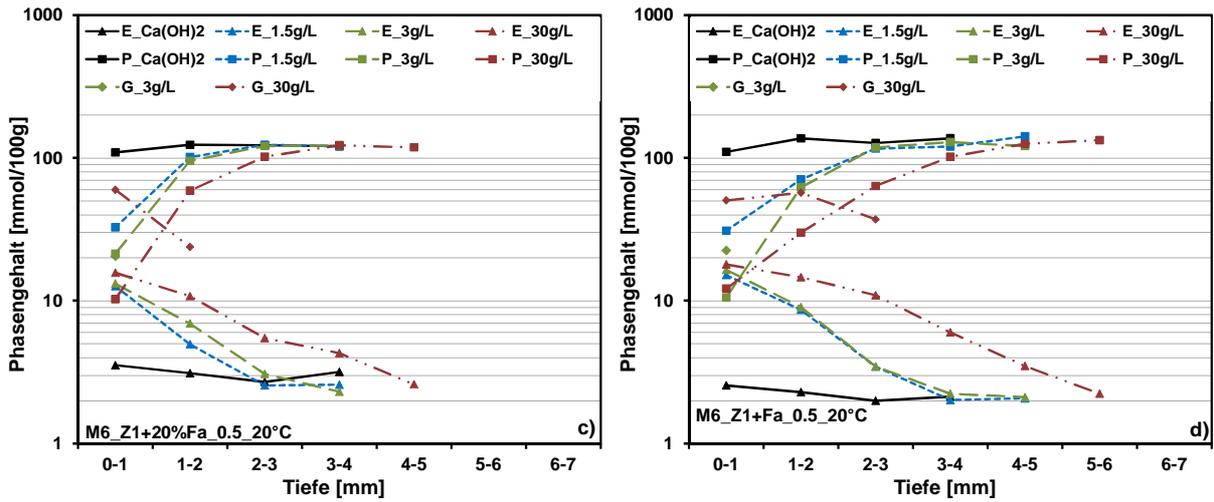


Abbildung A-II 5: Phasengehalte von Ettringit, Gips und Portlandit über die Tiefenlage der Zementsteinzylinder von Mischung M6_Z1+20F1_0,5_20°C nach einer Lagerungsdauer von a) 56 d, b) 182 d, c) 1 a und d) 1,5 a in Lösungen mit Ca(OH)_2 , 1,5- 3-, und 30 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$

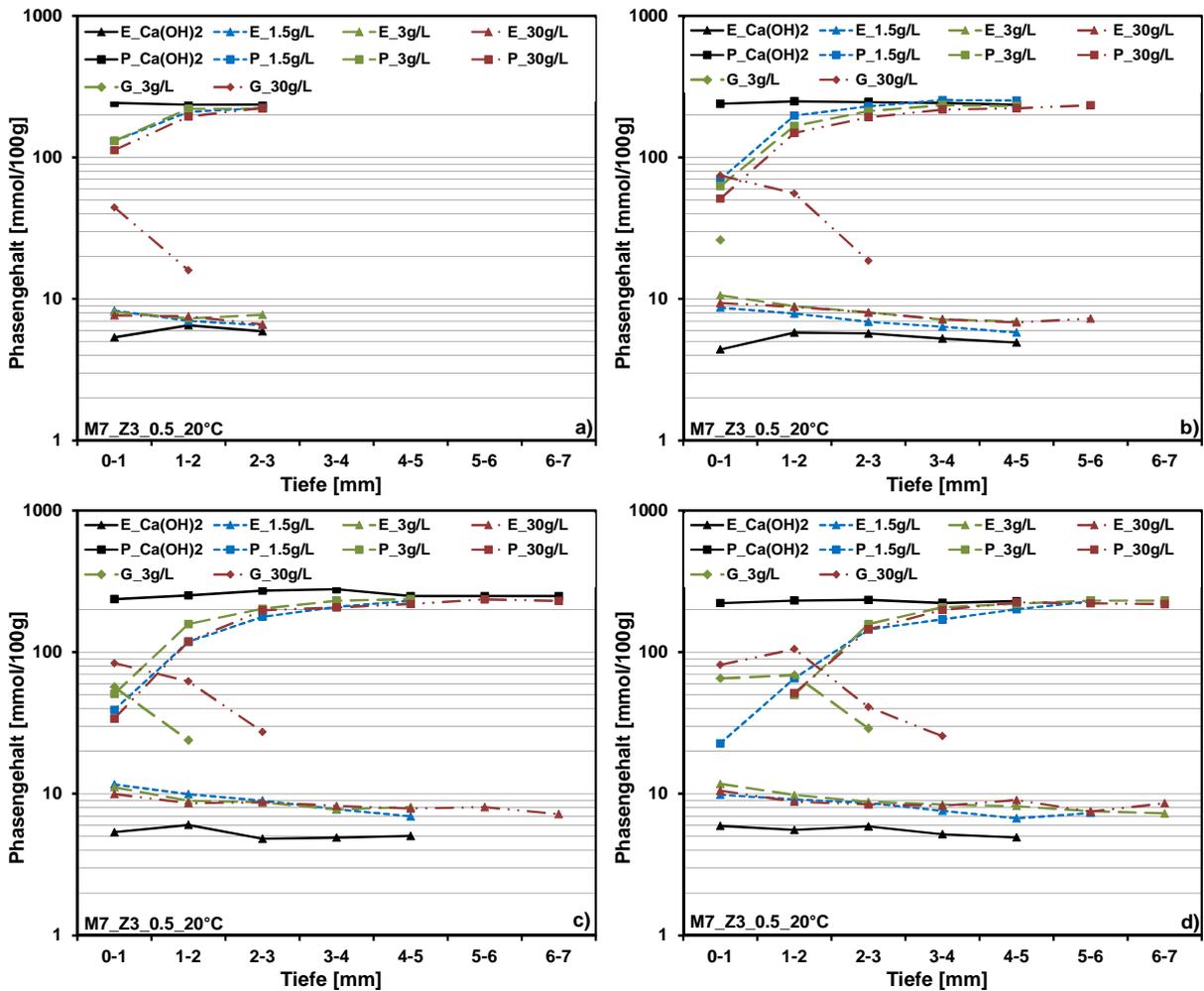


Abbildung A-II 6: Phasengehalte von Ettringit, Gips und Portlandit über die Tiefenlage der Zementsteinzylinder von Mischung M7_Z3_0,5_20°C nach einer Lagerungsdauer von a) 56 d, b) 182 d, c) 1 a und d) 1,5 a in Lösungen mit Ca(OH)_2 , 1,5- 3-, und 30 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$

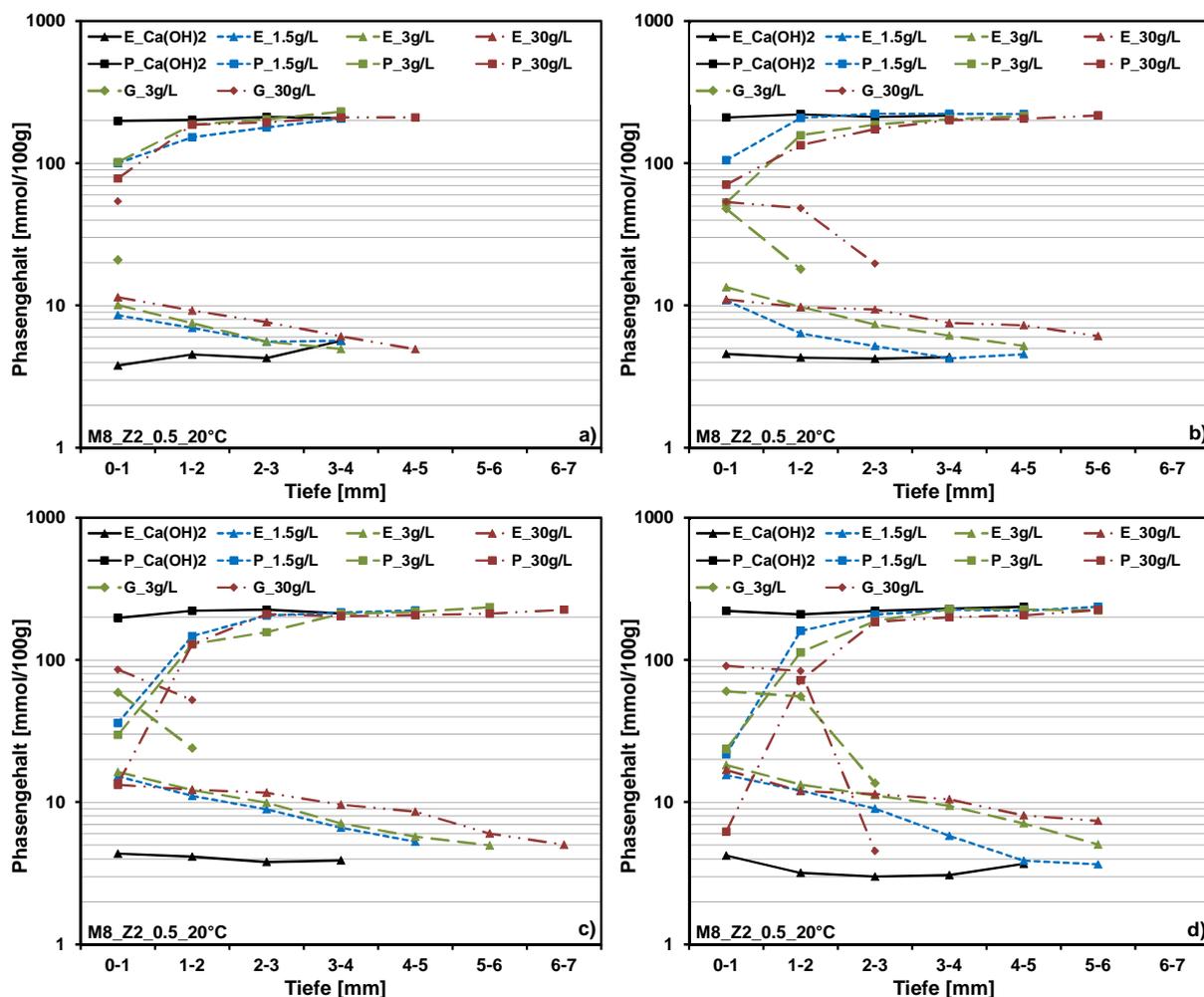


Abbildung A-II 7: Phasengehalte von Ettringit, Gips und Portlandit über die Tiefenlage der Zementsteinzylinder von Mischung M8_Z2_0,5_20°C nach einer Lagerungsdauer von a) 112 d, b) 182 d, c) 1 a und d) 1,5 a in Lösungen mit Ca(OH)_2 , 1,5- 3-, und 30 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$

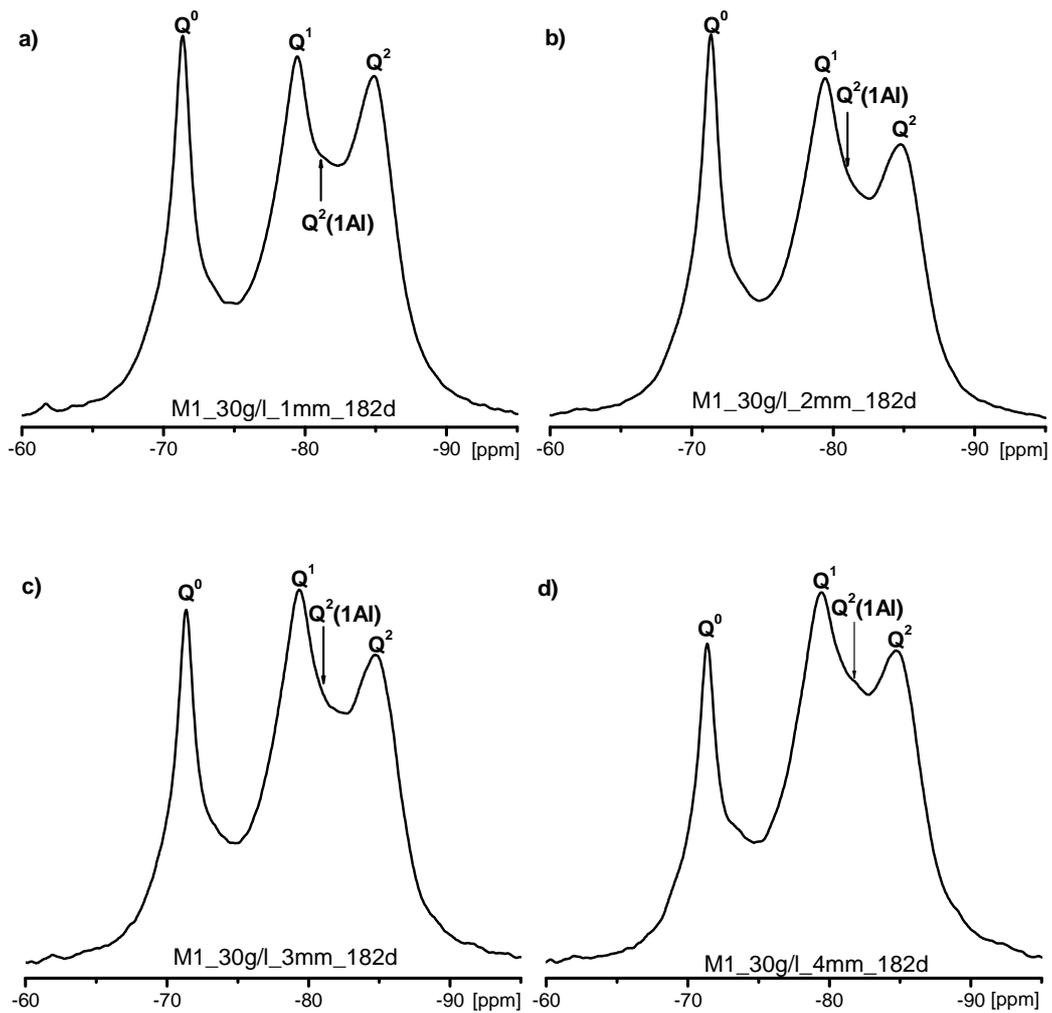
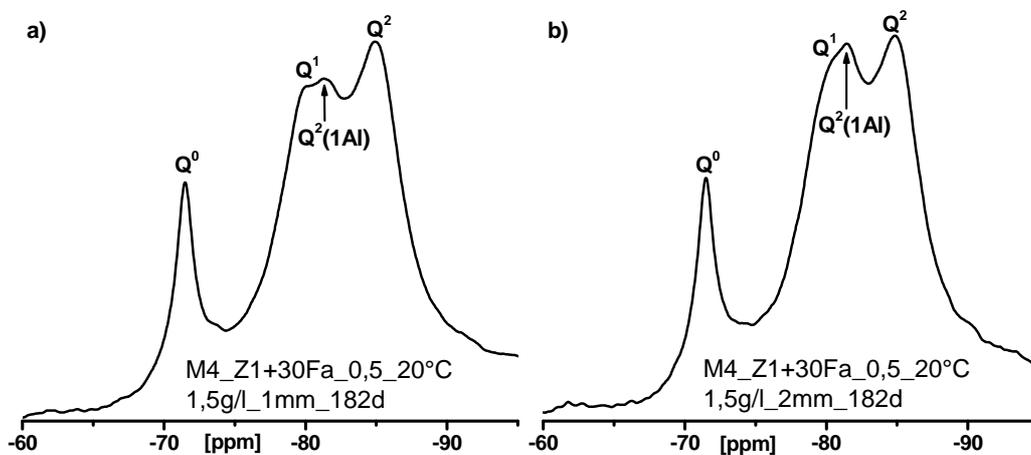
10.3 Anhang A-III: ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie

Abbildung A-III 1: ^{29}Si -NMR-Spektroskopie von Mischung M1_Z1_0,5_20°C nach 182 Tagen Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 30 g/l für Tiefenlagen von 1-4 mm



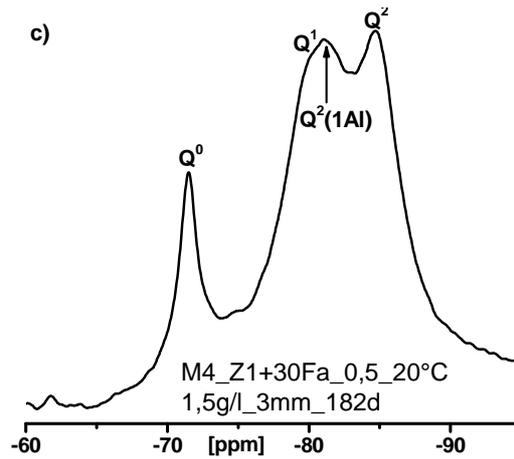


Abbildung A-III 2: ^{29}Si -NMR-Spektroskopie von Mischung M4_Z1+30Fa_0,5_20°C nach 182 Tagen Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 1,5 g/l für Tiefenlagen von 1-3 mm

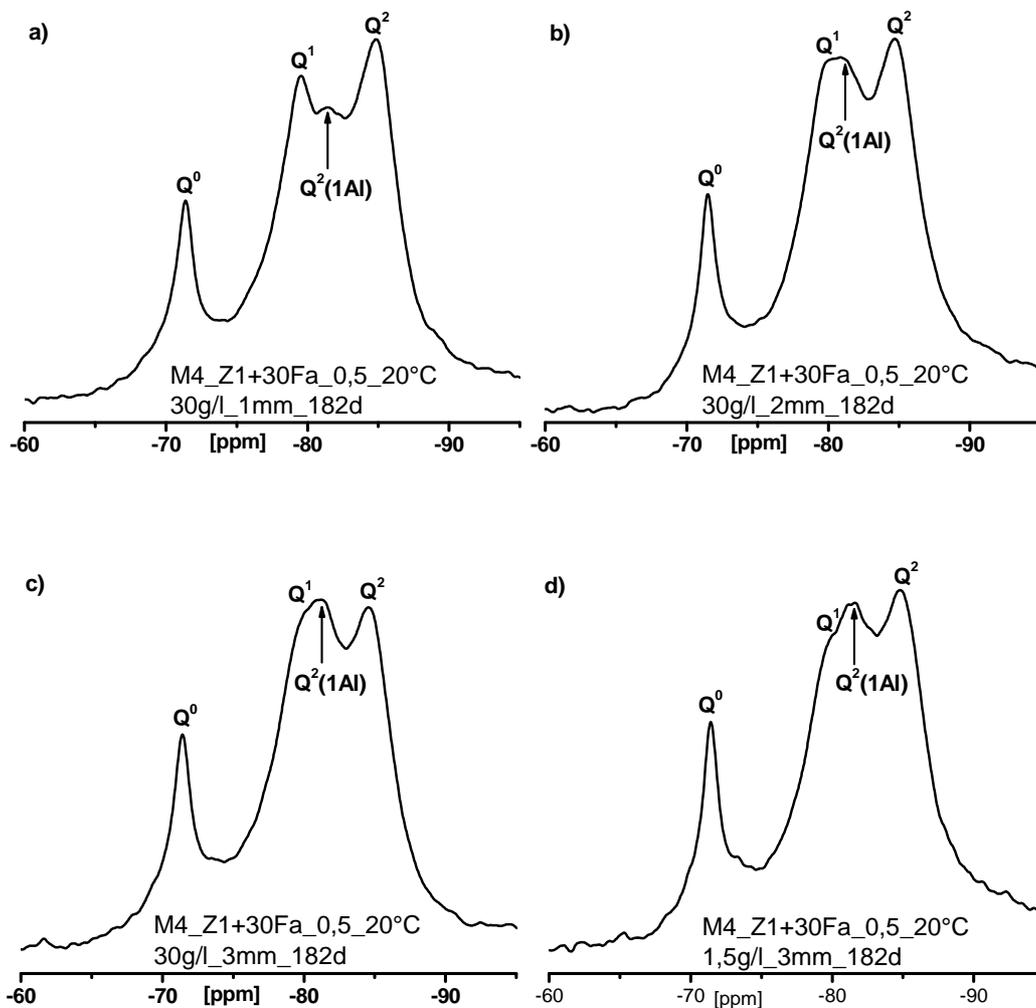


Abbildung A-III 3: ^{29}Si -NMR-Spektroskopie von Mischung M4_Z1+30Fa_0,5_20°C nach 182 Tagen Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von 30 g/l für Tiefenlagen von 1-4 mm

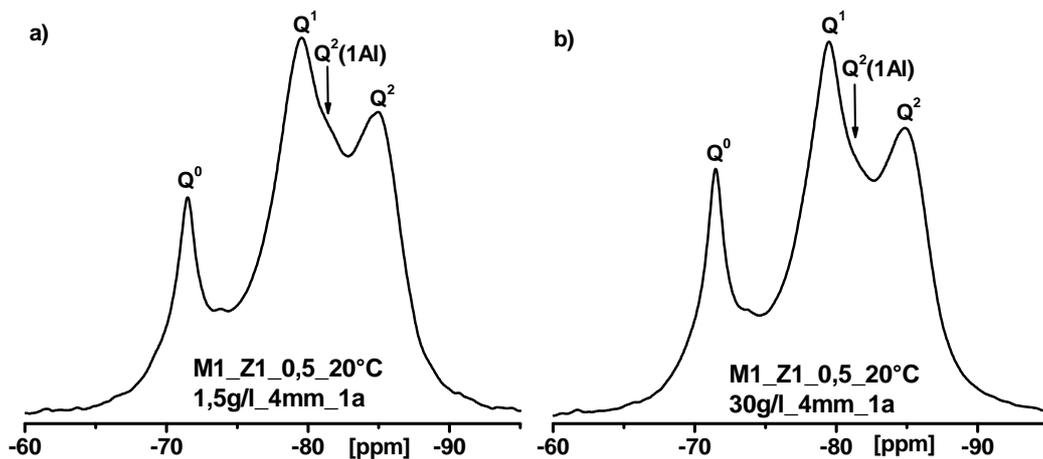


Abbildung A-III 4: ^{29}Si -NMR-Spektroskopie von Mischung M1_Z1_0,5_20°C nach einem Jahr Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration a) 1,5 g/l und b) 30 g/l für eine Tiefenlagen von 4 mm

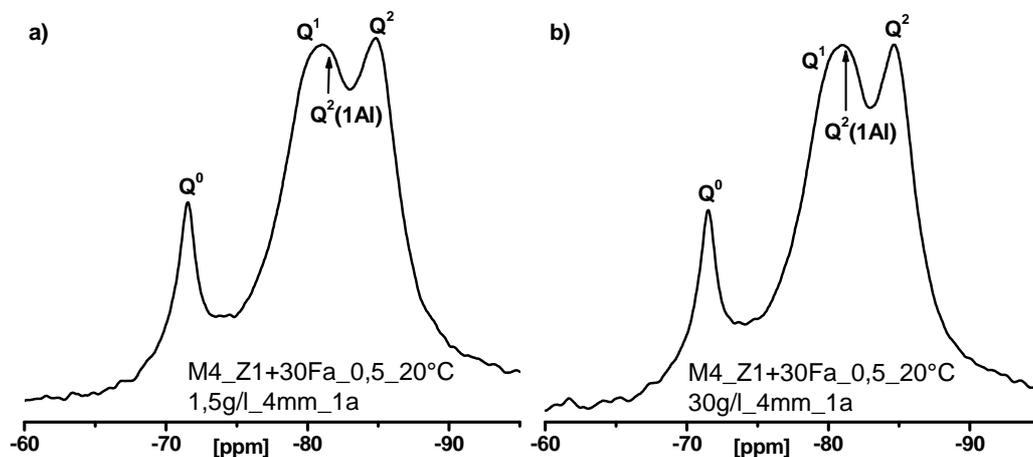


Abbildung A-III 5: ^{29}Si -NMR-Spektroskopie von Mischung M1_Z1+30Fa_0,5_20°C nach einem Jahr Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration a) 1,5 g/l und b) 30 g/l für eine Tiefenlagen von 4 mm

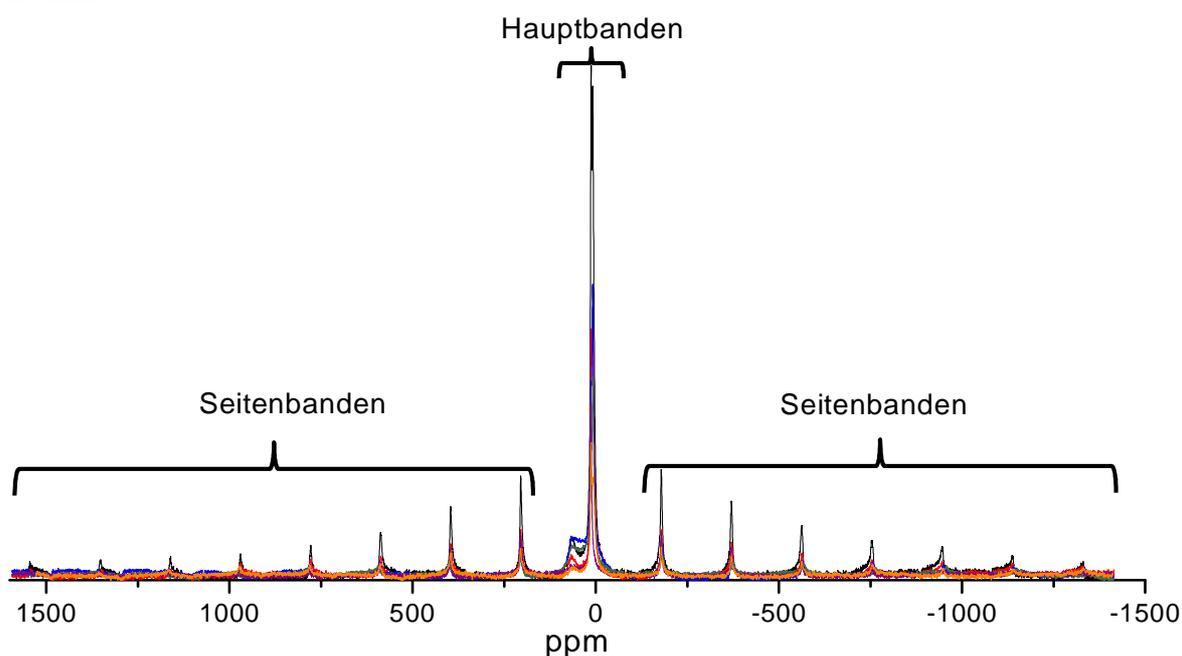


Abbildung A-III 6: ^{27}Al -NMR-Spektren der Ausgangsmischungen vor der Sulfatlagerung

10.4 Anhang A-IV: Dehnungen und Massenänderungen der Flachprismen

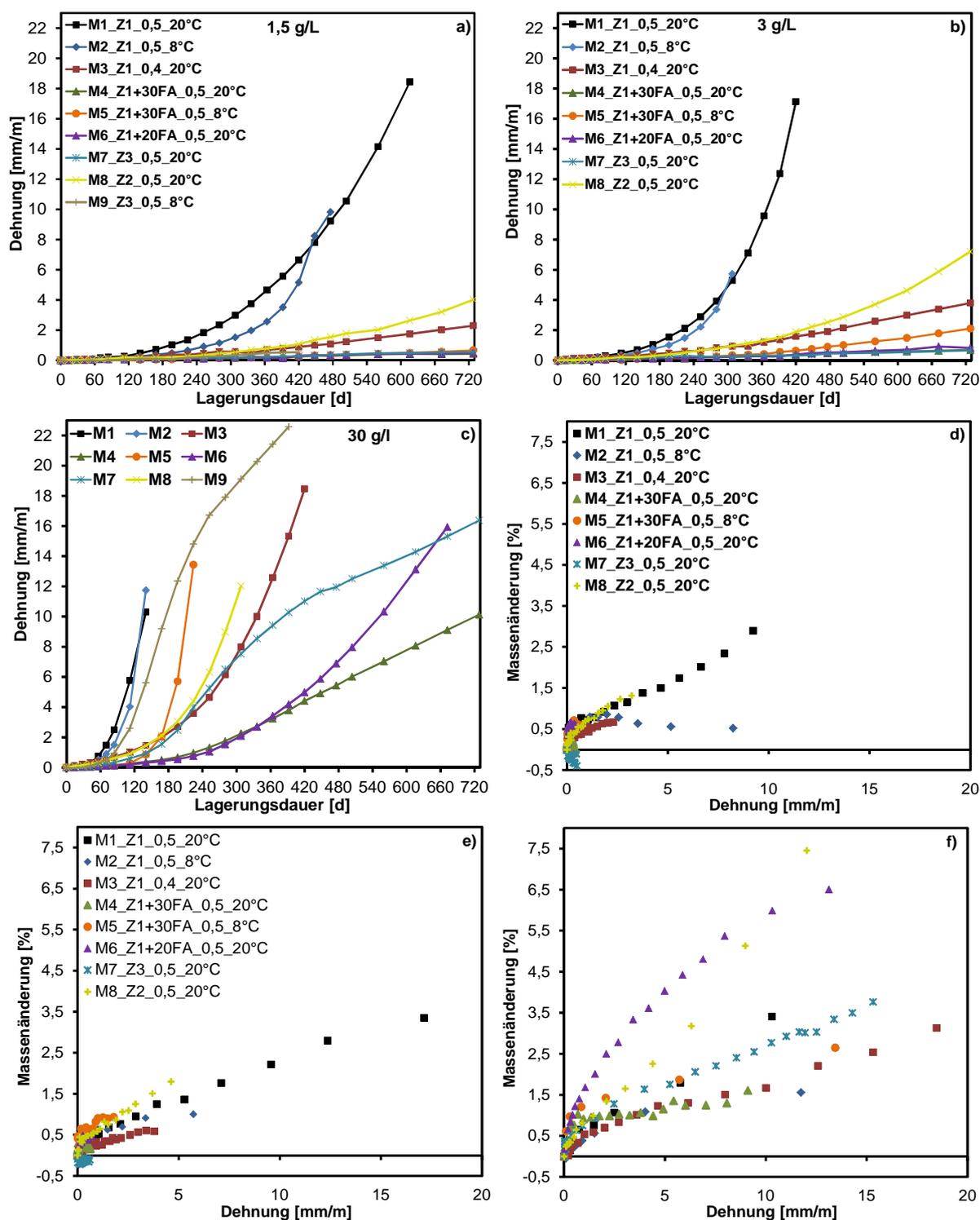


Abbildung A-IV 1: a) Dehnung der Flachprismen für Mischungen M1-M9 in einer Sulfatlösung von einer Konzentration von a) 1,5 g/l, b) 3 g/l und c) 30 g/l und Zusammenhang zwischen der Massenänderung und der Dehnung der Flachprismen für Mischungen M1-M8 in einer Sulfatlösung mit einer Konzentration von d) 1,5 g/l, e) 3 g/l und f) 30 g/l.

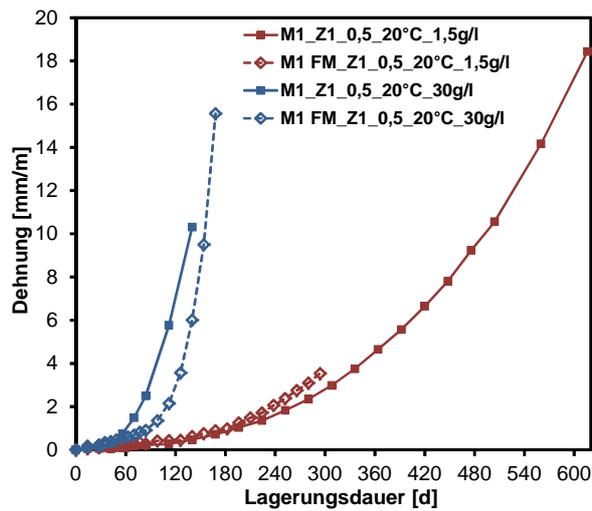


Abbildung A-IV 2: Vergleich der Dehnung der Flachprismen für Mischung M1_Z1_0,5_20°C für die Herstellung der Normmörtelmischungen und Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C für die Herstellung der Feinmörtelmischungen in einer Sulfatkonzentration von 1,5 und 30 g/l

10.5 Anhang A-V: Fotos der Normprismen (4×4×16 cm³)



Abbildung A-V 1: Fotos der Prismen (4×4×16 cm³) der Mischungen M1-M8 nach einem Jahr Lagerungsdauer in einer Sulfatkonzentration von 30 g/l

10.6 Anhang A-VI: Massenänderung, dynamischer E-Modul und Dehnung

Tabelle A-VI-1: Werte der Massenänderung, des dynamischen E-Moduls und der Dehnung aus den Messungen der Flachprismen von Mischung M1_Z1_0,5_20°C. Bei den angegebenen Werten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus drei Einzelmessungen.

Zeit [d]	M1_Z1_0,5_20°C											
	Massenänderung [%]				dynamischer-E-Modul [GPa]				Dehnung [mm/m]			
	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l
0	0,00	0,00	0,00	0,00	28,50	28,76	28,67	28,61	0,00	0,00	0,00	0,00
14	-0,04	0,22	0,04	0,07	28,43	29,26	29,06	29,33	-0,05	-0,02	-0,01	0,05
28	0,05	0,33	0,16	0,18	28,68	29,91	29,77	29,87	0,00	0,05	0,08	0,10
42	0,05	0,35	0,19	0,34	29,11	30,20	29,78	29,47	-0,04	0,05	0,08	0,30
56	0,16	0,53	0,32	0,65	29,41	30,66	29,92	28,90	-0,03	0,08	0,14	0,74
70	0,13	0,51	0,34	0,76	29,30	30,61	29,99	28,61	0,01	0,17	0,20	1,48
84	0,10	0,51	0,32	1,07	29,29	30,61	30,21	28,64	-0,06	0,22	0,30	2,49
112	0,16	0,52	0,36	1,79	29,20	30,61	29,99	26,68	-0,04	0,27	0,46	5,76
140	0,11	0,68	0,45	3,41	29,52	30,24	29,96	21,48	0,00	0,46	0,70	10,30
168	0,11	0,77	0,52	7,09	30,13	30,79	29,59	12,80	0,01	0,71	1,04	-
196	0,08	0,72	0,68	-	29,67	30,14	29,57	-	0,01	1,04	1,54	-
224	0,08	0,78	0,77	-	29,51	30,21	29,32	-	-0,03	1,35	2,11	-
252	0,11	0,92	0,95	-	29,46	30,54	28,88	-	0,01	1,83	2,88	-
280	0,14	1,07	1,25	-	30,03	30,24	27,91	-	0,03	2,34	3,92	-
308	0,02	1,15	1,36	-	30,05	30,22	27,54	-	0,02	2,99	5,29	-
336	0,06	1,38	1,77	-	29,85	30,22	27,24	-	0,03	3,75	7,10	-
364	0,09	1,50	2,21	-	30,78	29,66	26,18	-	0,09	4,65	9,57	-
392	0,15	1,74	2,79	-	30,80	29,89	25,04	-	0,04	5,57	12,37	-
420	0,11	2,02	3,35	-	30,37	28,88	24,07	-	0,03	6,65	17,13	-
448	0,12	2,34	-	-	29,64	28,33	-	-	0,03	7,81	-	-
476	0,15	2,89	-	-	29,80	27,75	-	-	0,07	9,23	-	-
504	0,17	3,25	-	-	30,34	-	-	-	0,02	10,55	-	-
560	0,19	3,65	-	-	29,76	-	-	-	0,16	14,16	-	-
616	0,24	4,30	-	-	30,06	-	-	-	0,08	18,44	-	-
672	0,21	-	-	-	30,28	-	-	-	0,13	-	-	-
728	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle A-VI-2: Werte der Massenänderung, des dynamischen E-Moduls und der Dehnung aus den Messungen der Flachprismen von Mischung M2_Z1_0,5_8°C. Bei den angegebenen Werten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus drei Einzelmessungen.

Zeit [d]	M2_Z1_0,5_8°C											
	Massenänderung [%]				dynamischer-E-Modul [GPa]				Dehnung [mm/m]			
	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l
0	0,00	0,00	0,00	0,00	27,47	27,84	26,74	27,43	0,00	0,00	0,00	0,00
14	-0,05	0,09	0,06	-0,04	28,38	28,87	28,16	28,87	-0,02	-0,01	0,01	0,08
28	0,04	0,12	0,10	-0,04	28,57	29,15	28,33	29,14	-0,08	-0,04	0,00	0,11
42	0,08	0,24	0,22	0,13	28,69	29,24	28,41	29,25	-0,06	-0,01	0,00	0,23
56	0,05	0,25	0,28	0,23	28,89	29,25	28,64	29,27	-0,01	0,09	0,11	0,52
70	0,05	0,29	0,30	0,38	29,06	29,31	28,81	29,38	-0,05	0,13	0,22	0,89
84	0,06	0,25	0,56	0,56	28,89	29,08	28,73	29,10	-0,05	0,12	0,22	1,50
112	0,06	0,36	0,38	1,09	28,95	29,28	28,78	27,62	-0,05	0,18	0,35	4,02
140	0,14	0,43	0,46	1,56	29,03	29,41	28,43	25,86	-0,04	0,26	0,48	11,74
168	0,14	0,57	0,52	2,21	29,14	29,06	28,13	19,95	0,04	0,39	0,75	-
196	0,14	0,53	0,64	-	29,42	29,55	28,74	-	-0,05	0,49	1,01	-
224	0,12	0,58	0,63	-	29,19	29,51	28,70	-	0,00	0,66	1,48	-
252	0,18	0,59	0,69	-	29,49	29,97	29,25	-	0,01	0,91	2,21	-
280	0,21	0,80	0,91	-	29,49	29,80	29,31	-	-0,02	1,14	3,37	-
308	0,12	0,79	1,00	-	29,75	30,20	29,40	-	0,04	1,53	5,73	-
336	0,16	0,86	1,21	-	30,40	29,94	29,68	-	0,04	1,97	-	-
364	0,29	0,78	1,57	-	30,79	30,49	29,38	-	0,05	2,56	-	-
392	0,24	0,63	-	-	30,36	29,36	28,58	-	0,08	3,51	-	-
420	0,25	0,56	-	-	30,66	29,79	-	-	0,07	5,15	-	-
448	0,34	0,52	-	-	29,98	28,62	-	-	0,01	8,23	-	-
476	0,30	-	-	-	30,26	27,71	-	-	0,05	9,83	-	-
504	0,32	-	-	-	30,21	-	-	-	0,05	-	-	-
560	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
616	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
672	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
728	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle A-VI-3: Werte der Massenänderung, des dynamischen E-Moduls und der Dehnung aus den Messungen der Flachprismen von Mischung M3_Z1_0,4_20°C. Bei den angegebenen Werten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus drei Einzelmessungen.

Zeit [d]	M3_Z1_0,4_20°C											
	Massenänderung [%]				dynamischer-E-Modul [GPa]				Dehnung [mm/m]			
	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l
0	0,00	0,00	0,00	0,00	34,17	34,11	34,18	33,32	0,00	0,00	0,00	0,00
14	0,00	0,04	0,00	0,03	34,86	34,96	35,30	34,75	0,05	0,03	0,08	0,11
28	0,01	0,06	0,01	0,02	35,43	35,25	35,88	35,10	0,04	0,04	0,14	0,21
42	0,06	0,22	0,01	0,15	35,37	35,45	35,81	34,85	0,06	0,08	0,14	0,30
56	0,04	0,20	0,13	0,27	35,37	35,16	35,78	34,20	0,06	0,08	0,16	0,39
70	0,06	0,12	0,14	0,34	34,74	35,05	35,56	33,38	0,02	0,07	0,15	0,47
84	0,08	0,16	0,02	0,33	34,81	35,05	35,60	33,26	0,06	0,13	0,23	0,69
112	0,09	0,20	0,08	0,54	35,32	35,16	36,06	33,49	0,06	0,19	0,25	1,02
140	0,03	0,26	0,16	0,59	35,65	36,19	36,31	33,74	0,08	0,21	0,33	1,46
168	0,09	0,26	0,17	0,70	36,12	35,76	35,94	32,89	0,13	0,27	0,41	2,01
196	0,13	0,30	0,16	0,83	35,98	36,20	36,01	32,99	0,10	0,38	0,48	2,71
224	0,15	0,35	0,21	1,01	35,91	36,00	36,48	32,62	0,14	0,37	0,59	3,59
252	0,20	0,38	0,31	1,23	36,68	36,31	36,67	32,30	0,13	0,45	0,65	4,64
280	0,16	0,39	0,25	1,30	36,82	37,14	36,57	31,51	0,18	0,58	0,83	6,14
308	0,20	0,36	0,32	1,50	37,14	37,20	36,50	31,76	0,17	0,57	0,94	7,98
336	0,19	0,40	0,23	1,67	37,92	37,14	36,63	29,44	0,16	0,46	0,92	10,00
364	0,23	0,37	0,26	2,20	37,69	37,36	36,57	29,12	0,16	0,70	1,20	12,59
392	0,21	0,48	0,35	2,54	37,69	37,41	36,83	28,04	0,15	0,78	1,36	15,32
420	0,26	0,46	0,35	3,13	37,08	36,48	36,37	26,33	0,15	0,89	1,59	18,47
448	0,28	0,54	0,42	3,89	36,86	36,29	36,33	25,16	0,09	1,00	1,74	-
476	0,21	0,44	0,38	4,39	35,50	35,95	35,27	22,61	0,07	1,08	1,90	-
504	0,29	0,52	0,42	5,42	36,71	36,35	36,10	22,64	0,18	1,24	2,15	-
560	0,36	0,56	0,50	5,09	37,51	36,46	36,58	19,15	0,24	1,50	2,59	-
616	0,32	0,63	0,56	8,42	37,34	36,25	36,53	19,05	0,29	1,75	2,99	-
672	0,34	0,65	0,60	9,10	37,34	36,48	36,62	19,55	0,29	2,03	3,39	-
728	0,29	0,66	0,58	8,98	37,72	36,63	36,69	19,61	0,27	2,30	3,80	-

Tabelle A-VI-4: Werte der Massenänderung, des dynamischen E-Moduls und der Dehnung aus den Messungen der Flachprismen von Mischung M4_Z1+30FA_0,5_20°C. Bei den angegebenen Werten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus drei Einzelmessungen.

Zeit [d]	M4_Z1+30FA_0,5_20°C											
	Massenänderung [%]				dynamischer-E-Modul [GPa]				Dehnung [mm/m]			
	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l
0	0,00	0,00	0,00	0,00	27,02	26,96	27,33	27,93	0,00	0,00	0,00	0,00
14	0,03	0,11	0,12	0,02	27,27	27,64	27,93	28,19	-0,04	0,00	0,00	0,01
28	0,03	0,16	0,08	0,19	27,93	28,26	28,65	29,10	-0,04	0,02	0,03	0,05
42	0,10	0,19	0,11	0,22	28,37	28,38	29,04	29,55	-0,09	0,01	0,01	0,04
56	0,09	0,21	0,14	0,33	28,58	28,49	29,27	29,59	-0,06	0,05	0,05	0,08
70	-0,01	0,17	0,23	0,35	28,82	28,80	29,52	29,70	-0,04	0,07	0,07	0,13
84	0,02	0,17	0,14	0,42	28,35	28,96	29,61	29,84	-0,04	0,07	0,07	0,15
112	0,11	0,36	0,50	0,69	28,86	29,40	29,94	29,97	0,02	0,13	0,12	0,26
140	0,09	0,28	0,39	0,79	29,12	29,32	29,85	29,61	-0,02	0,14	0,13	0,38
168	0,18	0,24	0,34	0,76	29,42	29,20	29,83	29,49	0,01	0,16	0,17	0,50
196	0,22	0,28	0,37	1,03	29,49	29,74	30,42	29,97	-0,02	0,13	0,14	0,69
224	0,20	0,24	0,38	0,91	30,23	30,07	30,96	29,88	-0,04	0,09	0,11	0,97
252	0,19	0,18	0,30	0,95	30,22	29,69	30,35	29,28	-0,02	0,13	0,21	1,33
280	0,26	0,22	0,25	0,99	31,13	30,41	30,98	30,01	0,00	0,19	0,22	1,75
308	0,20	0,22	0,25	0,99	30,46	30,23	30,80	29,06	0,03	0,18	0,25	2,25
336	0,26	0,15	0,26	1,03	31,13	29,87	30,99	29,15	0,04	0,22	0,24	2,72
364	0,25	0,15	0,25	1,00	29,72	29,35	29,75	28,00	0,02	0,20	0,30	3,25
392	0,31	0,21	0,25	1,06	30,31	29,45	30,44	26,87	0,02	0,19	0,31	3,78
420	0,27	0,11	0,19	0,99	29,84	29,42	29,79	26,70	0,00	0,28	0,35	4,41
448	0,32	0,19	0,33	1,15	29,63	29,36	29,89	26,99	0,07	0,31	0,46	4,92
476	0,32	0,16	0,24	1,35	30,09	29,52	30,21	27,28	0,06	0,29	0,47	5,43
504	0,35	0,15	0,26	1,24	30,38	29,52	30,39	27,30	0,10	0,32	0,48	6,01
560	0,34	0,04	0,24	1,25	31,15	30,34	31,10	27,60	0,11	0,39	0,57	7,03
616	0,36	-0,01	0,15	1,30	30,86	29,98	30,71	27,07	0,14	0,42	0,58	8,07
672	0,37	-0,08	0,16	1,61	30,04	28,87	29,27	24,86	0,17	0,41	0,63	9,11
728	0,35	-0,01	0,10	1,68	30,56	29,78	30,34	26,39	0,16	0,43	0,69	10,12

Tabelle A-VI-5: Werte der Massenänderung, des dynamischen E-Moduls und der Dehnung aus den Messungen der Flachprismen von Mischung M5_Z1+30FA_0,5_8°C. Bei den angegebenen Werten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus drei Einzelmessungen.

Zeit [d]	M5_Z1+30FA_0,5_8°C											
	Massenänderung [%]				dynamischer-E-Modul [GPa]				Dehnung [mm/m]			
	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l
0	0,00	0,00	0,00	0,00	27,11	27,02	26,94	27,17	0,00	0,00	0,00	0,00
14	-0,13	0,09	0,04	0,12	27,16	27,95	27,91	28,70	-0,06	-0,08	0,02	-0,11
28	0,09	0,27	0,20	0,31	28,06	28,08	27,90	28,75	-0,12	-0,09	-0,04	-0,08
42	0,09	0,25	0,23	0,30	27,98	28,07	27,86	28,80	0,00	0,03	0,07	0,07
56	0,08	0,27	0,26	0,34	28,05	28,08	27,97	28,81	-0,12	-0,08	-0,04	-0,03
70	0,15	0,31	0,34	0,50	28,47	28,41	28,42	28,97	-0,12	-0,07	-0,04	0,00
84	0,22	0,39	0,42	0,61	28,17	28,27	28,33	28,63	-0,08	-0,03	0,01	0,09
112	0,17	0,34	0,47	0,97	28,31	28,58	28,72	28,89	-0,12	-0,04	0,02	0,28
140	0,20	0,36	0,43	1,20	28,25	28,50	28,44	28,26	-0,07	0,04	0,08	0,85
168	0,20	0,41	0,43	1,42	28,40	28,92	28,76	28,17	-0,02	0,05	0,16	2,06
196	0,30	0,43	0,65	1,87	28,59	29,01	28,82	27,03	-0,08	0,06	0,18	5,71
224	0,29	0,49	0,50	2,65	28,51	28,86	28,95	-	-0,07	0,10	0,20	13,44
252	0,16	0,44	0,51	-	28,88	29,68	29,61	-	0,00	0,13	0,21	-
280	0,19	0,46	0,51	-	29,13	29,69	29,67	-	-0,01	0,13	0,26	-
308	0,16	0,48	0,53	-	28,88	29,11	29,22	-	0,04	0,15	0,34	-
336	0,18	0,52	0,56	-	29,21	29,96	30,03	-	-0,01	0,17	0,38	-
364	0,24	0,55	0,68	-	28,98	29,63	28,62	-	-0,05	0,16	0,42	-
392	0,24	0,51	0,62	-	29,15	29,62	29,31	-	-0,02	0,16	0,55	-
420	0,22	0,52	0,62	-	29,31	29,62	29,72	-	-0,04	0,23	0,64	-
448	0,23	0,57	0,65	-	29,06	29,30	29,21	-	0,02	0,33	0,75	-
476	0,29	0,71	0,82	-	29,00	29,42	29,04	-	0,03	0,34	0,89	-
504	0,29	0,65	0,91	-	29,41	29,74	29,28	-	0,01	0,38	1,01	-
560	0,28	0,64	0,93	-	28,91	29,48	29,12	-	0,05	0,43	1,26	-
616	0,36	0,62	0,90	-	29,10	29,65	29,33	-	0,06	0,50	1,48	-
672	0,29	0,59	0,93	-	29,33	29,56	29,57	-	0,06	0,57	1,79	-
728	0,35	0,63	1,03	-	29,52	29,65	29,54	-	0,11	0,67	2,10	-

Tabelle A-VI-6: Werte der Massenänderung, des dynamischen E-Moduls und der Dehnung aus den Messungen der Flachprismen von Mischung M6_Z1+20FA_0,5_20°C. Bei den angegebenen Werten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus drei Einzelmessungen.

Zeit [d]	M6_Z1+20FA_0,5_20°C											
	Massenänderung [%]				dynamischer-E-Modul [GPa]				Dehnung [mm/m]			
	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l
0	0,00	0,00	0,00	0,00	27,59	27,49	27,92	28,28	0,00	0,00	0,00	0,00
14	0,07	0,17	0,04	0,06	28,76	28,78	28,77	29,76	0,04	0,04	0,03	0,03
28	0,21	0,31	0,17	0,15	29,02	28,93	29,31	29,63	0,05	-0,02	-0,02	0,04
42	0,23	0,36	0,18	0,21	28,87	29,11	29,21	29,70	0,03	0,04	0,03	0,06
56	0,18	0,36	0,19	0,27	29,01	29,22	29,41	30,11	0,05	0,05	0,05	0,09
70	0,16	0,39	0,26	0,36	28,68	29,01	29,49	29,91	0,05	0,08	0,08	0,12
84	0,27	0,43	0,25	0,40	29,20	29,19	30,17	29,92	0,04	0,06	0,06	0,13
112	0,21	0,52	0,26	0,65	29,52	30,00	30,22	30,11	0,04	0,06	0,10	0,19
140	0,41	0,57	0,33	0,84	29,80	29,34	30,59	30,17	0,10	0,11	0,13	0,31
168	0,32	0,61	0,41	1,01	29,78	29,80	30,79	30,28	0,07	0,11	0,11	0,42
196	0,31	0,58	0,38	1,22	30,76	30,90	31,20	30,05	0,10	0,17	0,17	0,55
224	0,33	0,61	0,35	1,40	30,71	30,97	31,38	29,88	0,08	0,11	0,18	0,75
252	0,28	0,57	0,32	1,68	30,75	30,95	30,94	30,02	0,09	0,11	0,19	1,05
280	0,36	0,57	0,38	2,01	31,08	31,07	31,51	28,43	0,11	0,18	0,20	1,53
308	0,39	0,61	0,43	2,50	30,97	30,96	31,34	28,05	0,14	0,17	0,25	2,09
336	0,42	0,65	0,41	2,78	30,56	30,86	31,27	27,47	0,09	0,21	0,28	2,68
364	0,38	0,66	0,48	3,33	30,37	30,68	31,18	26,43	0,06	0,16	0,26	3,42
392	0,35	0,59	0,38	3,61	29,84	30,02	30,55	24,17	0,01	0,14	0,26	4,19
420	0,36	0,60	0,40	4,03	30,54	30,55	30,67	24,69	0,15	0,30	0,39	4,98
448	0,40	0,60	0,42	4,42	29,69	29,07	29,42	23,65	0,22	0,34	0,45	5,87
476	0,40	0,60	0,37	4,81	30,79	30,84	31,09	24,23	0,21	0,34	0,51	6,89
504	0,44	0,63	0,48	5,37	30,80	30,79	31,00	23,01	0,19	0,36	0,53	7,96
560	0,39	0,57	0,49	5,99	30,85	30,95	31,54	21,20	0,20	0,43	0,63	10,32
616	0,47	0,60	0,48	6,50	31,17	31,03	31,54	19,55	0,24	0,43	0,70	13,13
672	0,40	0,55	0,45	7,17	30,55	30,48	30,87	18,17	0,26	0,46	0,92	15,93
728	0,49	0,59	0,53	7,42	31,12	30,33	31,44	17,76	0,26	0,49	0,82	-

Tabelle A-VI-7: Werte der Massenänderung, des dynamischen E-Moduls und der Dehnung aus den Messungen der Flachprismen von Mischung M7_Z3_0,5_20°C. Bei den angegebenen Werten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus drei Einzelmessungen.

Zeit [d]	M7_Z3_0,5_20°C											
	Massenänderung [%]				dynamischer-E-Modul [GPa]				Dehnung [mm/m]			
	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l
0	0,00	0,00	0,00	0,00	28,63	28,67	29,14	29,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	0,02	-0,01	-0,02	0,30	28,84	28,67	30,01	30,13	0,00	0,00	0,01	0,03
28	0,08	0,00	-0,03	0,37	29,13	28,72	30,07	30,91	0,00	0,03	0,04	0,03
42	-0,08	-0,10	-0,09	0,33	29,03	28,86	30,22	31,10	0,03	-0,01	0,01	0,05
56	-0,06	-0,15	-0,18	0,35	28,98	29,01	29,85	31,35	0,01	0,05	0,01	0,14
70	-0,07	-0,22	-0,21	0,37	30,21	29,65	31,12	31,52	0,05	0,09	0,10	0,24
84	-0,05	-0,15	-0,22	0,51	29,99	29,95	30,59	31,14	0,05	0,07	0,11	0,34
112	-0,10	-0,15	-0,21	0,63	29,74	29,67	30,58	30,70	-0,01	0,05	0,09	0,60
140	-0,09	-0,17	-0,18	0,75	29,58	30,29	30,42	29,59	0,06	0,09	0,16	0,91
168	-0,05	-0,21	-0,20	0,94	30,28	30,16	31,12	29,60	0,09	0,11	0,21	1,54
196	-0,03	-0,15	-0,14	1,28	30,63	30,53	31,26	27,69	0,06	0,15	0,23	2,47
224	0,02	-0,14	-0,16	1,64	31,00	30,71	31,44	26,95	0,13	0,21	0,31	3,98
252	0,00	-0,19	-0,18	1,75	31,23	30,81	31,74	26,85	0,06	0,16	0,24	5,24
280	0,03	-0,25	-0,17	2,06	30,89	30,38	31,81	26,50	0,09	0,20	0,24	6,50
308	0,02	-0,24	-0,09	2,21	31,18	30,80	32,02	26,82	0,03	0,17	0,23	7,53
336	0,00	-0,21	-0,16	2,40	31,36	30,69	32,00	26,64	0,07	0,22	0,31	8,54
364	-0,01	-0,24	-0,12	2,55	31,35	30,62	32,07	26,70	0,10	0,23	0,31	9,42
392	0,00	-0,24	-0,13	2,77	30,87	30,09	31,76	26,05	0,06	0,27	0,32	10,28
420	0,02	-0,25	-0,07	2,93	30,88	30,03	31,47	25,64	0,04	0,26	0,31	11,01
448	0,03	-0,32	-0,11	3,03	29,51	29,45	30,79	25,39	0,08	0,31	0,35	11,65
476	0,05	-0,32	-0,08	3,01	30,77	29,90	31,10	26,05	0,13	0,37	0,44	11,95
504	0,10	-0,34	-0,13	3,03	29,72	28,63	29,58	24,05	0,13	0,40	0,46	12,51
560	0,06	-0,10	-0,08	3,34	29,85	29,68	31,34	25,91	0,15	0,47	0,50	13,38
616	-0,02	-0,40	-0,16	3,50	30,75	30,12	31,44	26,87	0,17	0,49	0,56	14,29
672	-0,01	-0,39	-0,10	3,77	31,11	29,09	32,08	27,13	0,18	0,53	0,60	15,31
728	0,00	-0,38	-0,06	4,08	30,41	29,10	31,30	26,55	0,18	0,54	0,66	16,37

Tabelle A-VI-8: Werte der Massenänderung, des dynamischen E-Moduls und der Dehnung aus den Messungen der Flachprismen von Mischung M8_Z2_0,5_20°C. Bei den angegebenen Werten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus drei Einzelmessungen.

Zeit [d]	M8_Z2_0,5_20°C											
	Massenänderung [%]				dynamischer-E-Modul [GPa]				Dehnung [mm/m]			
	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l	Ca(OH) ₂	1,5g/l	3g/l	30g/l
0	0,00	0,00	0,00	0,00	28,40	28,26	28,06	28,15	0,00	0,00	0,00	0,00
14	-0,11	0,10	0,13	0,24	29,27	29,69	28,62	29,56	0,04	0,01	0,02	0,10
28	-0,09	0,14	0,14	0,28	29,84	30,39	29,16	29,63	0,02	0,01	0,01	0,15
42	-0,15	0,15	0,12	0,35	29,98	30,80	29,54	30,17	0,05	0,04	0,04	0,24
56	-0,12	0,17	0,13	0,34	29,94	30,80	29,83	30,45	0,03	0,04	0,05	0,32
70	0,05	0,32	0,44	0,47	30,51	30,73	30,10	30,09	0,04	0,07	0,09	0,49
84	-0,07	0,21	0,34	0,65	29,96	31,12	30,12	30,17	0,06	0,10	0,12	0,60
112	-0,04	0,23	0,32	0,81	30,66	31,24	30,46	30,31	0,00	0,20	0,23	0,91
140	-0,07	0,30	0,41	0,99	30,83	31,76	30,67	30,19	0,05	0,18	0,22	1,45
168	0,02	0,41	0,42	1,34	31,09	31,78	30,32	29,20	0,05	0,18	0,29	2,11
196	-0,03	-	0,45	1,65	30,96	-	30,80	27,87	0,07	-	0,39	3,04
224	0,05	0,39	0,48	2,26	31,28	32,10	31,11	26,09	0,07	0,35	0,51	4,39
252	-0,02	0,43	0,50	3,18	31,57	32,05	31,11	21,33	0,10	0,46	0,68	6,31
280	0,04	0,55	0,54	5,13	32,20	32,65	31,31	19,36	0,10	0,54	0,77	8,98
308	-0,24	0,55	0,58	7,45	31,25	31,28	29,85	12,48	0,11	0,69	0,96	12,03
336	-0,02	0,57	0,65	-	30,90	31,59	30,56	-	0,09	0,78	1,11	-
364	0,08	0,69	0,82	-	31,53	31,39	30,33	-	0,11	0,91	1,32	-
392	0,04	0,73	0,76	-	31,27	31,83	30,36	-	0,10	1,07	1,52	-
420	0,07	0,76	0,86	-	31,78	31,90	30,63	-	0,18	1,35	1,89	-
448	0,04	0,88	1,06	-	31,40	31,69	30,51	-	0,21	1,55	2,22	-
476	0,04	0,96	1,09	-	30,58	31,71	30,23	-	0,21	1,77	2,52	-
504	0,09	1,06	1,25	-	31,59	31,50	29,94	-	0,20	2,03	2,86	-
560	0,10	1,23	1,51	-	31,54	31,55	29,95	-	0,20	2,64	3,70	-
616	0,08	1,31	1,80	-	32,28	32,20	29,65	-	0,21	3,21	4,62	-
672	0,06	1,70	1,90	-	31,66	31,64	28,41	-	0,30	4,02	5,88	-
728	0,12	2,27	2,07	-	32,23	31,64	27,70	-	0,30	4,88	7,21	-

Tabelle A-VI-9: Werte der Massenänderung, des dynamischen E-Moduls und der Dehnung aus den Messungen der Flachprismen von Mischung M9_Z3_0,5_8°C. Bei den angegebenen Werten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus drei Einzelmessungen.

Zeit [d]	M9_Z3_0,5_8°C			
	Massenänderung [%]		Dehnung [mm/m]	
	1,5g/l	30g/l	1,5g/l	30g/l
0	0,00	0,00	0,00	0,00
14	0,07	0,50	-0,09	-0,07
28	0,01	0,47	-0,08	-0,05
42	0,04	0,46	-0,04	0,10
56	0,13	0,47	-0,01	0,28
70	0,14	0,51	-0,06	0,49
84	0,20	0,55	0,02	0,95
112	0,14	0,82	0,03	2,60
140	0,25	1,47	0,10	5,60
168	0,31	1,83	0,09	9,19
196	0,35	2,25	0,07	12,35
224	0,37	2,51	0,17	14,81
252	0,46	2,96	0,23	16,72
280	0,65	3,12	0,29	17,91
308	0,67	3,39	0,35	19,12
336	0,75	3,53	0,40	20,27
364	0,86	3,64	0,51	21,43
392	0,99	3,86	0,52	22,58
420	0,97	4,04	0,54	23,25
448	1,27	4,50	0,55	24,08
476	-	-	-	-
504	-	-	-	-
560	-	-	-	-
616	-	-	-	-
672	-	-	-	-
728	-	-	-	-

10.7 Anhang A-VII: Dehnungsmessungen und Spannungen der Hohlzylinder

Tabelle A-VII-1: Dehnung der Feinmörtel-Hohlzylinder, Längenänderung der Hohlzylinder mit Stahlstäben, berechnete Spannung für die jeweiligen Stahlstäbe und die aus den Einzelspannungen berechnete Gesamtspannung für Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C bei einer Sulfatkonzentration von 1,5 g/l

Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C_1,5g/l												
Ld	Dehnung	Längenänderung					σ_{Exp}					σ_{Ges}
[d]	[mm/m]	[mm]					[MPa]					[MPa]
	Feder	D = 3	D = 4	D = 5	D = 6	D = 7	D = 3	D = 4	D = 5	D = 6	D = 7	-
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	0,19	0,003	0,004	0,003	0,000	0,000	0,35	0,62	0,62	0,13	0,00	0,40
21	0,27	0,005	0,005	0,006	0,002	0,001	0,50	0,77	1,23	0,64	0,30	0,65
28	0,38	0,006	0,006	0,006	0,002	0,001	0,65	0,93	1,23	0,51	0,30	0,75
35	0,57	0,009	0,008	0,007	0,004	0,003	0,94	1,24	1,44	1,02	0,91	1,07
42	0,90	0,011	0,009	0,008	0,005	0,005	1,14	1,39	1,54	1,27	1,67	1,29
49	1,25	0,013	0,010	0,006	0,005	0,005	1,29	1,54	1,23	1,27	1,52	1,35
56	1,65	0,019	0,016	0,009	0,008	0,009	1,94	2,39	1,85	2,03	2,58	2,07
63	2,22	0,022	0,016	0,011	0,010	0,009	2,24	2,47	2,16	2,41	2,73	2,32
70	2,98	0,028	0,020	0,012	0,012	0,012	2,78	3,09	2,47	2,92	3,49	2,86
77	3,76	0,029	0,023	0,015	0,014	0,013	2,88	3,47	3,08	3,43	3,94	3,17
84	4,94	0,032	0,026	0,016	0,015	0,013	3,23	4,01	3,29	3,81	3,94	3,50
91	6,71	0,031	0,030	0,018	0,017	0,015	3,08	4,56	3,70	4,32	4,55	4,00
105	18,28	0,045	0,031	0,020	0,018	0,016	4,47	4,79	4,11	4,45	4,85	4,51
119	37,40	0,050	0,035	0,022	0,020	0,017	5,02	5,33	4,52	5,08	5,16	5,04
133	-	0,058	0,039	0,026	0,024	0,021	5,77	5,94	5,34	5,97	6,22	5,80
147	-	0,060	0,040	0,027	0,023	0,022	5,97	6,10	5,55	5,84	6,52	5,97
161	-	0,062	0,043	0,026	0,024	0,022	6,22	6,56	5,34	5,97	6,67	6,19
175	-	0,070	0,048	0,031	0,029	0,025	6,96	7,33	6,37	7,24	7,58	7,02
189	-	0,071	0,049	0,032	0,029	0,026	7,11	7,49	6,47	7,37	7,89	7,17
203	-	0,070	0,048	0,032	0,028	0,025	7,01	7,33	6,47	7,11	7,43	7,05
217	-	0,072	0,048	0,032	0,028	0,024	7,12	7,57	6,47	7,11	7,28	7,15
231	-	0,071	0,051	0,032	0,029	0,023	7,06	7,64	6,47	7,37	6,98	7,13
245	-	0,071	0,049	0,030	0,026	0,023	7,07	7,41	6,16	6,48	6,98	6,81
259	-	0,067	0,048	0,029	0,025	0,021	6,56	7,49	5,96	6,35	6,37	6,66

Ld = Lagerungsdauer, σ_{Exp} = aus der Längenänderung berechnete Expansionsspannung der einzelnen Stahlstäbe, σ_{Ges} = Expansionsspannung zum jeweiligen Zeitpunkt aller Stäbe berechnet aus der Regressionsgeraden durch den Nullpunkt mit; D = Durchmesser des verjüngten Bereiches des Stahlstabes

Tabelle A-VII-2: Dehnung der Feinmörtel-Hohlzylinder, Längenänderung der Hohlzylinder mit Stahlstäben, berechnete Spannung für die jeweiligen Stahlstäbe und die aus den Einzelspannungen berechnete Gesamtspannung für Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l

Mischung M1_FM_Z1_0,5_20°C_30g/l												
Ld	Dehnung	Längenänderung					σ_{Exp}					σ_{Ges}
[d]	[mm/m]	[mm]					[MPa]					[MPa]
	Feder	D = 3	D = 4	D = 5	D = 6	D = 7	D = 3	D = 4	D = 5	D = 6	D = 7	-
0	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,57	0,006	0,004	0,003	0,002	0,002	0,70	0,62	0,62	0,64	0,61	0,66
14	1,11	0,016	0,012	0,009	0,008	0,007	1,74	1,85	1,95	2,16	2,12	1,85
21	1,77	0,018	0,014	0,011	0,009	0,007	1,99	2,08	2,26	2,29	2,28	2,08
28	4,18	0,033	0,024	0,020	0,016	0,016	3,48	3,63	4,01	4,06	4,70	3,69
35	13,48	0,045	0,033	0,027	0,022	0,020	4,72	5,02	5,55	5,46	6,07	5,02
42	35,20	0,056	0,036	0,030	0,022	0,023	5,77	5,56	6,06	5,59	6,98	5,81
49	53,89	0,070	0,042	0,033	0,025	0,027	6,95	6,49	6,78	6,35	8,04	6,84
56	64,09	0,072	0,043	0,032	0,025	0,026	7,16	6,56	6,57	6,22	7,89	6,92
63	69,50	0,077	0,044	0,034	0,027	0,027	7,61	6,79	6,88	6,73	8,04	7,30
70	72,82	0,080	0,045	0,034	0,027	0,026	7,96	6,87	6,98	6,73	7,89	7,49
77	74,93	0,086	0,046	0,038	0,028	0,028	8,55	7,10	7,70	6,99	8,49	7,90
84	76,48	0,088	0,049	0,031	0,028	0,029	8,70	7,49	6,37	7,11	8,68	8,02
91	77,33	0,086	0,045	0,032	0,032	0,030	8,55	6,87	6,57	8,13	8,95	7,86
98	77,87	0,076	0,038	0,027	0,022	0,023	7,56	5,79	5,55	5,59	6,98	6,32
105	78,18	0,049	0,022	0,021	0,017	0,020	4,87	3,32	4,21	4,32	5,92	4,47
112	78,40	0,024	0,008	0,004	0,005	0,013	2,34	1,31	0,82	1,40	3,79	1,94
119	78,44	-0,003	-0,003	-0,002	-0,001	0,011	-0,30	-0,54	-0,51	-0,13	3,19	-0,17
126	78,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Ld = Lagerungsdauer, σ_{Exp} = aus der Längenänderung berechnete Expansionsspannung der einzelnen Stahlstäbe, σ_{Ges} = Expansionsspannung zum jeweiligen Zeitpunkt aller Stäbe berechnet aus der Regressionsgeraden durch den Nullpunkt mit; D = Durchmesser des verjüngten Bereiches des Stahlstabes

Tabelle A-VII-3: Dehnung der Feinmörtel-Hohlzylinder, Längenänderung der Hohlzylinder mit Stahlstäben, berechnete Spannung für die jeweiligen Stahlstäbe und die aus den Einzelspannungen berechnete Gesamtspannung für Mischung M1_0,45_FM_Z1_0,45_20°C bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l

Mischung M1_0,45_FM_Z1_0,45_20°C_30g/l									
Ld [d]	Dehnung [mm/m]	Längenänderung [mm]			σ_{Exp} [MPa]			σ_{Ges} [MPa]	
		Feder	D = 3	D = 5	D = 7	D = 3	D = 4		D = 5
0	0,00		0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,14		0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,14		0,008	0,006	0,005	0,80	1,23	1,52	0,93
14	0,29		0,012	0,009	0,007	1,19	1,85	2,12	1,38
21	0,36		0,015	0,011	0,009	1,49	2,26	2,73	1,73
28	1,28		0,018	0,014	0,011	1,79	2,88	3,34	2,10
35	1,71		0,019	0,013	0,012	1,89	2,67	3,64	2,17
42	2,28		0,023	0,014	0,014	2,29	2,88	4,25	2,55
49	3,00		0,025	0,018	0,016	2,49	3,70	4,85	2,89
56	4,99		0,030	0,022	0,020	2,98	4,52	6,07	3,49
63	9,42		0,035	0,023	0,022	3,48	4,72	6,67	3,95
70	17,98		0,038	0,024	0,023	3,78	4,93	6,98	4,24
77	28,54		0,041	0,029	0,025	4,08	5,96	7,58	4,69
84	45,52		0,047	0,031	0,027	4,67	6,37	8,19	5,26
91	55,94		0,053	0,032	0,028	5,27	6,57	8,49	5,76
98	63,07		0,056	0,035	0,029	5,57	7,27	8,80	6,13
105	68,21		0,060	0,038	0,030	5,97	7,81	9,10	6,54
112	71,49		0,066	0,039	0,031	6,56	8,01	9,40	7,04
119	73,77		0,071	0,041	0,032	7,06	8,42	9,71	7,51
126	75,06		0,075	0,043	0,033	7,46	8,83	10,16	7,92
133	75,34		0,077	0,044	0,033	7,66	9,04	10,01	8,09
140	75,34		0,077	0,044	0,031	7,66	9,12	9,40	8,05
147	75,34		0,078	0,045	0,031	7,76	9,24	9,40	8,07
154	-		0,077	0,045	0,030	7,66	9,24	9,10	8,05

Ld = Lagerungsdauer, σ_{Exp} = aus der Längenänderung berechnete Expansionsspannung der einzelnen Stahlstäbe, σ_{Ges} = Expansionsspannung zum jeweiligen Zeitpunkt aller Stäbe berechnet aus der Regressionsgeraden durch den Nullpunkt mit; D = Durchmesser des verjüngten Bereiches des Stahlstabes

Tabelle A-VII-4: Dehnung der Feinmörtel-Hohlzylinder, Längenänderung der Hohlzylinder mit Stahlstäben, berechnete Spannung für die jeweiligen Stahlstäbe und die aus den Einzelspannungen berechnete Gesamtspannung für Mischung M1_0,55_FM_Z1_0,55_20°C bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l

Mischung M1_0,55_FM_Z1_0,55_20°C_30g/l									
Ld [d]	Dehnung [mm/m]	Längenänderung [mm]			σ_{Exp} [MPa]			σ_{Ges} [MPa]	
		Feder	D = 3	D = 5	D = 7	D = 3	D = 4		D = 5
0	0,00		0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,00		0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,14		0,008	0,009	0,004	0,80	1,75	1,21	0,99
14	0,71		0,013	0,010	0,006	1,24	2,05	1,82	1,43
21	1,42		0,018	0,012	0,009	1,79	2,47	2,73	1,98
28	2,13		0,023	0,013	0,011	2,24	2,67	3,34	2,40
35	3,42		0,027	0,014	0,013	2,69	2,77	3,94	2,80
42	12,81		0,032	0,017	0,015	3,18	3,39	4,55	3,33
49	40,98		0,038	0,020	0,019	3,73	4,01	5,76	3,94
56	55,36		0,045	0,023	0,022	4,48	4,72	6,67	4,69
63	61,05		0,054	0,029	0,024	5,32	5,96	7,28	5,59
70	64,47		0,057	0,032	0,026	5,67	6,57	7,89	6,00
77	65,89		0,061	0,036	0,026	6,07	7,29	7,89	6,43
84	67,74		0,070	0,039	0,027	6,91	7,91	8,19	7,19
91	69,02		0,073	0,040	0,027	7,21	8,22	8,34	7,48
98	70,30		0,076	0,040	0,028	7,51	8,11	8,49	7,69
105	71,01		0,078	0,040	0,028	7,71	8,22	8,49	7,86
112	71,72		0,080	0,041	0,028	7,91	8,42	8,49	8,04
119	72,29		0,084	0,039	0,029	8,30	8,01	8,80	8,29
126	72,43		0,085	0,035	0,030	8,40	7,19	9,10	8,25
133	72,43		0,083	0,029	0,027	8,25	5,85	8,19	7,83
140	72,43		0,083	0,028	0,027	8,25	5,65	8,19	7,79
147	72,43		0,083	0,027	0,027	8,25	5,55	8,19	7,78

Ld = Lagerungsdauer, σ_{Exp} = aus der Längenänderung berechnete Expansionsspannung der einzelnen Stahlstäbe, σ_{Ges} = Expansionsspannung zum jeweiligen Zeitpunkt aller Stäbe berechnet aus der Regressionsgeraden durch den Nullpunkt mit; D = Durchmesser des verjüngten Bereiches des Stahlstabes

Tabelle A-VII-5: Dehnung der Feinmörtel-Hohlzylinder, Längenänderung der Hohlzylinder mit Stahlstäben, berechnete Spannung für die jeweiligen Stahlstäbe und die aus den Einzelspannungen berechnete Gesamtspannung für Mischung M3_FM_Z1_0,4_20°C bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l

Mischung M3_FM_Z1_0,4_20°C_30g/l								
Ld [d]	Dehnung [mm/m]	Längenänderung [mm]			σ_{Exp} [MPa]			σ_{Ges} [MPa]
		Feder	D = 3	D = 5	D = 7	D = 3	D = 4	
0	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,15	0,001	0,001	0,000	0,10	0,21	0,00	0,10
14	0,28	0,011	0,006	0,004	1,09	1,23	1,21	1,15
21	0,56	0,013	0,008	0,003	1,24	1,64	1,06	1,32
28	1,11	0,014	0,008	0,003	1,34	1,75	1,06	1,38
35	1,11	0,015	0,009	0,004	1,44	1,85	1,37	1,55
42	1,11	0,016	0,009	0,004	1,54	1,85	1,37	1,59
49	1,25	0,018	0,009	0,005	1,79	1,95	1,67	1,80
56	1,39	0,020	0,012	0,007	1,99	2,36	2,12	2,09
63	1,53	0,023	0,013	0,008	2,29	2,57	2,58	2,38
70	1,53	0,024	0,013	0,008	2,39	2,67	2,58	2,45
77	1,67	0,025	0,014	0,009	2,49	2,88	2,73	2,63
84	1,95	0,028	0,016	0,010	2,78	3,18	3,03	2,93
91	2,50	0,032	0,019	0,012	3,18	3,90	3,49	3,36
98	3,48	0,037	0,021	0,014	3,63	4,31	4,10	3,85
105	4,87	0,040	0,024	0,015	3,93	5,03	4,55	4,24
112	7,65	0,045	0,030	0,017	4,48	6,06	5,01	4,81
119	17,25	0,052	0,033	0,020	5,21	6,88	6,07	5,66
126	32,42	0,057	0,035	0,021	5,67	7,29	6,37	6,09
133	48,70	0,061	0,036	0,022	6,02	7,40	6,52	6,35
140	58,44	0,063	0,038	0,022	6,22	7,90	6,52	6,60
147	64,00	0,067	0,040	0,023	6,61	8,20	6,95	7,02
154	75,14	0,073	0,043	0,025	7,25	8,83	7,55	7,57
161	79,03	0,078	0,044	0,027	7,71	9,04	8,16	8,06
168	84,04	0,080	0,043	0,030	7,96	8,75	8,95	8,10
175	87,10	0,080	0,042	0,027	7,96	8,65	8,19	8,21
182	87,52	0,076	0,039	0,026	7,61	8,01	7,74	7,66
189	87,80	0,066	0,036	0,022	6,56	7,50	6,67	6,65
196	87,91	0,055	0,032	0,021	5,47	6,68	6,22	5,79

Ld = Lagerungsdauer, σ_{Exp} = aus der Längenänderung berechnete Expansionsspannung der einzelnen Stahlstäbe, σ_{Ges} = Expansionsspannung zum jeweiligen Zeitpunkt aller Stäbe berechnet aus der Regressionsgeraden durch den Nullpunkt mit; D = Durchmesser des verjüngten Bereiches des Stahlstabes

Tabelle A-VII-6: Dehnung der Feinmörtel-Hohlzylinder, Längenänderung der Hohlzylinder mit Stahlstäben, berechnete Spannung für die jeweiligen Stahlstäbe und die aus den Einzelspannungen berechnete Gesamtspannung für Mischung M7_FM_Z3_0,5_20°C bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l

Mischung M7_FM_Z3_0,5_20°C_30g/l									
Ld [d]	Dehnung [mm/m]	Längenänderung [mm]			σ_{Exp} [MPa]			σ_{Ges} [MPa]	
		Feder	D = 3	D = 5	D = 7	D = 3	D = 4		D = 5
0	0,00		0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,20		0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,28		0,001	0,001	0,000	0,15	0,31	0,00	0,17
14	0,43		0,001	0,001	0,000	0,15	0,31	0,00	0,17
21	0,71		0,002	0,001	0,000	0,20	0,31	0,00	0,20
28	0,78		0,004	0,002	0,001	0,35	0,51	0,30	0,37
35	0,85		0,004	0,002	0,002	0,40	0,51	0,61	0,43
42	1,28		0,007	0,004	0,002	0,70	0,82	0,61	0,71
49	2,13		0,011	0,007	0,004	1,04	1,44	1,21	1,13
56	3,27		0,014	0,011	0,007	1,39	2,16	2,12	1,58
63	6,55		0,023	0,013	0,010	2,24	2,67	3,03	2,38
70	10,53		0,027	0,014	0,012	2,64	2,98	3,64	2,78
77	14,37		0,030	0,016	0,013	2,93	3,29	3,94	3,08
84	17,50		0,034	0,017	0,014	3,33	3,49	4,25	3,43
91	20,78		0,037	0,018	0,015	3,63	3,70	4,55	3,72
98	25,47		0,039	0,019	0,016	3,83	3,90	4,85	3,92
105	28,03		0,039	0,019	0,016	3,88	3,90	4,85	3,96
112	32,16		0,042	0,020	0,016	4,18	4,01	4,85	4,20
119	36,00		0,044	0,021	0,017	4,38	4,21	5,01	4,40
126	39,70		0,047	0,022	0,017	4,62	4,52	5,16	4,65
133	43,69		0,048	0,023	0,017	4,77	4,83	5,16	4,81
140	47,10		0,048	0,025	0,017	4,77	5,03	5,16	4,85
147	48,95		0,048	0,026	0,017	4,77	5,34	5,31	4,92
154	50,66		0,049	0,027	0,018	4,82	5,55	5,46	5,00
161	51,66		0,047	0,028	0,017	4,67	5,75	5,31	4,90
168	52,37		0,043	0,027	0,017	4,23	5,65	5,16	4,55
175	52,37		0,042	0,027	0,016	4,18	5,55	4,85	4,47

Ld = Lagerungsdauer, σ_{Exp} = aus der Längenänderung berechnete Expansionsspannung der einzelnen Stahlstäbe, σ_{Ges} = Expansionsspannung zum jeweiligen Zeitpunkt aller Stäbe berechnet aus der Regressionsgeraden durch den Nullpunkt mit; D = Durchmesser des verjüngten Bereiches des Stahlstabes

Tabelle A-VII-7: Dehnung der Feinmörtel-Hohlzylinder, Längenänderung der Hohlzylinder mit Stahlstäben, berechnete Spannung für die jeweiligen Stahlstäbe und die aus den Einzelspannungen berechnete Gesamtspannung für Mischung M8_FM_Z2_0,5_20°C bei einer Sulfatkonzentration von 30 g/l

Mischung M8_FM_Z2_0,5_20°C_30g/l												
Ld [d]	Dehnung [mm/m]	Längenänderung [mm]					σ_{Exp} [MPa]					σ_{Ges} [MPa]
		Feder	D = 3	D = 4	D = 5	D = 6	D = 7	D = 3	D = 4	D = 5	D = 6	
0	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,32	0,006	0,003	0,003	0,003	0,004	0,60	0,46	0,72	0,76	1,06	0,62
14	0,57	0,010	0,008	0,006	0,005	0,006	0,99	1,24	1,23	1,27	1,82	1,14
21	0,84	0,014	0,010	0,007	0,005	0,007	1,34	1,54	1,44	1,40	2,12	1,45
28	1,22	0,020	0,014	0,011	0,009	0,009	1,94	2,16	2,16	2,29	2,73	2,09
35	1,77	0,022	0,016	0,011	0,009	0,008	2,19	2,47	2,26	2,29	2,58	2,29
42	2,39	0,027	0,020	0,014	0,013	0,012	2,69	3,01	2,77	3,30	3,64	2,87
49	3,55	0,030	0,022	0,017	0,015	0,014	2,98	3,40	3,57	3,81	4,10	3,27
56	6,81	0,038	0,027	0,020	0,017	0,014	3,78	4,09	4,18	4,32	4,10	3,96
63	11,72	0,043	0,031	0,023	0,021	0,015	4,28	4,71	4,80	5,21	4,55	4,52
70	17,07	0,051	0,035	0,029	0,025	0,017	5,07	5,33	6,02	6,35	5,16	5,35
77	23,52	0,057	0,037	0,030	0,027	0,019	5,67	5,64	6,23	6,86	5,61	5,82
84	30,49	0,058	0,037	0,032	0,028	0,019	5,77	5,64	6,62	7,11	5,76	5,98
91	35,90	0,062	0,040	0,033	0,028	0,020	6,17	6,18	6,78	7,11	6,07	6,31
98	42,17	0,066	0,041	0,034	0,029	0,021	6,56	6,33	6,98	7,37	6,37	6,62
106	48,98	0,072	0,042	0,035	0,029	0,022	7,16	6,49	7,19	7,37	6,67	7,00
112	52,29	0,073	0,044	0,036	0,030	0,023	7,26	6,79	7,40	7,62	6,98	7,19
119	54,98	0,075	0,045	0,036	0,031	0,024	7,46	6,95	7,40	7,88	7,28	7,36
123	56,72	0,075	0,045	0,037	0,031	0,024	7,46	6,95	7,60	7,88	7,28	7,39
133	58,71	0,076	0,044	0,037	0,031	0,025	7,56	6,79	7,60	7,88	7,58	7,42
140	60,23	0,076	0,044	0,037	0,031	0,026	7,56	6,79	7,60	7,88	7,89	7,44
147	61,39	0,077	0,043	0,037	0,031	0,026	7,66	6,64	7,60	7,88	7,89	7,46
154	61,43	0,076	0,042	0,035	0,030	0,024	7,56	6,49	7,19	7,62	7,28	7,27
161	61,53	0,077	0,042	0,035	0,032	0,023	7,61	6,49	7,23	8,26	6,98	7,33

Ld = Lagerungsdauer, σ_{Exp} = aus der Längenänderung berechnete Expansionsspannung der einzelnen Stahlstäbe, σ_{Ges} = Expansionsspannung zum jeweiligen Zeitpunkt aller Stäbe berechnet aus der Regressionsgeraden durch den Nullpunkt mit; D = Durchmesser des verjüngten Bereiches des Stahlstabes