

Externer Sulfatangriff auf zementbasierte Bindemittel: von orts aufgelöster Analytik zur makroskopischen Modellierung von Expansionsspannungen

Matthias Wagner

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design der Technischen
Universität München zur Erlangung eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Christian Große

Prüfer*innen der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz
2. Prof. Dr. Alisa Machner
3. Prof. Dr. Wolfgang Kunther

Die Dissertation wurde am 18.01.2022 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die TUM School of Engineering and Design am 13.06.2022 angenommen.

Externer Sulfatangriff auf zementbasierte
Bindemittel: von orts aufgelöster Analytik zur
makroskopischen Modellierung von
Expansionsspannungen

Matthias Wagner

Januar 2022

Abkürzungsverzeichnis

AFm	Aluminatferrit-Monophasen, zementchemische Nomenklatur für Ca-(Al,Fe)-LDH-Phasen
C ₃ S	Tricalciumsilicat (Alit), Portlandzementklinkerphase
C ₂ S	Dicalciumsilicat (Belit), Portlandzementklinkerphase
C ₃ A	Tricalciumaluminat, Portlandzementklinkerphase
C ₄ AF	Calciumaluminatferrit (Brownmillerit), Portlandzementklinkerphase
C-A-S-H	Calciumaluminatsilicathydrate
C-S-H	Calciumsilicathydrate
cps	Zählpulse pro Sekunde (englisch: counts per second)
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie (von englisch: energy-dispersive X-ray spectroscopy, im Englischen jedoch üblicherweise als EDS abgekürzt)
GGBS	Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke, englisch: ground granulated blast-furnace slag)
GV	Glühverlust
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (englisch: inductively coupled plasma optical emission spectroscopy)
ITZ	Grenzfläche bzw. Grenzbereich zwischen Gesteinskorn und Zementsteinmatrix (englisch: interfacial transition zone)
LA-ICP-MS	Laserablation mit nachgeschalteter Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (englisch: laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy)
LDH	Geschichtete Doppelhydroxide (von englisch: layered double hydroxides, die deutsche Übersetzung wird selten verwendet)
OPC	Portlandzement (englisch: ordinary Portland cement)
PTFE	Polytetrafluorethylen, verbreitet ist auch die Handelsbezeichnung "Teflon"
REM	Rasterelektronenmikroskop
SR	Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand
w/b-Wert	Massenverhältnis Wassergehalt/Bindemittelgehalt
XRD	Röntgendiffraktometrie (englisch: X-ray diffraction)

Begriffliche Abgrenzung: In der vorliegenden Arbeit werden die Begriffe Expansionsdruck und Expansionsspannung verwendet. Der Expansionsdruck bezeichnet den Kristallisationsdruck, der von einem wachsenden Kristall gegen die ihn begrenzende Porenwand

ausgeübt wird. Die Expansionsspannung bezeichnet die aus dem Kristallisationsdruck resultierende Spannung im umgebenden Probekörpergefüge.

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	6
2	Einleitung und Zielsetzung	10
3	Stand des Wissens.....	12
3.1	Sulfatwiderstand von zementbasierten Bindemitteln.....	12
3.1.1	Ettringit und Kristallisationsdruck	12
3.1.2	Gipsbildung beim externen Sulfatangriff auf Beton.....	15
3.1.3	Einfluss der Probekörpergeometrie und Zonierung	19
3.1.4	Einfluss von Hüttensand und Metakaolin auf den Widerstand gegen den externen Sulfatangriff.....	23
3.2	Verfahren zur Prüfung des Widerstandes gegen externen Sulfatangriff.....	26
3.3	Thermodynamische Modellierung des externen Sulfatangriffs	31
3.4	Numerische Modellierung des externen Sulfatangriffs	34
3.5	Zielsetzung der Arbeit	35
4	Methodik	37
4.1	Versuchsaufbau.....	37
4.2	Bindemittelzusammensetzungen	43
4.3	Analytik	46
4.3.1	Analytik von Durchschnittsproben.....	46
4.3.2	Ortsaufgelöste Analytik.....	48
4.4	Thermodynamische Modellierung	51
4.5	Finite-Elemente-Modellierung	52
5	Ergebnisse und Diskussion	57
5.1	Dehnung und Bruchversagen von Flachprismen	57
5.1.1	Lagerungsversuche an Flachprismen	57
5.1.2	Schadensbild in Flachprismen	66
5.1.3	Nachverfolgung des Sulfateintrags.....	79
5.1.4	FE-Modellierung: Expansionsfront in Flachprismen	83
5.2	Dehnung und Expansionsspannung	89
5.2.1	Einfluss praxisnaher Sulfatkonzentrationen auf die Expansions- spannung - Portlandzement	89
5.2.1.1	Vergleich der thermodynamischen Gleichgewichtszustände ..	89
5.2.1.2	C ₃ A-Gehalt und Expansionsdruck	101
5.2.1.3	Der Beitrag von Gips zum Expansionsdruck	122
5.2.2	Einfluss praxisnaher Sulfatkonzentrationen auf die Expansions- spannung - Hochofenzement.....	133
5.2.3	Einfluss der Oberflächenkrümmung auf die Gefügeschädigung.....	144
5.2.4	Einfluss der Hohlzylindergeometrie auf die maximale Expansions- spannung.....	152
6	Zusammenfassung	169
6.1	Schädigungsmechanismus in Flachprismen	169

6.2	Mechanismen der Gipsbildung beim externen Sulfatangriff auf Portlandze- mentstein.....	171
6.3	Messung von Expansionsspannungen mittels Hohlzylinderverfahren	174
7	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	175
	Literaturverzeichnis.....	193

1. Abstract

Zur Beurteilung des externen Sulfatwiderstands von zementbasierten Bindemitteln werden standardisierte Prüfverfahren verwendet, welche meistens als Testkriterium die freie Dehnung eines Probekörpers nach einer bestimmten Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung mit definierter Konzentration verwenden. Diese Sulfatkonzentration ist in einigen Prüfverfahren erheblich höher als in den in der Baupraxis üblicherweise auftretenden angreifenden Lösungen. Momentan ist noch nicht detailliert verstanden, wie die dabei beobachteten freien Dehnungen mit den im Probengefüge auftretenden Expansionsspannungen zusammenhängen, insbesondere bei der Verwendung von Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand. Die vorliegende Arbeit beschreibt Lagerungsversuche von Flachprismen und Hohlzylindern aus Zementstein und Feinmörtel, welche auf Bindemitteln aus Portlandzement, Hüttensand, Metakaolin und Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand basieren. Die Hohlzylinder wurden mit oder ohne Dehnungsbehinderung durch einen Kraftmessstab gelagert. Die Lagerung erfolgte in Natriumsulfatlösungen mit Sulfatkonzentrationen von $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. Die orts aufgelöste Analyse der Probekörper erfolgte an Dünnschliffen und Probenscheiben mittels Laserablations-Massenspektroskopie, Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie mit Röntgenspektroskopie. Zur Interpretation der Versuchsergebnisse wurden thermodynamische Berechnungen des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand sowie ein Finite-Elemente-Ansatz der Wirkung einer expansiv wirkenden Reaktionsfront auf die ungeschädigten Probenkerne der verwendeten Probekörpergeometrien verwendet. Für Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand wurden bei Lagerungslösungen ab einer Sulfatkonzentration von $3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ hohe freie Dehnungen beobachtet, welche mit einer sekundären Gipsbildung korrelieren. Die weiteren Ergebnisse weisen darauf hin, dass Gips in Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand bei niedrigen Sulfatkonzentrationen zunächst als Verdrängungs-Pseudomorphose nach Portlandit gebildet wird ($\beta(\text{SO}_4^{2-}) < 1,5 \text{ g l}^{-1}$) und dabei keinen signifikanten Kristallisationsdruck auf die Zementsteinmatrix ausüben kann. Bei höheren Sulfatkonzentrationen ($\beta(\text{SO}_4^{2-}) \geq 1,5 \text{ g l}^{-1}$) kann die Bildung von thermodynamisch stabilem Gips zusammen mit einer Ettringitbildung zur Dehnung der Bindemittelmatrix führen, wobei die Expansionsspannung in der Zementsteinmatrix etwa 3 MPa erreichen kann, was durch thermodynamische Abschätzungen des Kristallisationsdrucks von Gips bestätigt wird. Infolge der Dehnung der Zementsteinmatrix können sich Gipsanreicherungen an Gesteinskorn Grenzen bilden, welche jedoch höchstwahrscheinlich nicht signifikant zur Dehnung des Gefüges beitragen. Bei Lagerungsversuchen an Flachprismen kann die empirische Standardabweichung der Dehnungsrate als einfaches Unterscheidungsmerkmal von Dehnungsprozessen dienen, welche entweder zu einer Bildung von makroskopischen Rissen führen (Ettringitbildung) oder nicht (Gipsbildung). Die Finite-Elemente-Modellierung der verwendeten Probekörpergeometrien zeigte ferner, dass die Verwendung von Messzapfen in Flachprismen zur Ausbildung von lokalen Spannungsmaxima führt, welche als Artefakt der Geometrie betrachtet werden können. Die Ergebnisse dieser Arbeit sprechen daher

dafür, zylindrische Probengeometrien mit durchgehenden Kraftmessstäben zu verwenden, da diese je nach Art der Einspannvorrichtung eine Messung von freier Dehnung oder Expansionsspannung bei einer voranschreitenden Expansionsfront ermöglichen würden. Die Verwendung dünnwandiger Hohlzylinder beschleunigt zwar die Entstehung von Dehnungen und Spannungen, jedoch führt wahrscheinlich eine im Vergleich zur Außenfläche höhere Expansionsspannung unterhalb der konkaven Innenfläche zum Überschreiten der Zugfestigkeit des ungeschädigten Probenkerns. Die so bestimmbaren maximalen Expansionsspannungen sind daher offenbar durch die Probengeometrie limitiert.

Abstract

In order to assess the resistance of cementitious binders against external sulfate attack, current testing procedures usually utilise the length change of samples as a testing criterion. The sulfate concentrations used in these procedures are often much higher concentrated than aqueous solutions that occur under field conditions. It is not well understood to which extent the length change of laboratory samples translates to expansion stresses in real building structures, especially in the case of sulfate resistant Portland cement. This thesis describes storage experiments with flat prisms and hollow cylinders consisting of hardened cement paste or mortar. Portland cement, sulfate resistant Portland cement, ground granulated blast-furnace slag and metakaolin were used in the binder mixtures of the samples. The hollow cylinders were stored in stress cells with different levels of constraint, thus allowing the determination of the expansion stress. The samples were stored in sodium sulfate solutions with different sulfate concentrations of $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ or $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. Spatially resolved analysis of thin sections or slabs of the cross sections of the samples was carried out by using laser ablation coupled with mass spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy. In order to understand the experimental results, thermodynamic calculations of the phase assemblage of the chemical equilibrium and finite element modelling of the effect of an expansive reaction front within the different sample geometries were conducted. Free expansion was observed in hardened cement paste made with sulfate resistant Portland cement after storage in $3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ which correlated with the formation of gypsum. Other results suggested that gypsum can be formed in hardened cement paste made with sulfate resistant Portland cement at even lower sulfate concentrations as a replacement pseudomorph after portlandite ($\beta(\text{SO}_4^{2-}) < 1,5 \text{ g l}^{-1}$) without creating any significant crystallisation pressure. At higher sulfate concentrations ($\beta(\text{SO}_4^{2-}) \geq 1,5 \text{ g l}^{-1}$), the gypsum formation can lead together with the formation of ettringite to the expansion of the hardened cement paste matrix if the crystallisation pressure is as large as the tensile strength of the hardened cement paste matrix. This was confirmed by thermodynamic calculations of the maximum crystallisation pressure from gypsum formation. Due to the expansion of the hardened cement paste matrix, gypsum can crystallise in the voids along aggregate boundaries, which most likely does not contribute to the overall expansion of the samples. The assessment of storage experiments with flat prisms revealed that the empirical standard deviation of the expansion rate can be used as a simple and easy-to-use criterion to determine whether macroscopic cracks caused by the formation of ettringite occurred in the structure of the prisms. The formation of gypsum does not lead to open macroscopic cracks at higher sulfate concentrations, thus causing no increase in the empirical standard deviation of the expansion rate. Finite element modelling of flat prisms showed that measurement pins can lead to stress peaks within the structure of the prism which are artifacts of the sample geometry. The results of the modelling of hollow cylinders suggested that hollow cylinders with a larger wall

thickness could be more suitable to detect higher expansion stresses that might occur in real building structures. In thin-walled hollow cylinders, the formation of higher expansion stress beneath the concave inner surface compared to the convex outer surface most likely leads to the mechanical failure of the samples, since the tensile strength of the samples core is overcome. This might possibly lead to the underestimation of maximum expansion stress in the current hollow cylinder procedure.

2. Einleitung und Zielsetzung

Der externe Sulfatangriff auf Beton ist ein chemisch und mineralogisch komplexer Vorgang, welcher schon seit etwa 130 Jahren zahlreiche Forscherinnen und Forscher beschäftigt hat [Whittaker u. a. 2015]. Immer bessere analytische Technologien haben ein immer besseres Verständnis der Mechanismen des externen Sulfatangriffs ermöglicht, allerdings erfordern stetige Fortschritte bei der Entwicklung neuer Bindemittel und Zusatzstoffe eine fortlaufende Anpassung des existierenden Wissenstands auf neue Bindemittelsysteme [Juenger u. a. 2015].

Um die Eignung von zementbasierten Bindemitteln für Anwendungen mit hoher Sulfatexposition zu prüfen, wurden standardisierte Testverfahren formuliert, welche häufig entweder für eine unrealistische Abbildung der in der Baupraxis relevanten Schädigungsmechanismen [Lipus 2018; Rickert 2016] oder für eine lange Versuchsdauer von bis zu mehreren Jahren kritisiert wurden [Breitenbücher u. a. 2006; Tittelboom u. a. 2009]. Bis heute ist kein standardisiertes Testverfahren für den externen Sulfatwiderstand von Bindemitteln bekannt, welches realitätsnahe Schädigungsmechanismen mit einer kurzen Versuchsdauer von nur wenigen Monaten verbinden kann. Ferner besteht aktuell auch kein Konsens darüber, welche Prüfkriterien am geeignetsten für die Beurteilung der Bindemittel sind [Tittelboom u. a. 2009]. Die meisten aktuellen Testverfahren basieren auf festen Grenzwerten für die freie Dehnung von Probekörpern nach einer definierten Lagerungsdauer, während auch andere Testkriterien wie die Druckfestigkeit und Zugfestigkeit der Probekörper diskutiert werden [Haufe u. a. 2019].

Mit der zunehmenden breiten Verfügbarkeit von Informationstechnologie rückte die computergestützte Modellierung komplexer Systeme auch in den Blick der Baustoffforschung, da damit Fragestellungen durch numerische Rechnungen beantwortet werden können, deren Bearbeitung ohne leistungsstarke Computersysteme nicht möglich wäre. Die Motivation für computergestützte Modellierungen realer experimenteller Systeme kann einerseits die bessere Interpretation von experimentellen Beobachtungen sein und andererseits der Extrapolation von experimentellen Daten dienen, um Aussagen über Szenarien treffen zu können, welche im Experiment (noch) nicht selbst erfasst werden konnten.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten thermodynamischen Modellierungen und Finite-Elemente-Modellierungen sollen vor allem der Interpretation der Ergebnisse von Laborversuchen dienen. Portlandzement, insbesondere auch Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand sowie Hochofenzemente dienten als Ausgangsstoff für Probekörper mit zwei verschiedenen Geometrien. Dabei werden die in Deutschland bei Prüfverfahren zum Sulfatwiderstand üblichen Flachprismen mit Hohlzylindern verglichen. An letzteren kann durch die Verwendung einer Messzelle mit Kraftmessstab [Beddoe u. a. 1999]

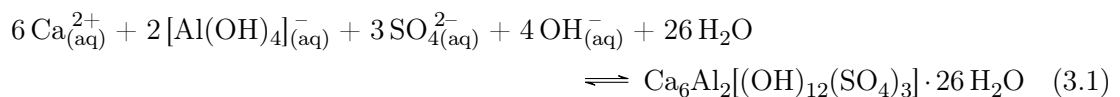
indirekt die beim externen Sulfatangriff auftretende Expansionsspannung gemessen werden [Müllauer u. a. 2013]. Die Arbeit sollte klären, inwiefern sich die Verwendung verschiedener Bindemittel bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen auf die messbare Expansionsspannung auswirkt. Moderne orts aufgelöste Analytik und thermodynamische Modellierungen sollten dabei helfen, den Fortschritt des Sulfatangriffs zu verfolgen und zu interpretieren. Ein Finite-Elemente-Modell sollte darüber hinaus genutzt werden, um die Wirkung des Expansionsdrucks auf den ungeschädigten Kern des Probekörpers zu modellieren. Ergebnisse der orts aufgelösten Analytik sowie der thermodynamischen Modellierung dienen der Parametrisierung des Finite-Elemente-Modells. Die Ergebnisse der Untersuchung sollten Hinweise darauf geben, wie Probekörpergeometrien für Prüfverfahren des externen Sulfatangriffs mit Hinsicht auf die Erkennung der Entstehung von praxisrelevanten Expansionsspannungen verbessert werden könnten.

3. Stand des Wissens

3.1. Sulfatwiderstand von zementbasierten Bindemitteln

3.1.1. Ettringit und Kristallisationsdruck

Zementbasierte Bindemittel finden seit ihrer Entwicklung breiten Einsatz in Bauwerken, welche dauerhaft oder wiederkehrend mit Grundwasser in Kontakt stehen. Fließt das jeweilige Grundwasser vorher durch sulfathaltige Aquifere, kann es erhöhte Sulfatkonzentrationen aufweisen. Per Diffusion können diese Sulfationen über die offene Porosität des Bindemittels in den Beton eindringen, wo sie verschiedene chemische Reaktionen eingehen können [Irassar u. a. 2003; Lothenbach u. a. 2010], die durch Rissbildung und Entstehen von oberflächlichen Abplatzungen die Lebensdauer von Bauteilen verringern können [Neville 2004; Santhanam u. a. 2001; Skalny u. a. 2002]. Weitere mögliche Quellen von löslichem Sulfat können sulfathaltige Baustoffe oder Abwässer sein [De Belie u. a. 2004]. Dieser Eintrag von gelöstem Sulfat grenzt den in dieser Arbeit betrachteten externen Sulfatangriff vom internen Sulfatangriff (z.B. späte Ettringitbildung infolge einer Wärmebehandlung [Heinz 1986]) ab. Durch Verdunstung der Sulfatlösung kann außerdem eine Gefügeschädigung durch die Auskristallisation von Sulfatsalzen (z.B. Mirabilit oder Epsomit [Aye u. a. 2011; Hime u. a. 1999]) auftreten, welche aber wie auch das interne Sulfatreiben nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist. Die beim externen Sulfatangriff auf Beton bei Raumtemperatur (bei niedrigeren Temperaturen und gleichzeitiger Anwesenheit von Carbonationen kann ein "lösender" externer Sulfatangriff auftreten, welcher sich durch Bildung von Thaumasit bei gleichzeitiger Auflösung von C-S-H-Phasen auszeichnet) bedeutsamste schädigende Reaktion ist dabei die Bildung von Ettringit in basischer Umgebung aus Calciumionen, Aluminationen und Sulfationen (Gl. 3.1). Bei ausreichend hohem Sulfatangebot kann darüber hinaus aus Calciumionen und Sulfationen Gips gebildet werden (Gl. 3.2).



Der infolge des externen Sulfatangriffs gebildete Ettringit wird in dieser Arbeit als "sekundärer Ettringit" bezeichnet, um ihn vom primären Ettringit der Hydratation des Bindemittels abzugrenzen (die sekundäre Ettringitbildung infolge einer Wärmebehandlung

ist nicht Gegenstand dieser Arbeit). Analog dazu wird in dieser Arbeit auch der Begriff “sekundärer Gips” für Gips, welcher sich infolge des externen Sulfatangriffs bildet, verwendet. Der aus extern eingetragenen Sulfat entstandene Ettringit kann zwar nach ODLER als “externer Ettringit” bezeichnet werden [Odler 1997], allerdings wird diese Nomenklatur in der aktuellen Literatur nicht verwendet.

Insofern ausreichend Calciumionen und Hydroxidionen in der Porenlösung vorliegen, sind das Aluminatangebot und die Sulfatkonzentration der Porenlösung die wesentlichen Einflussfaktoren für die Gleichgewichtslage der Ettringitbildungsreaktion. Als Aluminatquelle können AFm-Phasen [Gollop u. a. 1992; Irassar u. a. 2003] oder C-A-S-H [Irbe u. a. 2019; Zhang u. a. 2018] sowie unreaktierte Klinkerphasen (C_3A und untergeordnet C_4AF [Gollop u. a. 1992, 1995]) dienen. Die mit der Bildung von Ettringit verbundenen Treiberscheinungen können das Gefüge des Betons schädigen [Skalny u. a. 2002; Whittaker u. a. 2015]. Dieses Phänomen wurde erstmals im Kontext von Küstenbauwerken beobachtet und das Bewusstsein über den Einfluss von Meerwasser auf die Dauerhaftigkeit von Bindemitteln ist älter als die Erfindung des Portlandzements selbst: schon im 18. Jahrhundert führte SMEATON mehrmonatige Lagerungsversuche an Mörtelkugeln mit Bindemitteln aus gelöschtem Kalk, holländischem Trass und der gemahlene Schlacke aus der Verhüttung von britischem Eisensandstein durch, um ein geeignetes hydraulisches Bindemittel für das Fundament des Leuchtturms von Edystone zu finden [Smeaton 1791, S. 102 - 123]. Etwa ein Jahrhundert später beschrieben MICHAELIS und CANDLOT die Bildung von Calciumsulfataluminaten (“ $2 (Al_2O_3, 3 CaO) + 5 (CaOSO_3) + 80 H_2O$ ”) und “ $(Al_2O_3, 3 CaO) + 3 CaOSO_3 + 30 H_2O$ ” [Michaelis 1897]) in hydraulischen Bindemitteln durch Meerwasser [Candlot 1897]. MICHAELIS verwendete unter anderem eine gesättigte Gipslösung sowie ein künstliches Meerwasser ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ NaCl}$, $12 \text{ g l}^{-1} \text{ MgSO}_4$, $3 \text{ g l}^{-1} \text{ MgCl}_2$ und $1 \text{ g l}^{-1} \text{ CaSO}_4$) als Lagerungslösungen und beobachtete dabei, dass die Zugabe von Trass und anderen Puzzolanen den Widerstand von portlandzementbasierten Bindemitteln gegen den Angriff der Sulfatlösungen erhöht und empfahl daher bereits die Verwendung von aluminiumarmen Zusatzstoffen in Bindemitteln für maritime Bauwerke; eine Empfehlung, die zu dieser Zeit auf erheblichen Widerspruch des Vorstands des “Vereins Deutscher Portland-Cement-Fabrikanten” stieß [VDZ 1897].

Die nach derzeitigem Stand der Forschung am weitesten verbreitete Erklärung zum treibenden Effekt der Ettringit- und Gipsbildung ist die Kristallisationsdrucktheorie [Kunther u. a. 2013b], nach welcher ein sich in einer Pore bildender Kristall Druck gegen die Porenwände ausübt, wobei dieser Kristallisationsdruck p_w [$\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$] umgekehrt proportional zum Porendurchmesser ist (Gl. 3.3) [Scherer 2004].

$$p_w = \frac{\gamma_{CL}}{r_p - \delta} = \frac{R_g T}{V_C} \ln \left(\frac{Q^E}{Q^S} \right) \quad (3.3)$$

γ_{CL} [kg s^{-2}] ist hierbei die Oberflächenenergie der Kristallneubildung, r_p [m] ist der Porenradius, δ [m] bezeichnet den Abstand zwischen Porenwand und Kristall, R_g [$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] die universelle Gaskonstante, T [K] die absolute Temperatur und V_C [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$] das molare Volumen der Kristallneubildung. Des Weiteren bezeichnet bei SCHERER Q^E (Einheit abhängig von den stöchiometrischen Koeffizienten der jeweiligen Phase) das Löslichkeitsprodukt des Kristalls an der Stelle mit der höchsten Krümmung der Kristalloberfläche und Q^S das Löslichkeitsprodukt des Kristalls an der Stelle mit der niedrigsten Krümmung der Kristalloberfläche. Dabei gilt $Q^E \geq Q^S$, d.h. die Löslichkeit des Kristalls ist an stärker gekrümmten Flächen höher als an ebenen, da Teilchen in einer stark gekrümmten Kristalloberfläche statistisch mit weniger anderen Teilchen des Kristalls wechselwirken können als Teilchen in einer ebenen Kristalloberfläche.

Eine höhere Konzentration der Bestandteile eines Kristalls in der umgebenden Porenlösung kann zum Wachstum des Kristalls führen, wobei dieses Wachstum energetisch stärker begünstigt wird, je höher die Ionenkonzentrationen in der Porenlösung sind. Für die Erklärung des Entstehens eines Kristallisationsdrucks ist damit die Formulierung einer Übersättigung der Porenlösung gegenüber dem Kristall in der Pore notwendig. Die Berechnung des Kristallisationsdrucks wird im Rahmen der Kristallisationsdrucktheorie damit über eine thermodynamische Größe durchgeführt. Es ergibt sich die Übersättigung Q/K der Porenlösung als Maß für den Kristallisationsdruck, den ein Kristall gegen die Porenwand ausüben kann. Dieser Zusammenhang wird in der CORRENS-Gleichung beschrieben (Gl. 3.4 [Correns 1949; Scherer 2004]).

$$\sigma = \frac{R_g T}{V_C} \cdot \ln \left(\frac{Q}{K} \right) \quad (3.4)$$

Q bezeichnet hier das Produkt der Stoffmengenkonzentrationen der im Löslichkeitsgleichgewicht des Kristalls beteiligten Ionen in der Porenlösung, wobei jede Konzentration in der Potenz ihres stöchiometrischen Koeffizienten eingeht (vgl. Massenwirkungsgesetz). K bezeichnet das Löslichkeitsprodukt der kristallinen Phase. Die Einheiten von Q und K bestimmen sich aus den stöchiometrischen Koeffizienten der beteiligten Ionen, sind jedoch stets gleich, sodass der Quotient Q/K dimensionslos ist. Der dekadische Logarithmus von Q/K wird als Sättigungsindex (SI) einer Phase i bezeichnet (Gl. 3.5).

$$SI_i = \log \left(\frac{Q_i}{K_i} \right) \quad (3.5)$$

Der Kristallisationsdruck σ , bei welchem ein Kristall im Gleichgewicht mit der Porenlösung der ihn begrenzenden Porenwand im Gleichgewicht steht, ist umgekehrt proportional zum Radius r der Pore und abhängig von der Oberflächenenergie γ_{CL} der kristallinen Phase (Gl. 3.6).

$$\sigma = \frac{2\gamma_{CL}}{r} \quad (3.6)$$

MÜLLAUER ET AL. konnten nachweisen, dass beim externen Sulfatangriff die treibende Schädigung des Gefüges auf die Bildung von Ettringit in Poren mit einem Durchmesser von 10 nm – 50 nm zurückzuführen ist und dabei die Zugfestigkeit des Gefüges von etwa 8 MPa überschritten wird, während für Gips keine signifikante treibende Wirkung beobachtet wird [Müllauer 2013; Müllauer u. a. 2013]. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das Löslichkeitsprodukt K von Ettringit bei Raumtemperatur bedeutend kleiner als das Löslichkeitsprodukt von Gips ist [vgl. Damidot u. a. 1993a; Lebedev u. a. 2017; Warren u. a. 1994] und daher bei gleicher Calcium- und Sulfatkonzentration die Porenlösung hinsichtlich Ettringit stärker übersättigt ist als gegenüber Gips, was wiederum zu höheren Kristallisationsdrücken führen kann (Gl. 3.4). Notwendige Voraussetzung dafür ist jedoch die Verfügbarkeit von gelöstem Aluminat, da es ein notwendiger Bestandteil von Ettringit ist, auch wenn die Konzentration von Ca^{2+} im Vergleich zur Konzentration von $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ mit der vierfachen Potenz in die Berechnung der Übersättigung Q/K eingeht (vgl. Gl. 3.1). Die freie Dehnung wird von den Autoren in drei Phasen eingeteilt: erst eine diffusions-limitierte Bildung von Ettringit in Poren (10 nm – 50 nm), welche noch keine Gefügeschädigung nach sich zieht, dann eine zweite Phase mit schnell zunehmender freien Dehnung durch die Bildung von makroskopischen Rissen und anschließend eine dritte Phase, in welcher die Dehnungsrate wieder abnimmt, da das verfügbare Aluminiumangebot aufgebraucht ist. Für die freie Dehnung von prismenförmigen Probekörpern wurden zuvor zwei Dehnungsphasen, eine erste mit niedrigen Dehnungsraten und eine zweite mit hohen Dehnungsraten, beobachtet [Clifton u. a. 1999]. Der Einfluss der Entwicklung der kritischen Expansionsspannung durch Ettringitbildung in Poren mit einem Durchmesser von 10 nm – 50 nm auf die Volumenzunahme eines Probekörpers wurde später durch Modellrechnungen von IKUMI ET AL. bestätigt [Ikumi u. a. 2014]. MA ET AL. bestimmten mit dem gleichen Hohlzylinder Versuchsaufbau (vgl. Kap. 4.1) Expansionsspannungen von 13,1 MPa bei Lagerung in $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und 8,3 MPa bei Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Zementstein, CEM I 42,5 N, w/b = 0,4, [Ma u. a. 2018]). Die mittels des Hohlzylinderverfahrens gemessenen Expansionsspannungen sind somit niedriger als Kristallisationsdrücke, welche thermodynamisch auf Basis der Übersättigung (Gl. 3.4) für Zementstein aus Portlandzement in hochkonzentrierten Natriumsulfatlösungen abgeschätzt werden können (z.B. 52 MPa [Kunther u. a. 2013b]).

3.1.2. Gipsbildung beim externen Sulfatangriff auf Beton

Neben der Untersuchung des Einflusses der Ettringitbildung war die mögliche treibende Wirkung von Gips beim externen Sulfatangriff ebenfalls Gegenstand zahlreicher Studien, wobei eine treibende Wirkung mit hohen Sulfatkonzentrationen der angreifenden wässrigen Lösung assoziiert wird [Tian u. a. 2000]. Untersuchungen der Mikrostruktur von SCHMIDT ET AL. an Mörtel nach Lagerung in Natriumsulfatlösung $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ zeigten, dass Gips wahrscheinlich in bereits entstandenen Rissen kristallisiert, weshalb die Autoren der

sekundären Gipsbildung keine wesentliche schädigende Wirkung zuschrieben [Schmidt u. a. 2009]. Zu einer Lagerung bei einer Sulfatkonzentration von 30 g l^{-1} stellten BELLMANN ET AL. fest, dass eine Gefügeschädigung durch Gips dann eintreten könnte, wenn lokale Anreicherungen von Portlandit in Gips umgewandelt werden, was sich von der Ettringitbildung darin unterscheidet, dass die Ausgangsstoffe von Ettringit eher gleichmäßig in der Zementsteinmatrix verteilt vorliegen [Bellmann u. a. 2006]. Die Autoren konnten experimentell und mittels thermodynamischer Berechnungen zeigen, dass sich Gips aus Portlandit und Sulfationen bei $\text{pH} = 12,45$ bereits ab einer Sulfatkonzentration von $1,4 \text{ g l}^{-1}$ bilden kann, während bei $\text{pH} = 12,74$ mindestens $9,38 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ erforderlich sind (vgl. Abb. 2). Die Autoren konnten dabei beobachten, dass Gips räumlich eng mit Portlandit assoziiert sein kann (Abb.3). Bezüglich der möglichen Gipsbildung bei Sulfatkonzentrationen von $1,5 \text{ g l}^{-1} - 3,0 \text{ g l}^{-1}$ stellten BELLMANN ET AL. fest, dass die jeweilige Übersättigung oder der Kristallisationsdruck zu gering sind, um eine Schädigung des Gefüges durch Mikrorissbildung zu verursachen, da sie im Gefüge entsprechend gelagerter Flachprismen nach 12 Monaten keine Gipsbildung nachweisen konnten. Es ist bekannt, dass sich Gips bei Lagerung in hochkonzentrierten Sulfatlösungen bevorzugt entlang von Gesteinskorngrenzen im Übergangsbereich zur Bindemittelmatrix (ITZ) ausbildet (Abb. 1) [Bonen u. a. 1993; El-Hachem u. a. 2012; Irassar u. a. 2003].

BELLMANN ET AL. ermittelten mittels thermodynamischer Berechnungen eine untere Grenze der Sulfatkonzentration von $1,4 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, oberhalb welcher die thermodynamisch stabile Bildung von sekundärem Gips aus Portlandit möglich ist [Bellmann u. a. 2006]. Im Rahmen der gleichen Studie konnten jedoch auch nach Lagerung in $3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ neben sekundärem Ettringit kein Gips in Mörtelprismen nachgewiesen werden. Experimentelle Beobachtungen anderer Studien konnten jedoch auch bei niedrigeren Sulfatkonzentrationen sekundären Gips in Mörtel oder Zementstein nachweisen, beispielsweise nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ [Chabrelie 2010], $2,03 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ [Stroh u. a. 2015] und $1,44 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ [Planel u. a. 2006]. Eine numerische Modellierung von MARCHAND ET AL. sagte sogar die Bildung von sekundärem Gips nach Lagerung in $0,96 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ vorher [Marchand u. a. 2002]. Neben der Sulfatkonzentration beeinflussen auch der pH-Wert und andere Ionen in der Porenlösung die Stabilität von Gips. Es ist bekannt, dass ein niedrigerer pH-Wert die Kristallisation von thermodynamisch stabilem Gips begünstigt [Bellmann u. a. 2006]. Der Vergleich von Mörtelproben nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bei unterschiedlichen pH-Werten von 8,0 bis 13,0 ergab, dass bei niedrigeren pH-Werten größere Mengen von Gips wahrscheinlich durch die beschleunigte Lösung von Portlandit gebildet werden können, da dadurch die Konzentration von Ca^{2+} in der Porenlösung stark erhöht wird [Liu u. a. 2015]. Das für die Gipsbildung notwendige Ca^{2+} kann entweder aus C-S-H-Phasen [Chabrelie 2010] oder wie auch bei Zementstein aus herkömmlichem Portlandzement aus Portlandit mobilisiert werden, was zur häufig beschriebenen räumlichen Nähe von Portlandit und sekundärem Gips führt [Bellmann u. a. 2006; Bonen u. a. 1993; Chabrelie 2010].

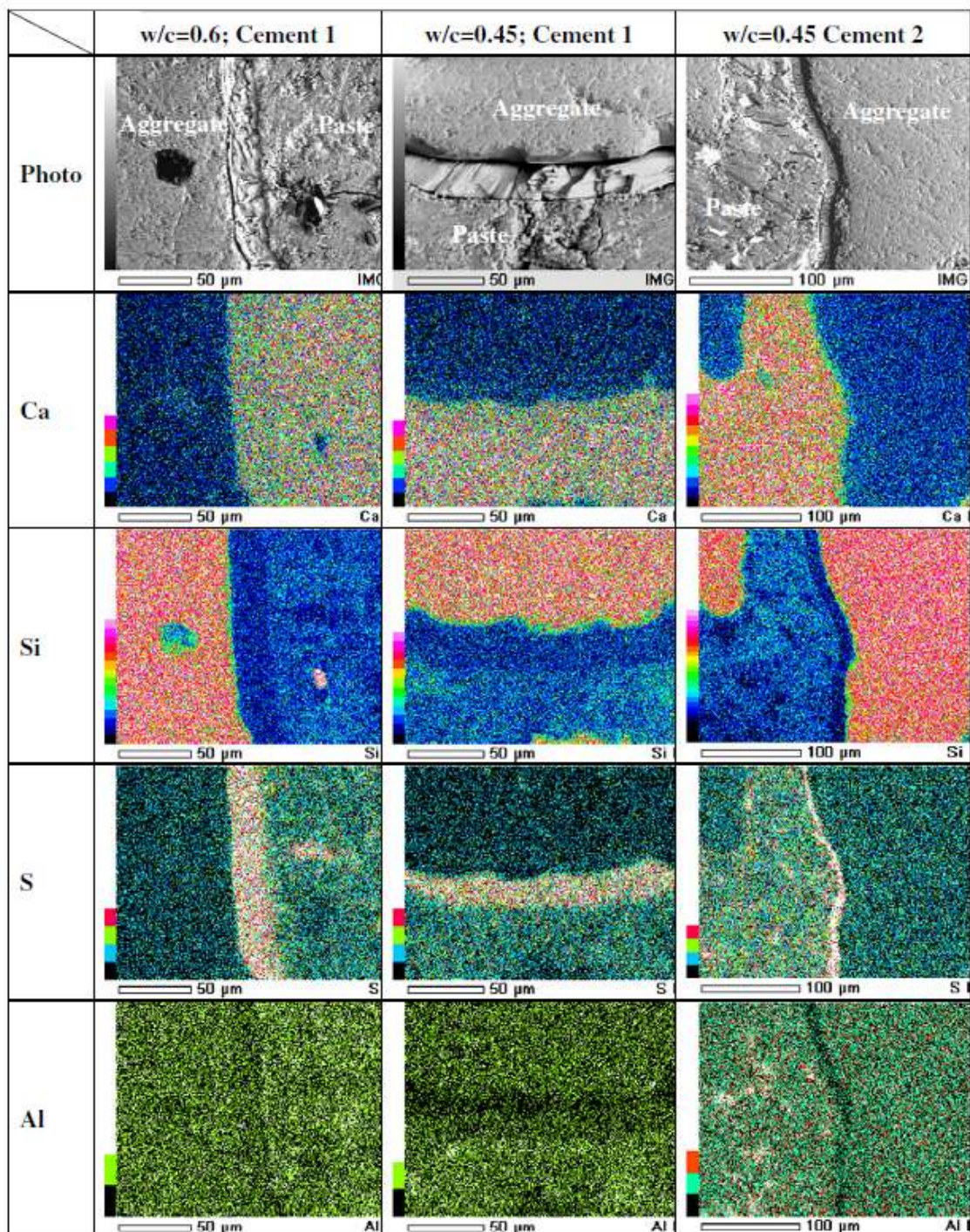


Fig. 12. Energy dispersive spectroscopy (gypsum veins filling the ITZ).

Abbildung 1 EDX-Elementkartierungen im Bereich von Gipsbildungen in der ITZ in einem Mörtel nach Lagerung in einer Natriumsulfatlösung ($3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). “Cement 1”: Portlandzement, “Cement 2”: SR-Portlandzement. Abbildung aus [El-Hachem u. a. 2012].

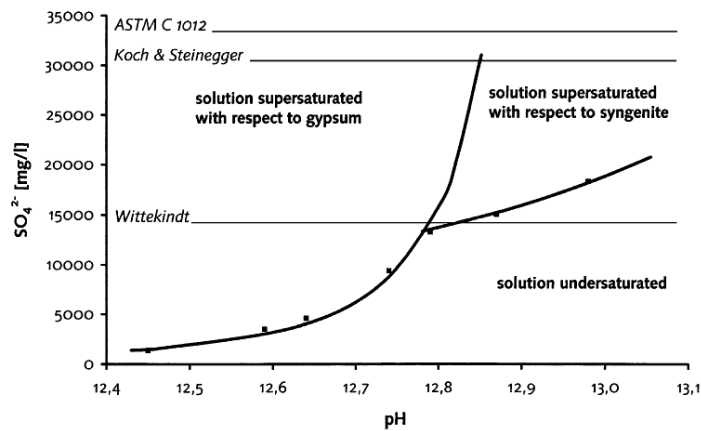


Fig. 1. Sulfate concentration that is required for a reaction of portlandite to gypsum or syngenite, calculations (line) and experimental measurements (dots). Potassium ions were assumed to maintain the charge balance in the solution.

Abbildung 2 Stabilitätsbereiche von Gips und Syngenit in Abhängigkeit von pH-Wert und Sulfatkonzentration im alkalischen Milieu, thermodynamische Berechnung (Linien) und experimenteller Nachweis (■). Abbildung aus [Bellmann u. a. 2006].

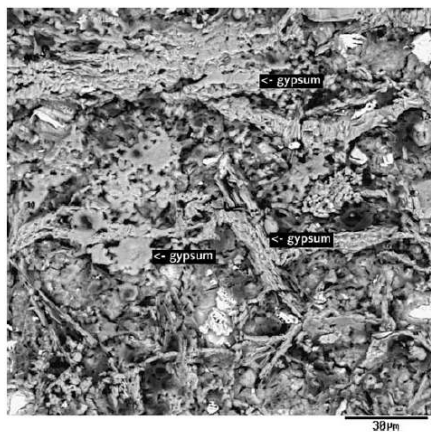


Fig. 2. Gypsum veins in a mortar bar after storage in an aggressive test solution ($\text{Na}_2\text{SO}_4=30,000 \text{ mg/l}$).

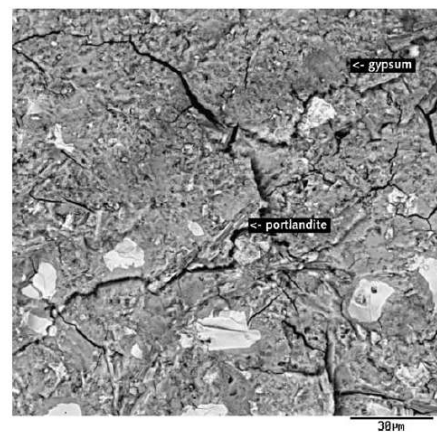


Fig. 3. Microcracks running from a massive deposit of portlandite which has partially been converted to gypsum ($\text{Na}_2\text{SO}_4=30,000 \text{ mg/l}$).

Abbildung 3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Gipsbildungen in Mörtelprismen nach einer Lagerungsdauer von 12 Monaten in Natriumsulfatlösung $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. Im Gefüge kann noch Portlandit nachgewiesen werden, welcher teilweise in Gips umgewandelt wurde. Abbildung aus [Bellmann u. a. 2006].

Ein besonderer Fokus auf den Einfluss der sekundären Gipsbildung auf die Gefügeschädigung wurde bei der Betrachtung von Mörtel aus Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand (SR-Portlandzement, vormals auch als HS-Portlandzement bezeichnet) gelegt, da bei diesen Portlandzementen mit niedrigen C_3A -Gehalten von ≤ 5 M.-% [DIN EN 197-1] die Bildung von sekundärem Ettringit kinetisch gehemmt ist [Gollop u. a. 1995]. Aluminium, welches für die Bildung von sekundärem Ettringit zwingend notwendig ist, liegt bei SR-Portlandzement größtenteils (und bei SR 0 Portlandzement vollständig) in Form der weniger reaktiven Klinkerphase C_4AF vor, wodurch das Aluminium nicht oder nur langsamer für die Ettringitbildung mobilisiert werden kann [Gollop u. a. 1995; Tikalsky u. a. 2002]. In Zementstein aus SR-Portlandzement konnte dadurch nach Lagerung in $33,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ neben einer (verminderten) Bildung von sekundärem Ettringit auch sekundärer Gips beobachtet werden [González u. a. 1997]. Die sekundäre Gipsbildung wurde in Mörtel aus SR-Portlandzement daher als mögliche Schädigungsursache identifiziert, welche zur Ausbildung von Gipsbändern parallel zur Probekörperoberfläche und zur Dehnung von Proben führen kann [Gollop u. a. 1995; Khan u. a. 2019]. Die Beobachtung der Schädigung von Mörteln aus SR-Portlandzement durch die Bildung von sekundärem Gips nach Lagerung in Sulfatlösungen widerspricht jedoch der Praxiserfahrung mit diesen Bindemitteln [Hallauer 2003; Lipus 2018; Rickert 2016].

3.1.3. Einfluss der Probekörpergeometrie und Zonierung

Im Gegensatz zum internen Sulfatangriff erfordert der externe Sulfatangriff zwingend den Transport von Sulfat durch das Gefüge des Zementsteins. YU ET AL. konnten den Eintrag von Schwefel beim externen Sulfatangriff auf Mörtelprismen mit Hilfe von EDX-Kartierungen verfolgen [Yu u. a. 2013]. Dabei stellten sie fest, dass eine höhere Sulfatkonzentration der Lagerungslösung (3 g l^{-1} , 10 g l^{-1} und $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) nach einer Lagerungsdauer von 120 d zwar den Schwefelgehalt im äußersten Millimeter der Proben erhöht, die Eindringtiefe des Sulfats aber während der ersten, langsamen Dehnungsphase unabhängig von der Sulfatkonzentration und nur abhängig von der Lagerungsdauer ist (vgl. Abb. 4, A), was von den Autoren mit einer anfänglichen Pufferung des frei verfügbaren Sulfatgehalts der Porenlösung durch die Aufnahme von zusätzlichem Sulfat in Monophasen erklärt wird (Hierbei muss beachtet werden, dass die EDX-Profilmessungen des Schwefelgehalts nur den Schwefelgehalt im Feststoff abbilden, d.h. für einen infolge des Sulfateintrags alterierten Phasenbestand. Ein etwaiger Anstieg der Sulfatkonzentration in der Porenlösung, welcher nicht zur Ausbildung neuer kristalliner Phasen führte, kann mit der Methode nicht erfasst werden). Außerdem schlussfolgerten sie, dass die Bildung von makroskopischen Rissen zusammen mit einer signifikanten freien Dehnung dann auftritt, wenn die Angriffsfront weit genug voranschreitet, um die Ausdehnungsbehinderung des inneren, ungeschädigten Probenkerns zu überwinden. Für die Proben in der am höchsten konzentrierten Sulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) konnte das Erreichen der zweiten Dehnungsphase beobachtet werden (vgl. Abb. 4, C), was zur gleichmäßigen Erhöhung des Schwefelgehalts im Probeninneren führte (vgl. Abb. 4, B). EL-HACHEM ET AL. formulierten ebenfalls das Vorhandensein eines "kritischen Probenquerschnitts", in welchem Ettringit und Gips

einen Expansionsdruck ausüben müssen, damit der Probekörper auf makroskopischer Ebene eine freie Dehnung aufweisen kann [El-Hachem u. a. 2012]. Die beim externen Sulfatangriff entstehenden Angriffsfronten im Zementstein konnten durch STROH ET AL. mit Hilfe orts aufgelöster Synchrotron-XRD erfasst werden. Sie beobachteten dabei die Ausbildung einer Art Zonierung des angegriffenen Gefüges, da die Abbaufont von Portlandit mit der Stabilitätsbereichsfront von Gips korreliert und zunächst gebildeter Ettringit nahe der Probenoberfläche infolge der nachfolgenden Carbonatisierung wieder abgebaut wird [Stroh u. a. 2015]. Bemerkenswert ist außerdem ihr Befund, dass sich die jeweiligen Angriffsfronten für die untersuchten Sulfatkonzentrationen von $2,03 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $6,76 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $13,52 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ qualitativ gleich ausbilden, d.h. das Gefüge während des Sulfatangriffs bei diesen Konzentrationen offenbar thermodynamisch die gleichen Stabilitätsbereiche durchläuft. [Die im Vergleich zu anderer Literatur ungewöhnlichen Sulfatkonzentrationen der Lagerungslösungen ergeben sich aus der Entscheidung der Autoren, die Lösungszusammensetzungen über die Massenkonzentrationen von Natriumsulfat statt Sulfat zu definieren (d.h. $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $10 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ und $20 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$)]. Die Beobachtung der Ausbildung von räumlich abgrenzbaren Stabilitätsbereichen von Ettringit und Gips gelang auch mikroskopisch in Laborversuchen [El-Hachem u. a. 2012; Santhanam u. a. 2003] (Abb. 5) und auch in der Baupraxis an Betonbohrkernen aus Garagen, welche in Kontakt zu sulfathaltigen Böden standen [Brown u. a. 2000].

Der Transport von Sulfat in das Zementsteingefüge hinein kann durch eine geringere Porosität verlangsamt werden, was allgemein als “physikalischer Sulfatwiderstand” bezeichnet wird. Folglich wirkt sich zum Beispiel ein niedrigerer w/b-Wert generell positiv auf den physikalischen Sulfatwiderstand der Zementsteinmatrix in einem Mörtel oder Beton aus und MONTEIRO und KURTIS berichteten in einer Langzeitstudie über einen “sicheren Bereich” für Betonrezepturen mit einem w/b-Wert $< 0,45$ [Monteiro u. a. 2003]. Dem gegenüber kann der “chemische Sulfatwiderstand” abgegrenzt werden, welcher sich auf die Bildungsreaktion von Ettringit bezieht und folglich größer sein sollte, je weniger Ausgangsstoffe für Ettringit, d.h. Ca^{2+} und $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, durch ein Bindemittel in der Porenlösung zur Verfügung gestellt werden können.

Eine bemerkenswerte Feststellung der bisherigen Forschung zum externen Sulfatangriff auf Beton ist die Beobachtung, dass die Stoffmenge des neu gebildeten Ettringits infolge des Sulfateintrags offensichtlich nicht direkt mit der beobachteten Schädigung und freien Dehnung der untersuchten Probekörper korreliert, was auch ebenso für die Menge des gebildeten Gips gilt und daher die Volumenzunahme des Phasenbestands nicht direkt mit der beobachteten freien Dehnung korreliert werden kann [Kunther u. a. 2013b].

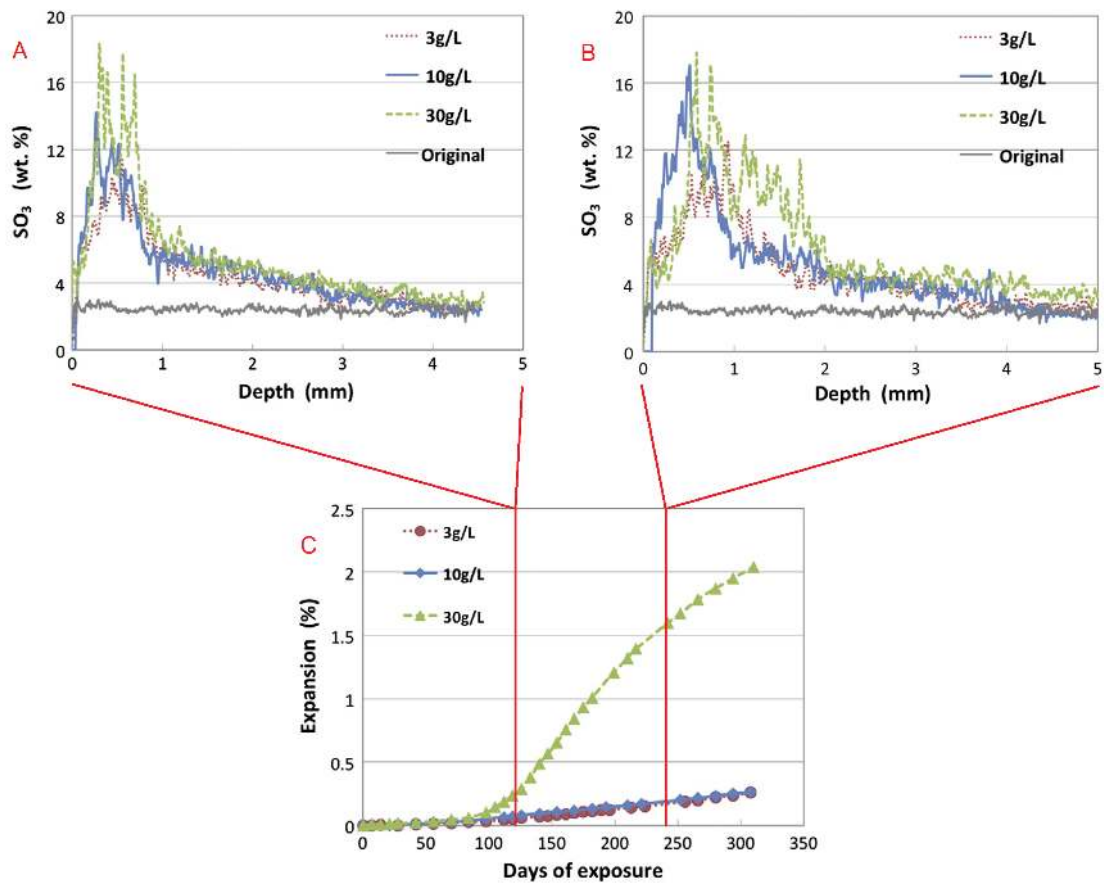


Abbildung 4 Lagerungsversuche an Mörtelprismen (CEM I 52.5, w/b = 0,55) in Natriumsulfatlösungen mit verschiedener Konzentration. A: Sulfatprofile (EDX-Mapping) nach einer Lagerungsdauer von 120 d. B: Sulfatprofile (EDX-Mapping) nach einer Lagerungsdauer von 240 d. C: Freie Dehnung der Mörtelprismen, die Messzeitpunkte der abgebildeten Sulfatprofile sind hervorgehoben. Einzelabbildungen aus [Yu u. a. 2013].

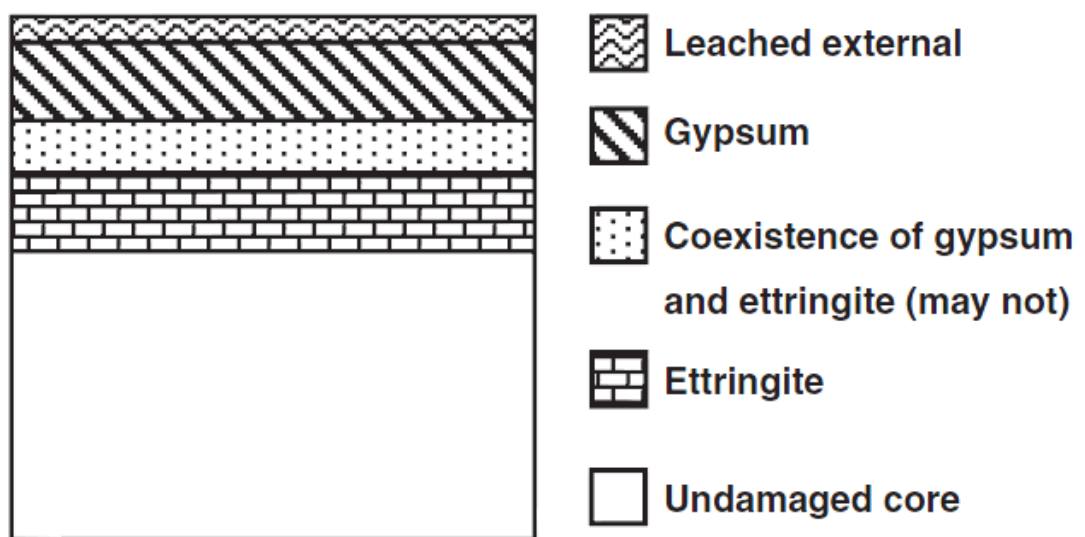


Fig. 14. Simplified scheme of expansive product formation.

Abbildung 5 Schematische Darstellung der resultierenden Zonierung der Zementsteinmatrix eines Mörtelprismas von außen (oben) nach innen (unten) nach externem Sulfatangriff in einer Natriumsulfatlösung ($3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Abbildung aus [El-Hachem u. a. 2012].

3.1.4. Einfluss von Hüttensand und Metakaolin auf den Widerstand gegen den externen Sulfatangriff

Aus ökonomischen und ökologischen Beweggründen wird Hüttensand, d.h. granuliert Hochofenschlacke, als Zusatzstoff für zementbasierte Bindemittel verwendet [Habert u. a. 2010]. Wie oben erwähnt, ist die Verwendung von Hochofenschlacke zur Verbesserung des Widerstands von Bindemitteln gegen Sulfateintrag schon älter als Portlandzement selbst: SMEATON nutzte unter anderem gemahlene Schlacke aus der Verhüttung von britischem Eisensandstein, um ein geeignetes hydraulisches Bindemittel für das Fundament des Leuchtturms von Edystone zu finden [Smeaton 1791, S. 102 - 123]. Durch seine Verwendung sinkt der erforderliche Portlandzementklinkeranteil, was die CO₂-Bilanz des Bauwerks verbessern kann. Gleichzeitig wird ein Nebenprodukt der Stahlherstellung einer wirtschaftlichen Verwendung zugeführt. Da Aluminationen ein notwendiger Bestandteil für die Bildung von Ettringit sind, waren aluminiumhaltige Zusatzstoffe wie Hüttensand in der Vergangenheit Gegenstand von Studien zum Einfluss dieser Zusatzstoffe auf den Sulfatwiderstand von Bindemitteln [Juenger u. a. 2015; Locher 1966]. Aufgrund ihrer Fähigkeit, im Vergleich zu reinem Portlandzement dichtere Gefüge zu bilden, wurde beobachtet, dass aluminiumhaltige Zusatzstoffe den physikalischen Sulfatwiderstand des Bindemittels erhöhen können. Aufgrund ihres Aluminiumgehalts wird allerdings die Frage gestellt, ob sie ab einer gewissen Konzentration den chemischen Sulfatwiderstand des Bindemittels herabsetzen können, d.h. welche Rolle sie im Zusammenspiel aus physikalischem und chemischem Sulfatwiderstand einnehmen [Khatri u. a. 1997]. LOCHER stellte bei Lagerungsversuchen in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) an Zementsteinprismen fest, dass Hochofenzemente mit einem Hüttensandanteil von mindestens 65 M.-% generell einen erhöhten Sulfatwiderstand aufweisen und dies unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung ist, während sich bei geringeren Hüttensandanteilen ein höherer Aluminiumgehalt des Portlandzementklinkers negativ auf den Sulfatwiderstand auswirkt [Locher 1966]. Er beobachtete außerdem, dass eine höhere Mahlfeinheit der Hüttensandkomponente den Sulfatwiderstand des Bindemittels erhöht, wenn der Hüttensandanteil mindestens 65 M.-% beträgt, aber mit höherer Mahlfeinheit sinkt, wenn der Hüttensandanteil unter 65 M.-% liegt. Dies kann als Indiz dafür interpretiert werden, dass eine höhere Mahlfeinheit des Hüttensandanteils den chemischen Sulfatwiderstand senkt, da die Aluminatquelle mit größerer Oberfläche feinverteilt vorliegt, den physikalischen Sulfatwiderstand hingegen erhöht, da eine geringere Porosität im Zementstein erreicht wird. Bei geringeren Hüttensandgehalten würde demnach bei höherer Mahlfeinheit der verringerte chemische Sulfatwiderstand zum Tragen kommen, bei höheren Hüttensandgehalten hingegen der höhere physikalische Sulfatwiderstand. OGAWA ET AL. stellten fest, dass der chemische Sulfatwiderstand von Hochofenzementen durch geringe Zugaben von Kalksteinmehl verbessert werden kann, da so Aluminium aus dem Hüttensand in Monocarbonat und primärem Ettringit gebunden werden kann [Ogawa u. a. 2012]. WHITTAKER ET AL. beobachteten, dass das Aluminium in Hochofenzementen mit hohen Hüttensandgehalten in C-A-S-H-Phasen und Hydrotalkit gebunden wird und in dieser Form nicht für die Ettringitbildung zur Verfügung steht [Whittaker u. a. 2016], was einen möglichen negativen Einfluss des Aluminiumgehalts des

Hüttensandes auf den chemischen Sulfatwiderstand des Hochofenzements abschwächen würde.

Die Verlangsamung des externen Sulfatangriffs in hüttensandhaltigen Bindemitteln kann auch mittels orts aufgelöster Analytik nachvollzogen werden [Stroh u. a. 2015]. YU ET AL. beobachteten, dass beim externen Sulfatangriff auf hüttensandhaltige Zemente aufgrund des verlangsamten Sulfattransports im Vergleich zu Portlandzement in der Anfangsphase des Angriffs vor allem Abplatzungen der Oberfläche für die Schädigung von Mörtelprobenkörpern verantwortlich sind, da dadurch die Lagerungslösung in tiefere Probtiefen vordringen kann. Daraus schlussfolgerten sie, dass die freie Dehnung nicht notwendigerweise ein zielführendes Testkriterium für hüttensandhaltige Bindemittel sein könnte [Yu u. a. 2015a]. Gleichzeitig stellten die Autoren fest, dass die von außen eindringenden Sulfationen offenbar bereits in der äußersten Schicht des Probenkörpers durch Reaktion mit aluminathaltigen Phasen fixiert werden, d.h. ein puffernder Effekt hinsichtlich der Sulfatkonzentration einsetzt. Diese Beobachtung ist sehr bemerkenswert, denn dieser Mechanismus würde letztendlich bedeuten, dass ein erhöhtes Angebot von freiem Aluminat nicht notwendigerweise den chemischen Sulfatwiderstand des Bindemittels senken würde, wenn durch eine umfassende Immobilisierung des Sulfats in einer - dann geschädigten - Außenschicht die Schädigung des Probenkerns verzögert werden würde. STEINDL ET AL. stellten bei der Untersuchung von Spritzbetonrezepturen jedoch fest, dass der Sulfatwiderstand der Bindemittelmatrix durch die Zugabe von 7 bis 10 M.-% Metakaolin (calciniertes Kaolinit, ein weiterer, heute für Sonderbetone verwendeter aluminiumhaltiger Zusatzstoff) signifikant reduziert wurde, was die Autoren einerseits auf die schnelle Hydratation von Spritzbeton zurückführten, welche bei Vorhandensein von Metakaolin zur Bildung von späteren Aluminiumquellen wie Strätlingit und zusätzlichen C-A-S-H-Phasen und AFm-Phasen führte. Des Weiteren gingen die Autoren davon aus, dass im Fall von Spritzbeton die gefügeverdichtende Wirkung von Metakaolin aufgrund der während des Sprühens wirkenden Kräfte nicht zur Geltung kommen kann [Steindl u. a. 2020].

AL-AKHRAS beschrieb eine positive Korrelation zwischen Metakaolingehalt (5, 10 und 15 M.-%) und Sulfatwiderstand (in Natriumsulfatlösung, $33,8 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) des Bindemittels [Al-Akhras 2006]. Er erklärte dies einerseits durch eine Verringerung des Calciumangebots durch die puzzolanische Reaktion des Metakaolins sowie durch die Gefügeverfestigung aufgrund neu gebildeter C-S-H-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion, welche gleichzeitig auch den physikalischen Sulfatwiderstand erhöhen würden. Ein erhöhter allgemeiner Widerstand gegen chemische Angriffe aufgrund einer Gefügeverdichtung durch Metakaolin wurde auch für Zementsteinproben mit sehr hohen Metakaolingehalten bis 60 M.-% beobachtet [Bu u. a. 2016].

Der Erhöhung des chemischen Sulfatwiderstands durch Verringerung des Portlanditangebots muss generell eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Die Betrachtung der Bildungsreaktion von Ettringit (Gl. 3.1) zeigt, dass eine Aktivitätsänderung der

Calciumionen die Gleichgewichtslage der Ettringitbildung im Vergleich zu einer Aktivitätsänderung der Aluminationen um den Faktor 10^4 empfindlicher beeinflussen kann. Dies korreliert beispielsweise mit Versuchsergebnissen von AL-AMOUDI, welcher keinen signifikanten Zusammenhang zwischen dem C_3A -Gehalt von Normzementen in einem Bereich von 3,5 M.-% - 8,5 M.-% C_3A beobachten konnte und daher schlussfolgerte, dass in diesem Mengenbereich der C_3A -Gehalt nicht der limitierende Faktor für die Ettringitbildung ist [Al-Amoudi 1995]. Die Reduktion des Portlanditangebots durch die puzzolanische Reaktion wird daher - zusammen mit einer gefügeverdichtenden Wirkung - auch als Ursache für die enorme Erhöhung des Sulfatwiderstands eines Bindemittels durch vergleichsweise geringe Anteile an Microsilica angenommen (z.B. eine signifikante Reduktion der freien Dehnung von Mörteln durch nur 2 M.-% Microsilica, [Atahan u. a. 2011]).

3.2. Verfahren zur Prüfung des Widerstandes gegen externen Sulfatangriff

Für die Beurteilung des Widerstands eines Bindemittels gegen den externen Sulfatangriff werden momentan in der Regel Messungen der Dehnung von prismatischen Probekörpern durchgeführt, bei denen jeweils Probekörper in einer angreifenden Sulfatlösung gelagert werden. Obwohl in einigen Staaten genormte Prüfverfahren formuliert wurden, existiert in Deutschland kein allgemein anerkanntes Prüfverfahren des Widerstandes von zementbasierten Bindemitteln gegen den externen Sulfatangriff (DIN-Fachbericht CEN/TR 15697, [Breitenbücher u. a. 2006]). Zu den heute bekanntesten Prüfverfahren zählen das vor allem in Deutschland verbreitete "SVA-Verfahren" (eine Weiterentwicklung des Flachprismenverfahrens nach Wittekindt, [Breitenbücher u. a. 2006; Wittekindt 1960]) sowie das aus den Vereinigten Staaten stammende Prüfverfahren nach ASTM C1012. Die grundlegendste Gemeinsamkeit der genannten verbreiteten Testverfahren liegt darin, dass als wichtigstes Prüfkriterium die freie Dehnung des Prüfkörpers nach einer definierten Lagerungsdauer in einer Sulfatlösung herangezogen wird. Welche Mechanismen in dieser vorab definierten Zeitspanne zur Dehnung führen, ist dabei unerheblich für die Beurteilung. Weitere mögliche Prüfkriterien anderer Versuchskonzepte können die Änderung des E-Moduls oder der Masse sowie Festigkeitsänderungen von Probekörpern sein [Breitenbücher u. a. 2006].

Gängige, auf der Längenänderung von Probekörpern beruhende Prüfverfahren nutzen Natriumsulfatlösungen als Lagerungslösung. Die Verwendung von Natriumsulfat als Ausgangsstoff für die Herstellung von Prüflösungen gewährleistet, dass die Auslaugung von Alkalien, welche die Konzentration von Hydroxidionen stabilisieren und damit die Entstehung von sekundären Ettringit begünstigen (vgl. Gl. 3.1, aus der Zementsteinmatrix vermindert wird, wodurch Ca^{2+} aus C-S-H-Phasen zur Bildung von Ettringit mobilisiert werden kann [Gollop u. a. 1992]). Die Konzentration der Hydroxidionen ist eine bestimmende Größe der Übersättigung der Porenlösung gegenüber Ettringit und damit auch eine bestimmende Größe für die Entstehung von Kristallisationsdrücken durch Ettringit in Poren [Min u. a. 1994].

Eine zusammenfassende Beurteilung der aktuell weltweit verbreiteten Testverfahren zum externen Sulfatwiderstand findet sich in [Tittelboom u. a. 2009]. VAN TITTELBOOM und DE BELIE stellen dar, dass die meisten aktuell anerkannten Prüfverfahren die freie Dehnung als maßgebendes Leistungskriterium verwenden, während andere Kriterien wie die Druckfestigkeit oder elektrochemische Parameter seltener betrachtet werden. Es wird dargelegt, dass der fundamentale Konflikt zwischen dem Bedarf nach beschleunigenden Testbedingungen und der gleichzeitigen Notwendigkeit realistischer Schädigungsmechanismen bisher verhindert hat, dass ein Testverfahren als gleichzeitig realitätsnah und schnell empfohlen werden kann. Ferner stellen VAN TITTELBOOM und DE BELIE auch fest, dass es aufgrund unterschiedlicher klimatischer Bedingungen möglicherweise gar nicht sinnvoll sein könnte, ein einzelnes weltweit anerkanntes Prüfverfahren zu verwenden.

Da es in aktuell gängigen Testverfahren zum Widerstand gegen den externen Sulfatangriff unerheblich ist, durch welchen Mechanismus die beobachteten freien Dehnungen verursacht werden, haben sich einige Studien mit der Suche nach alternativen Testkriterien befasst. MASSAAD ET AL. erfassten neben der freien Dehnung von Mörtelzylindern ($w/b = 0,6$) in einer Natriumsulfatlösung ($3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) auch die Massenänderung sowie die scheinbare Dichte mittels hydrostatischer Wägung [Massaad u. a. 2016]. Auf Grundlage ihrer Ergebnisse schlugen sie die "gemittelte Dichte" der Probekörper als Performancekriterium vor, da damit erfasst werden kann, zu welcher Volumenzunahme eine bestimmte Massenzunahme geführt hat. In einer weiteren Studie sprachen sich MASSAAD ET AL. nachdrücklich für die Verwendung von zylindrischen Probengeometrien bei Performancetests aus, da diese die Gefügeschädigung durch den externen Sulfatangriff, d.h. die Bildung von makroskopischen Rissen in der Zementsteinmatrix, am zuverlässigsten anzeigten [Massaad u. a. 2017]. Es ist hierbei anzumerken, dass kleinere Probengeometrien aufgrund ihrer kürzeren Diffusionswege generell schneller eine freie Dehnung unter Sulfateintrag zeigen können als Probekörper mit größeren Abmessungen [Ferraris u. a. 1997], was auch die Begründung für die Verwendung von Flachprismen anstelle von Prismen mit quadratischem Querschnitt im SVA-Verfahren ist. Als ein weiteres bereits erprobtes Testkriterium zur Beurteilung der Gefügeschädigung durch Ettringit ist die Messung der Ultraschalllaufzeit zu nennen, welche Rückschlüsse auf die Bildung von Mikrorissen in der Probe zulässt [Chu u. a. 2013].

Einer der häufigsten in der Literatur erwähnten Kritikpunkte an einigen derzeit verbreiteten Testverfahren zum Widerstand gegen den externen Sulfatangriff ist die Beschleunigung der Expansion durch Lagerungslösungen mit hoher Sulfatkonzentration, welche deutlich höher sind als übliche in der Baupraxis gemessene Sulfatkonzentrationen [Breitenbücher u. a. 2006; Tittelboom u. a. 2009]. BELLMANN ET AL. wiesen darauf hin, dass die in beschleunigten Laborversuchen verwendeten Lagerungslösungen die Bildung von treibendem Gips fördern, während eine derartige Gipsbildung in realen Bauwerken nur selten zu beobachten sei [Bellmann u. a. 2006]. Zur Vermeidung einer unrealistisch starken Gipsbildung wurde daher für das Flachprismenverfahren ("SVA-Verfahren") eine Modifikation vorgeschlagen, nach welcher die Sulfatkonzentration der Lagerungslösung mit $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ nur noch etwa ein Zehntel der bisherigen Prüfkonzentration von $29,8 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ entspricht, der Prüfzeitraum jedoch von 91 d auf 728 d steigt [Rickert 2016]. Das vormalige Flachprismenverfahren, welches eine hochkonzentrierte Natriumsulfatlösung $29,8 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ verwendet, ist jedoch bereits in den Regelwerken DIN 19573 (Mörtel für Entwässerungssysteme) sowie EAD 150009-00-0301 (Beurteilung von Hochofenzementen CEM III/A) enthalten, wodurch es im Anwendungsbereich dieser Regelwerke weiter vorgesehen ist. Eine Eichung des Flachprismenverfahrens mittels Auslagerungsversuchen unter Praxisbedingungen fehlt bislang [Breitenbücher u. a. 2006].

Neben der Diskussion über sinnvolle Sulfatkonzentrationen wird der Entwurf von Prüfverfahren zum Sulfatwiderstand außerdem durch die Frage nach dem Einfluss der je-

weiligen Gegenionen erschwert. Da die Herstellung einer sulfathaltigen Prüflösung auch notwendigerweise immer den Eintrag eines Gegenions bedingt, war der Einfluss verschiedener Kationen auf das Schadensbild des externen Sulfatangriffs Gegenstand mehrerer Studien. Die beiden wohl am häufigsten betrachteten Gegenionen beim Sulfatangriff sind Na^+ und Mg^{2+} , welche bereits eine lange Tradition in Sulfatwiderstandsversuchen haben [Miller u. a. 1933]. GOLLOP und TAYLOR beschrieben eine deutlich beschleunigte Bildung von Oberflächenabplatzungen an Portlandzementsteinwürfeln bei Lagerung in einer Magnesiumsulfatlösung im Vergleich zur Lagerung in Natriumsulfatlösung (jeweils $24 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bei 20°C), wobei die Bildung eines kryptokristallinen Magnesiumsilicats (möglicherweise einem Serpentinmineral ähnlich) unterhalb der Abplatzungen und die Bildung von Brucit auf den Würfelflächen ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) beobachtet wurden [Gollop u. a. 1992].

Die Gegenüberstellung der aktuellen Testverfahren (vgl. Tab. 1) zum externen Sulfatwiderstand zeigt, dass es sich bei den heute gängigen Verfahren vor allem um Bindemitteltests handelt. Sie können nur Rückschlüsse auf den chemischen und physikalischen Sulfatwiderstand des Bindemittels liefern und sind daher von Performanceprüfungen zu unterscheiden, bei denen der Sulfatwiderstand einer Betonrezeptur bestimmt wird. Ein Verfahren zur Prüfung von Feinbeton nach MULENGA ET AL. basiert auf der Prüfung der Zugfestigkeit als Testkriterium [Mulenga u. a. 1999]. Aktuell werden mögliche Ansätze für Beton-Performanceprüfungen zum Sulfatwiderstand untersucht, so untersuchten etwa HAUFE und VOLLPRACHT die Bestimmung der Zugfestigkeit von Betonbriketts als möglichen Betonperformancetest [Haufe u. a. 2019].

Die aktuell gängigen Testverfahren zum externen Sulfatwiderstand verwenden in aller Regel Probekörper aus Mörtel - obwohl es sich um reine Bindemitteltests und nicht um Rezepturbewertungen handelt. Dieser Umstand bedarf einer gesonderten Betrachtung, da die Verwendung einer Gesteinskörnung durch die Ausbildung von Grenzflächen zwischen Gesteinskorn und Zementsteinmatrix (ITZ) zu einer veränderten Durchlässigkeit des Gefüges für eindringende Sulfationen führen kann. Im Fall von steinkohleflugaschehaltigen Bindemitteln beobachteten BONAKDAR und MOBASHER, dass bei Durchführung des ASTM C 1012-Tests Mörtel deutlich höhere Dehnungsraten aufweisen als die analogen Proben aus Zementstein. Die Autoren führen dies auf einen gesteigerten Transport von eindringendem Sulfat entlang der ITZ und Kapillarporosität zurück [Bonakdar u. a. 2010].

Portlandzemente, deren C_3A -Gehalt nicht größer als 3 M.-% ist (CEM I-SR 3), und Portlandzemente ohne C_3A (CEM I-SR 0) dürfen nach DIN EN 206 als Bindemittel für Beton eingesetzt werden, welcher den Expositionsklassen XA2 und XA3 unterliegt. In dieser Arbeit werden diese Portlandzemente vereinfacht als "SR-Portlandzemente" bezeichnet und sind dabei von bestimmten Hochofenzementen und Puzzolanzementen zu unterscheiden, mit denen sie nach DIN EN 197-1 zu den "SR-Zementen" gehören. In

Deutschland ist im Rahmen von Zulassungsprüfungen von Bindemitteln für XA2- und XA3-Anwendungen beim SVA-Flachprimentest auch jeweils ein SR-Portlandzement als Referenzzement zu testen, welcher die Grenzwerte für die freie Dehnung als Referenzmaterial zwar nicht überschreiten sollte, dies in der Prüfpraxis aber trotzdem regelmäßig der Fall ist und zur Kritik an den Testbedingungen des SVA-Verfahrens führte [Lipus 2018; Rickert 2016]. In einer Studie verglich LIPUS das Dehnungsverhalten von zehn SR-Portlandzementen und beobachtete bei sechs dieser SR-Portlandzemente ein Überschreiten des Grenzwertes der freien Dehnung von $0,80 \text{ mm m}^{-1}$ nach einer Lagerungsdauer von 182 d in einer Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), was auf die Bildung von Gipsbändern zurückgeführt wurde [Lipus 2018]. Er formulierte daher ein reformiertes Testverfahren, welches eine Lagerungslösung mit $3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ sowie Ca^{2+} , Mg^{2+} und Na^+ als Kationen verwendet und anstelle der Flachprismen eine zylindrische Probengeometrie nutzt.

BROWN und BADGER untersuchten die Schädigung durch den externen Sulfateintrag an einer Reihe von Betonbohrkernen aus Garagen und schlussfolgerten aus ihren Dünnschliffanalysen, dass Bindemittel mit erhöhtem physikalischen Sulfatwiderstand aufgrund verringerter Porosität wirksamer eine Gefügeschädigung durch Ettringitbildung verhindern als die Verwendung von C_3A -armen Portlandzementen, welche daher in den beschriebenen Fällen als alleinige Vorbeugungsmaßnahme nicht wirksam sind [Brown u. a. 2000]. EL-HACHEM ET AL. beschrieben eine hohe freie Dehnung von Probekörper auf Basis von C_3A -armem Portlandzement, welche jedoch nicht mit der Bildung von makroskopischen Rissen einhergeht und auf Gipsbildungen in der ITZ zwischen Gesteinskörnung und Zementstein zurückzuführen ist (vgl. Abb. 1) [El-Hachem u. a. 2012].

Tabelle 1 Gegenüberstellung ausgewählter Parameter von verbreiteten Testverfahren zum Widerstand von zementbasierten Bindemitteln gegen den externen Sulfatangriff, vgl. auch DIN-Fachbericht CEN/TR 15697 und [Breitenbücher u. a. 2006]

Prüfverfahren	Geometrie	Prüfkriterium	Lagerungsdauer	w/b-Wert	Sulfatkonzentration [g l ⁻¹]
Wittekindt-Verfahren ([Wittekindt 1960])	Mörtelfachprismen (10 mm × 40 mm × 160 mm)	Längenänderung	56 d	0,6	14,4
SVA-Verfahren (modifiziert, [Rickert 2016])	Mörtelfachprismen (10 mm × 40 mm × 160 mm)	Längenänderung	728 d	0,5	3,0
DIN 19573 (entspricht vormaligem SVA-Verfahren)	Mörtelfachprismen (10 mm × 40 mm × 160 mm)	Längenänderung	91 d	0,5	29,8
EAD 150009-00-0301 (S _{FPM})	Mörtelfachprismen (10 mm × 40 mm × 160 mm)	Längenänderung	180 d	0,5	29,8
ASTM C1012	Mörtelfachprismen (25,4 mm × 25,4 mm × 254 mm)	Längenänderung	180 d oder 365 d	0,485	33,8

3.3. Thermodynamische Modellierung des externen Sulfatangriffs

Die thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand erfolgt üblicherweise über die Minimierung der freien GIBBS-Energie [Damidot u. a. 2011] eines npT -Ensembles. “n” steht hierbei für die Stoffmengen aller im System beteiligten chemischen Elemente, “p” für den Druck und “T” für die Temperatur. LOTHENBACH ET AL. konnten mit thermodynamischen Modellierungen des externen Sulfatangriffs zeigen, dass nicht allein der Volumenzuwachs, sondern vor allem der Kristallisationsdruck in Poren infolge der Ettringitbildung zur Schädigung von Probekörpern führen muss [Lothenbach u. a. 2010]. KUNTHER ET AL. berechneten mit Hilfe der thermodynamischen Modellierung den Volumenzuwachs durch die Bildung von Ettringit, Gips, Syngenit, Brucit und Hydrotalkit infolge des Angriffs verschieden zusammengesetzter Sulfatlösungen und zeigten so, dass der Volumenzuwachs bei Lagerung in einer Natriumsulfatlösung vor allem auf Ettringit zurückzuführen ist (Abb. 6), während bei Lagerung in einer Kaliumsulfatlösung Syngenit und bei Lagerung in einer Magnesiumsulfatlösung die Bildung von Gips und untergeordnet auch Brucit für die Volumensteigerung verantwortlich ist [Kunther u. a. 2013b]. Die Autoren konnten in einer weiteren Studie nachweisen, dass die Anwesenheit von Hydrogencarbonationen in der angreifenden Sulfatlösung die Dehnung von Probekörpern verringert und konnten durch thermodynamische Berechnungen zeigen, dass dieser Effekt auf die verstärkte Bildung von Calcit statt Ettringit und Gips zurückzuführen ist [Kunther u. a. 2018, 2013a]. Eine weitere Arbeit erklärte die verringerte Dehnung von Bindemitteln mit niedrigen Ca:Si-Verhältnissen über die verringerte Übersättigung der Porenlösung in Bezug auf Ettringit, was in der entsprechenden thermodynamischen Modellierung bestätigt wurde [Kunther u. a. 2015].

Es muss an dieser Stelle mit Nachdruck darauf hingewiesen werden, dass es sich bei thermodynamischen Berechnungen des Gleichgewichtszustandes ohne explizites Transportmodell um eine weg- und zeitunabhängige Betrachtung handelt [Lothenbach u. a. 2010]. Dieses Merkmal ist für die Interpretation der Modellierungsergebnisse wesentlich, denn einerseits drückt die Unabhängigkeit von der Zeit aus, dass der berechnete Gleichgewichtszustand in einem realen System in endlicher Zeit möglicherweise nicht erreicht wird, während die Unabhängigkeit vom Weg andererseits keine Aussage über die Reaktionsmechanismen erlaubt, welche zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes ablaufen müssen. In realen Systemen sind daher viele chemische Reaktionen thermodynamisch begünstigt, welche aufgrund kinetischer Hemmnisse in praktischen Zeiträumen nur sehr langsam oder nahezu gar nicht ablaufen (das in der physikalischen Chemie bekannteste Beispiel hierfür dürfte die - thermodynamisch begünstigte - Umwandlung von Diamant zu Graphit bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck sein, welche aufgrund der kovalenten Bindungsstruktur des Diamanten kinetisch gehemmt wird (z.B. [Nagasako 1928])). Vereinfacht ausgedrückt sollte man Ergebnisse thermodynamischer Modellierungen von Gleichgewichtszuständen als Informationen darüber betrachten, welche Bildungsreaktionen langfristig ablaufen könnten, aber nicht als Information darüber ob sie dies tatsächlich im realen System

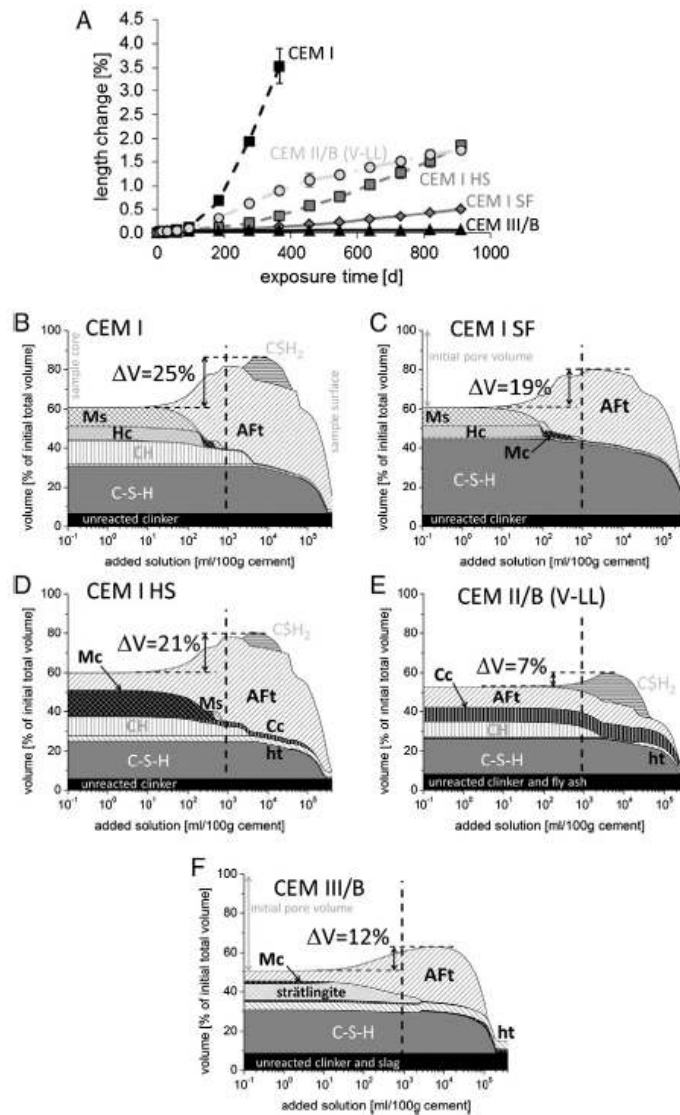


Fig. 4. A) Observed length changes of different mortar bars exposed to sodium sulfate solution and the corresponding thermodynamic modeling for B) the CEM I, C) CEM I + 12% SF, D) CEM I HS, E) CEM II/B and F) the CEM III/B binder exposed to sodium sulfate solution; AFt = ettringite, CSH₂ = gypsum, Ms = monosulfate, Hc = hemicarbonate, Mc = monocarbonate, Cc = calcite, CH = portlandite, ht = hydrotalcite; ΔV = predicted maximal volume increase.

Abbildung 6 Thermodynamische Vorhersage der Stabilitätsbereiche des Phasenbestands von Mörteln auf Basis verschiedener Bindemittel nach Reaktion mit einer zunehmenden Menge Natriumsulfatlösung ($33,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). AFt: Ettringit, CSH₂: Gips, Ms: Monosulfat, Hc: Hemicarbonat, Mc: Monocarbonat, Cc: Calcit, CH: Portlandit, ht: Hydrotalcit. Abbildung aus [Kunther u. a. 2013b].

tun oder über welche Zwischenzustände sich das System dem Gleichgewichtszustand annähert.

3.4. Numerische Modellierung des externen Sulfatangriffs

Numerische Modelle des externen Sulfatangriffs wurden zunächst entwickelt, um den Fortschritt der Schädigung auf Bauwerksmaßstab für verschiedene Umwelteinflüsse zu extrapolieren (z.B. [Sarkar u. a. 2012; Schmidt-Döhl 1996; Sun u. a. 2013]), d.h. ein häufiger Schwerpunkt liegt nachvollziehbar auf der Modellierung der Schädigung in Betonbauteilen. Neuere numerische Studien befassen sich jedoch auch mit möglichen Konsequenzen für Laborversuche mit typischerweise kleineren Probekörpergeometrien. Beispielsweise bestätigte eine Studie von SOIVE ET AL. quantitativ die Beschleunigung des externen Sulfatangriffs durch die regelmäßige Erneuerung der Lagerungslösung [Soive u. a. 2016].

Finite-Elemente-Ansätze wurden im Fachgebiet der Dauerhaftigkeit von Beton bereits in vielfältiger Art und Weise eingesetzt, um Transport- und Schädigungsprozesse zu modellieren. So entwickelten beispielsweise VAN BELLEGHEM ET AL. ein Finite-Elemente-Modell zur Vorhersage des Wassereindringverhaltens in vorgeschädigtem und nicht vorgeschädigtem Beton durch kapillares Saugen und konnten dafür Randbedingungen formulieren, mit denen die Reproduktion experimenteller Befunde in bemerkenswert hoher Genauigkeit gelang [Van Belleghem u. a. 2016]. YU ET AL. formulierten ein FE-Modell, welches Profile der Calcium- und Schwefelkonzentration über die Probentiefe für den externen Sulfatangriff vorhersagen kann und dabei u.a. saugende Effekte von sich infolge der Ettringitbildung ausbreitenden Mikrorissen berücksichtigen kann [Yu u. a. 2015b]. CUI und ALIPOUR nutzten ein FE-Modell, um die Rissbildung in Betonüberdeckungen in Stahlbeton in korrosiven Medien zu modellieren und so Vorhersagen zur Lebensdauer der Betonüberdeckung zu ermöglichen [Cui u. a. 2018].

Wenn Sulfationen aus einer wässrigen Lösung von außen in Beton eindringen und dort zu einer expansiven Ettringitbildung führen, liegen dem Gesamtprozess zwei fundamentale Prozesse zu Grunde: 1) der Transport von Sulfat in das Probeninnere und 2) die eigentliche Treibreaktion, d.h. die Ettringitbildung selbst. Folgerichtig betrachten aktuelle Arbeiten zur numerischen Modellierung des externen Sulfatangriffs beide Prozesse als Teil des gesamtheitlichen Modells. Ein umfangreicher kombinierter chemo-mechanischer Modellierungsansatz wurde von CEFIS und COMI formuliert [Cefis u. a. 2014, 2017]. Als Grundlage dient hierbei zunächst ein orts aufgelöstes Makromodell des externen Sulfatangriffs (Abb. 7). Das zeitliche Voranschreiten der Sulfatangriffs wird dabei mittels Diffusionsparameter beschrieben, welche für das jeweilige Bindemittel experimentell bestimmt wurden, d.h. die Porosität und die Sulfatkonzentration der umgebenden wässrigen Lösung sind indirekt in diesen Parametern berücksichtigt. Für die Reaktivität des Bindemittels wird die Gesamtheit der Calciumaluminatphasen herangezogen, wobei die Phasen stöchiometrisch gewichtet werden. Die angenommene Übersättigung der Porenlösung in Bezug auf Ettringit sowie die reagierte Stoffmenge an Calciumaluminatphasen dient dann als Parametrisierung für einen Finite-Elemente-Ansatz zur Berechnung der Expansionsspannung im Betongefüge.

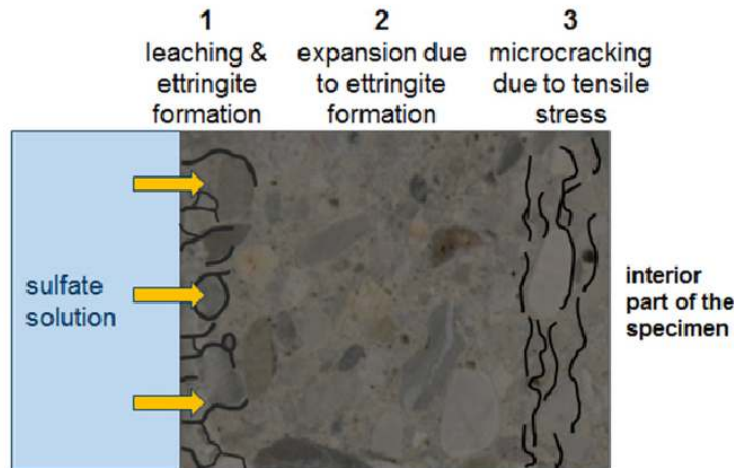


Fig. 1. Schematic view of the degradation and formation of three zones in a specimen affected by ESA.

Abbildung 7 Makromodell des externen Sulfatangriffs als makroskopische Grundlage für die chemo-mechanische Modellierung. In diesem Modell werden infolge der Ettringitbildung drei Zonen im äußeren Probenbereich unterschieden. In Zone 3 bilden sich aufgrund der Expansionsspannung erste Mikrorisse. Abbildung aus [Cefis u. a. 2017].

Numerische Computermodelle werden nicht nur zur Modellierung von makroskopischen Folgen des externen Sulfatangriffs verwendet, sondern finden auch bei der Betrachtung mikroskopischer Phänomene Anwendung. FENG ET AL. gelang es beispielsweise mit Hilfe eines Finite-Elemente-Modells die von einer treibenden Ettringitbildung ausgehenden Expansionsspannungen auf mikroskopischer Ebene für Zementstein zu modellieren. Sie kamen in ihrer Studie zu dem Schluss, dass der Sulfatwiderstand des Bindemittels erhöht werden könnte, wenn Monosulfat möglichst feinverteilt im Gefüge vorliegt, da in der Umgebung des sich lösenden Monosulfats im ehemaligen Kristallisationsraum von Monosulfat mehr Porosität zur Aufnahme des Ettringits entsteht, welcher dann dort nicht zur Expansionsspannung beiträgt [Feng u. a. 2015]. Die gleichen Autoren bauten ihr Modell durch die Berücksichtigung von Transportvorgängen dann bis in die makroskopische Skala aus und modellierten eine lineare Korrelation von früher Dehnung von Zementstein mit der Masse des gebildeten Ettringits, wobei diese Korrelation nur für das linear-elastische frühe Gefügeverhalten gilt [Feng u. a. 2017].

3.5. Zielsetzung der Arbeit

Da bei der Bestimmung der Längendehnung von Flachprismen innerhalb eines definierten Beobachtungszeitraums bisher nicht betrachtet wird, durch welchen genauen Mechanismus der Grenzwert der zulässigen freien Dehnung erreicht wird, sollte diese Arbeit mittels ortsaufgelöster Analytik des Mikrogefüges und der Modellierung von Spannungsverteilungen in Flachprismen das Verständnis über den Dehnungsmechanismus von Flachprismen verbessern. Gegebenenfalls sollten zusätzliche Prüfkriterien formuliert werden, welche im

Rahmen bestehender Flachprismenverfahren ohne signifikanten Mehraufwand erhoben werden könnten.

Die Beobachtung der Schädigung von Mörteln aus SR-Portlandzement durch die Bildung von sekundärem Gips nach Lagerung in hochkonzentrierten Sulfatlösungen widerspricht der Praxiserfahrung mit diesen Bindemitteln [Lipus 2018; Rickert 2016]. Da viele experimentelle Studien zum externen Sulfatangriff aus Gründen der Zeitraffung mit hochkonzentrierten Sulfatlösungen arbeiten, deren Sulfatkonzentration mitunter sehr stark über den in der Praxis bekannten Sulfatkonzentrationen liegt, bleibt der genaue Einfluss der Bildung von sekundärem Gips auf die Schädigung von Zementstein aus SR-Portlandzement bei praxisnahen Bedingungen noch unklar [Lipus 2018]. Es kann noch nicht vollständig nachvollzogen werden, inwiefern die nach Lagerung in hochkonzentrierten Sulfatlösungen beobachtete treibende Gipsbildung [Tian u. a. 2000] auch bei praxisnahen Lagerungsbedingungen zu Schädigungen der Zementsteinmatrix führen kann. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Aufklärung der Bildungsmechanismen von sekundärem Gips bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen mit besonderem Fokus auf SR-Portlandzement. Durch Messung der Expansionsspannung sowie der mikroskopischen Analyse des Gefüges sollten Aussagen zum Schädigungspotential der möglicherweise auftretenden Gipsbildungen getroffen werden.

Da bei realen Bauteilen in aller Regel eine Dehnungsbehinderung in Form einer Auflast oder durch höhere Zugfestigkeiten der Stahlbewehrung vorliegt, können durch Laborversuche mit Probekörpern, die einer definierten, über die Zugfestigkeit von Zementstein oder Mörtel hinausgehenden Dehnungsbehinderung ausgesetzt sind, die beim externen Sulfatangriff entstehenden Expansionsspannungen quantifiziert werden. Ein solches Verfahren ist das Hohlzylinderverfahren [Beddoe u. a. 1999], welches erfolgreich zur Bestimmung von Expansionsspannungen beim externen Sulfatangriff eingesetzt wurde [Ma u. a. 2018; Müllauer u. a. 2013]. Da die bisher ermittelten Expansionsspannungen jedoch unterhalb von thermodynamisch abgeschätzten Kristallisationsdrücken (z.B. [Kunther u. a. 2013b]) lagen, sollte im Rahmen dieser Arbeit mittels der Variation der Hohlzylindergeometrie sowie vergleichender makroskopischer Modellierungen der Spannungsverteilung im Probenkern untersucht werden, ob die mittels dieses Versuchsaufbaus bestimmbareren Expansionsspannungen durch den Messaufbau limitiert sind.

4. Methodik

4.1. Versuchsaufbau

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden zwei Probekörpergeometrien ausgewählt. Zum einen wurden für jede Bindemittelzusammensetzung Flachprismen hergestellt (10 mm × 40 mm × 160 mm), wie sie im deutschen SVA-Verfahren verwendet werden. Im Vergleich zu isometrischen Prismen nach DIN EN 196-1 ist aufgrund der kürzeren Diffusionswege eine schnellere freie Dehnung beim externen Sulfatangriff zu erwarten. In den Stirnseiten der Flachprismen wurden Edelstahlmesszapfen (Typ 1 C, DIN 52450) eingesetzt. Durch ihre feste Verankerung im Probengefüge sollen die Messzapfen die innere freie Dehnung des Flachprismas möglichst direkt wiedergeben. Die verwendeten Messzapfen verfügen dazu über einen kegelstumpfförmigen Fortsatz, mit welchem sie im Gefüge des Prismas fest verankert sind, d.h. die Haftung beruht nicht ausschließlich auf Adhäsion oder Reibung, sondern ist als Formschlussverbindung geometrisch bedingt. Es ist dabei naheliegenderweise unvermeidbar, dass im Vergleich zum inneren Probekörper im Bereich der Messzapfen eine Diskontinuität der mechanischen Eigenschaften des Probekörpers vorliegt. Im Vergleich zu Standardprismen nach DIN EN 196-1 (40 mm × 40 mm × 160 mm) verkürzt sich der kürzeste Diffusionsweg von der Probenoberfläche zur Probenmitte von 20 mm auf 5 mm bzw. auf 2 mm im Bereich des Messzapfens (Abb. 8), weshalb bei einem gleichen Diffusionskoeffizienten von Sulfat in der Probe von einer deutlich beschleunigten Einflussnahme des Sulfateintrags auf den Probenkern im Bereich des Messzapfens auszugehen ist. Dies sollte sich wiederum in einer beschleunigten Schädigung der Probe bemerkbar machen (vgl. Kap. 3.1).

Die zweite verwendete Probengeometrie umfasst dünnwandige Hohlzylinder ($l = 70$ mm, $\varnothing = 30$ mm, $d = 2,5$ mm), welche von BEDDOE für die Messung von Expansionsspannungen in Zementstein entwickelt wurden (vgl. Abb. 9, [Beddoe u. a. 1999]). Dabei werden Hohlzylinder aus Zementstein oder Feinmörtel in eine Stresszelle aus Edelstahl eingespannt, deren Einspannbacken durch einen Kraftmessstab mit gemessener Kraftkonstante verbunden sind (Abb. 10). Sobald in der hohlzylinderförmigen Probe Expansionsdrücke auf die Einspannbacken wirken, wird der Kraftmessstab gedehnt und diese Dehnung aufgezeichnet. Der Kraftmessstab ist dabei so dimensioniert, dass die auftretenden Verformungen des Kraftmessstabs stets innerhalb seines linear-elastischen Bereiches liegen. Daher kann die im Hohlzylinder auftretende Expansionsspannung σ [$\text{Pa} = \text{N m}^{-2} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$] gemäß Gl. 4.1 berechnet werden [Beddoe u. a. 1999], wobei k [$\text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$] die Kraftkonstante des Kraftmessstabs, A [m^2] die Querschnittsfläche des Hohlzylinders und Δl [m] die gemessene Längendehnung des Kraftmessstabs bezeichnet. Wie in Kap. 3.1 erwähnt, wurde diese Versuchsanordnung durch MÜLLAUER ET AL. bereits erfolgreich zur Bestimmung der Expansionsspannung in Feinmörtelhohlzylindern infolge eines externen Sulfatangriffs ver-

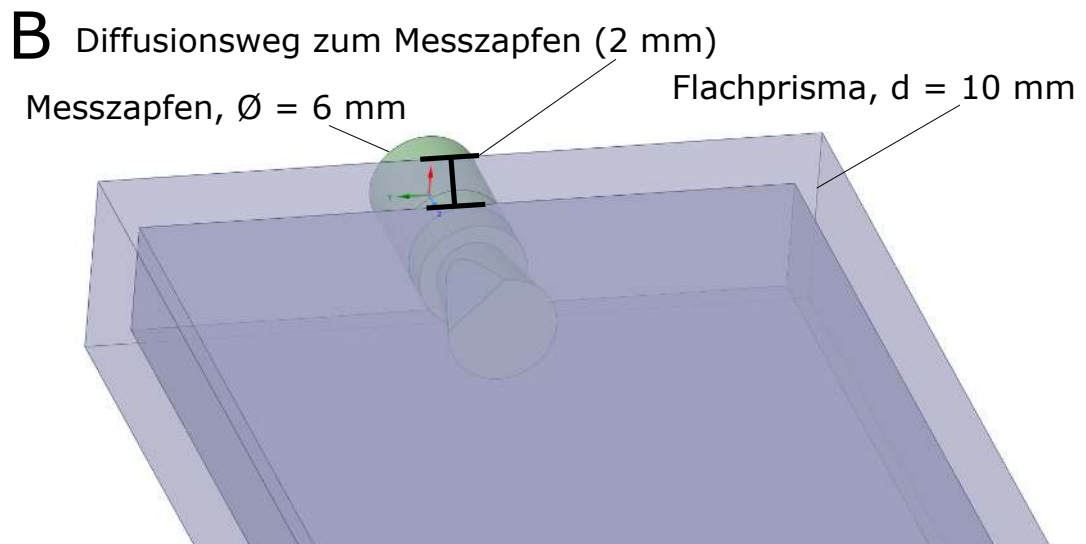
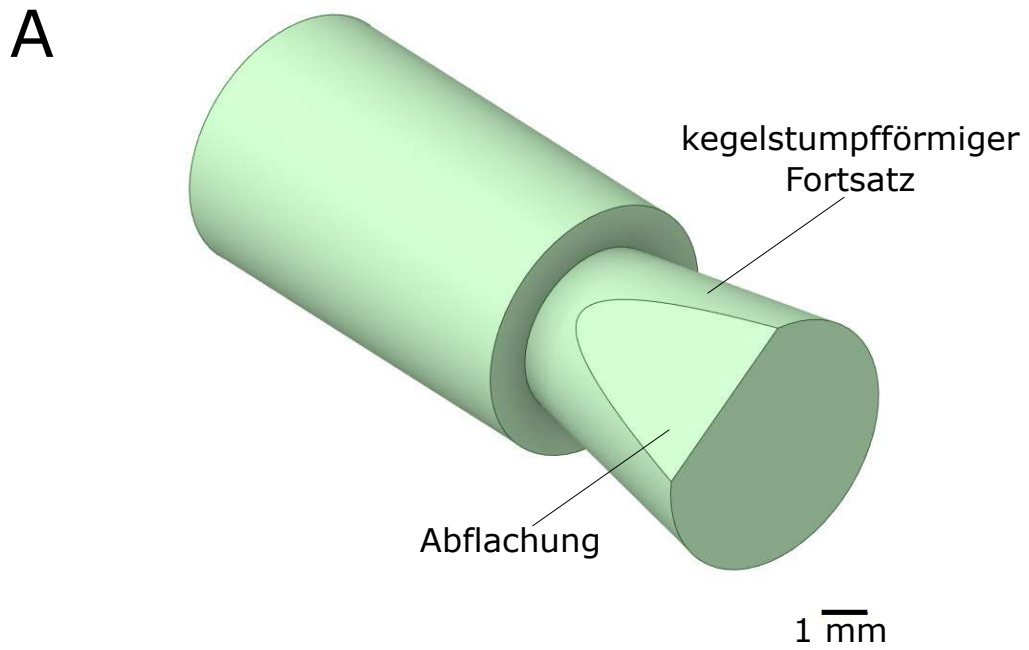


Abbildung 8 A: Modell eines Messzapfens mit Abflachung des kegelstumpfförmigen Fortsatzes (Typ 1 C, DIN 52450). B: Schematische Darstellung des Diffusionsweges von der Probenoberfläche zum Messzapfen im Probenkern eines Flachprismas.

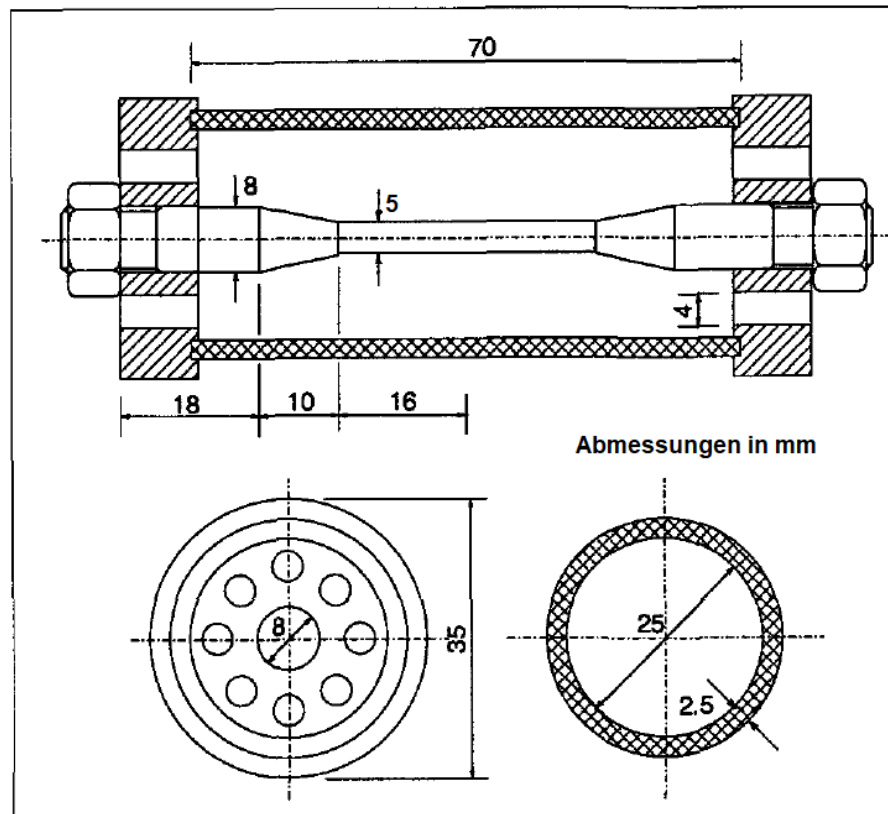


Abbildung 9 Edelstahlinspannung zur Messung von Expansionsspannungen in Zementsteinhohlzylindern (gekreuzt schraffiert). Die zentrale Achse wird durch den Kraftmessstab gebildet, welcher in den Versuchen dieser Arbeit stets einen kleinsten Durchmesser von 5 mm aufwies. Abbildung aus [Beddoe u. a. 1999].

wendet [Müllauer u. a. 2013]. Die dünnwandige Ausführung der Hohlzylinder ($d = 2,5$ mm) weist im Vergleich zu Flachprismen kurze Weglängen von der Probenoberfläche zum Probeninneren auf. Das Erreichen des Probenkerns durch Diffusion soll für das angreifende Sulfat so verringert werden, d.h. die Probenkörpergeometrie soll beschleunigend auf die Schädigung der Zementsteinmatrix durch Phasenneubildungen wirken ("Größeneffekt", vgl. Kap. 3.1). In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Messzellen zur Einspannung verwendet: die Messzelle mit Kraftmessstab (V4A-Stahl, $\varnothing = 5$ mm, $D = 1,5 \text{ kN mm}^{-1}$), welche eine Dehnungsbehinderung simuliert, wie sie in realen Bauteilen auftritt, und die Messzelle mit Feder (1.4310-Stahl, $D = 0,07 \text{ N mm}^{-1}$), welche eine nahezu freie Dehnung ermöglicht, wie sie in üblichen Prüfverfahren zum externen Sulfatwiderstand als Messkriterium herangezogen wird (Abb. 10). Die Spannschrauben des Kraftmessstabes wurden mit einem Drehmoment von 2 N m angezogen, wodurch die Vorspannung der Hohlzylinder auf $3,0 \pm 0,5$ MPa eingestellt wurde.

$$\sigma = \left(\frac{k}{A} \right) \Delta l \quad (4.1)$$

Mit den in Kap. 4.2 beschriebenen Bindemittelzusammensetzungen wurden Probekörper mit den oben beschriebenen Geometrien sowohl als Zementstein als auch als Feinmör-

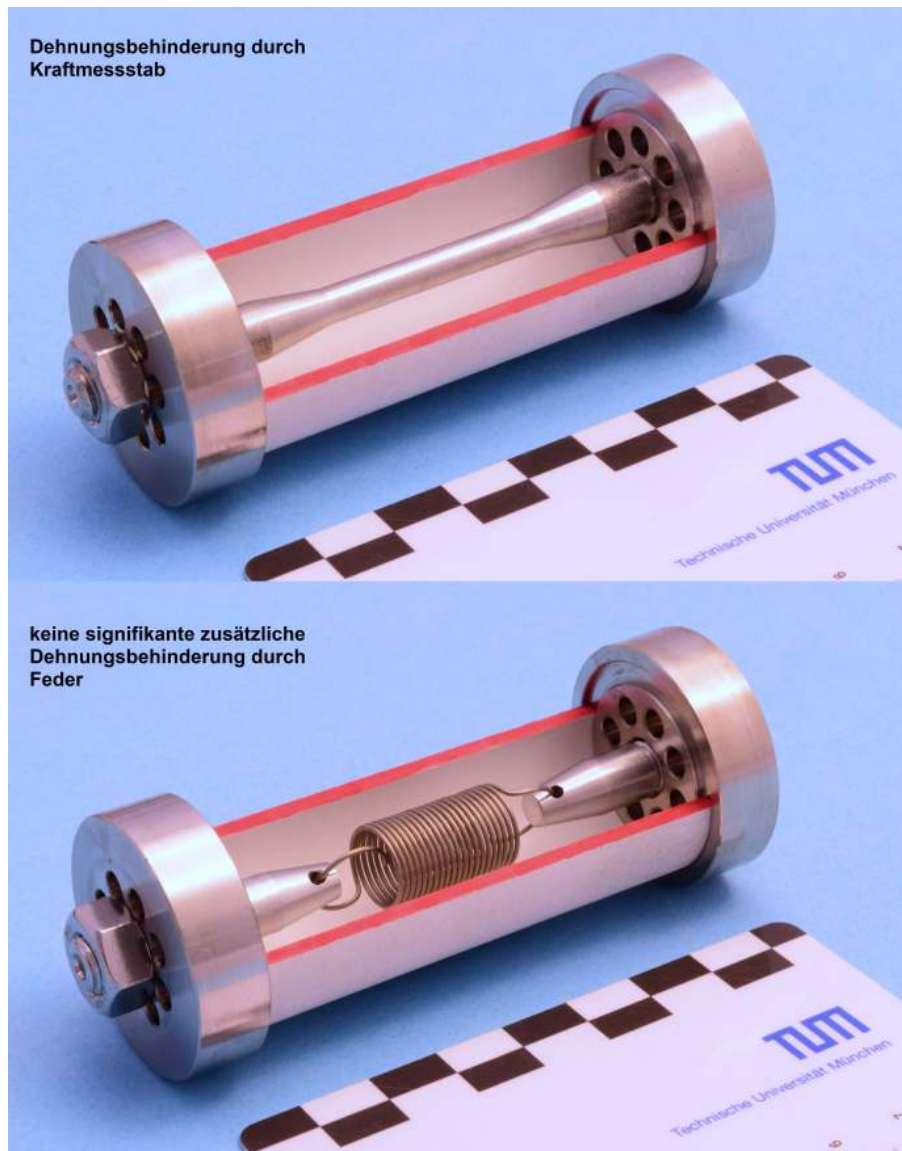


Abbildung 10 Schnittmodelle der verwendeten Messzellen für Lagerungsversuche an Hohlzylindern. Die zusätzliche Dehnungsbehinderung wird durch einen Kraftmessstab realisiert.

tel hergestellt. Des Weiteren wurden mikroskopische Untersuchungen an ausgewählten Normmörtelflachprismen durchgeführt. Probekörper aus Zementstein bieten den Vorteil, dass mittels der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten orts aufgelösten Analytik (siehe Kap. 4.3.2) der Eintrag von Sulfat in die Zementsteinmatrix präziser nachvollzogen werden, da die Gesteinskörnung mit ihrer fundamental anderen chemischen Zusammensetzung fehlt. Der w/b-Wert betrug stets 0,5 (deionisiertes Wasser) in Anlehnung an das SVA-Verfahren und an das Verfahren nach ASTM C1012. Bei der Herstellung von Zementsteinflachprismen wurde die Sedimentation durch kurzes Ansteifen (15 min) verhindert (die in Kap. 5.1.1 beschriebenen symmetrischen Rissmuster im Bereich der Messzapfen weisen darauf hin, dass die Sedimentation ausreichend vermindert werden konnte, da andernfalls wahrscheinlich asymmetrische Rissmuster zu erwarten wären). Als Gesteinskörnung für die Feinmörtelproben wurde ein reiner Quarzsand der Fraktion 0/0,5 mm verwendet (H 33 Werk Haltern, Quarzwerke GmbH, säurelöslicher Sulfatgehalt < 0,2 M.-%). Das

Größtkorn 0,5 mm wurde gewählt, um auch bei den dünnwandigen Hohlzylindern an jeder Stelle des Probekörpers ein möglichst repräsentatives Gefügebild sicherstellen zu können. Das Massenverhältnis von Gesteinskörnung zum Bindemittel betrug 1,175. Die Mischung der Zementleime erfolgte in Anlehnung an DIN EN 196-1 in einem Vakuummischer, um die Anzahl größerer Luftporen zu minimieren, da diese sonst ebenfalls zu einem nicht repräsentativen Gefügebild in den dünnwandigen Hohlzylindern führen könnten. Die Verdichtung erfolgte sowohl bei Flachprismen als auch bei Hohlzylindern auf einem Rütteltisch nach DIN EN 196-1.

Der Herstellungsprozess der Hohlzylinder wurde zu Beginn der Arbeit mehrfach optimiert. Um die Ausbildung von Graten an den Hohlzylinderoberflächen zu vermeiden, wurden einteilige statt zweiteilige Kunststoffschalungen eingeführt [Eibel 2016]. Des Weiteren wurden im unteren Bereich der Schalungen in Messing gefasste Entlüftungsöffnungen eingefügt, damit Luft beim Einfüllen des Zementleims besser aus der Schalung entweichen kann. Pro Herstellvorgang (Mischungsgewicht etwa 1,35 kg) wurden zehn Hohlzylinderschalungen mit Mörtel oder Zementleim befüllt. Die Ausbeute an intakten Probekörpern betrug etwa 60 - 80 %.

Um einen möglichen Einfluss von Schalungsöl auf den Sulfateintrag auszuschließen, wurden die Flachprismen- und Hohlzylinderschalungen ausschließlich mit einem Trennmittelspray auf PTFE-Basis behandelt. Zwar hat PTFE ebenfalls hydrophobierende Eigenschaften, kann jedoch nicht in die offene Porosität des Zementsteins eindringen, da das Lösungsmittel des Trennmittelsprays vor Befüllen der Schalungen vollständig verdampft und ein PTFE-Feststofffilm in der Schalung zurückbleibt. Die Flachprismen wurden nach Herstellung in der Schalung für 24 h bei 20 °C und 95 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Hohlzylinder wurden in ihren Schalungen bis zum Erreichen der Ausschalfestigkeit nach 24 h – 48 h in einem automatischen Überkopfmischer gelagert, um eine Sedimentation im Probekörper zu verhindern.

Nach dem Ausschalen wurden die Flachprismen und Hohlzylinder bis zu einem Probenalter von 28 d nach Herstellung in einer gesättigten Calciumhydroxidlösung gelagert, um eine ausreichende Hydratationsdauer zu gewährleisten. Die Hohlzylinder wurden anschließend auf die Einspannlänge von 70 mm mit Hilfe eines Buehler IsoMet 5000 vorgesägt und per Hand nachgeschliffen. Die Hohlzylinder wurden dann entweder in eine Messzelle mit Kraftmessstab oder Feder (siehe oben) eingespannt. Die Flachprismen und eingespannten Hohlzylinder wurden anschließend bei 20 °C in einer Natriumsulfatlösung gelagert. Die verwendeten Sulfatkonzentrationen sind in Tab. 2 aufgeführt. Ein Teil der Proben verblieb als Referenzlagerung in einer gesättigten Calciumhydroxidlösung. Jede Probenserie wurde einzeln gelagert, um mögliche chemische Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen auszuschließen. Die Längenänderungen der Probekörper sowie bei einigen Probenserien die Massenänderungen wurden wöchentlich erfasst. Die Natriumsulfatlösungen wurden wöchentlich erneuert, um eine näherungsweise konstante

Tabelle 2 Verwendete Natriumsulfatkonzentrationen der Lagerungslösungen, Massenkonzentrationen bezogen auf SO_4^{2-}

Sulfatkonzentration	Anmerkungen
$30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$	Häufig verwendete Sulfatkonzentrationen in beschleunigten Testverfahren zum externen Sulfatwiderstand, z.B. vormaliges SVA-Verfahren und ähnlich in ASTM C1012.
$3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$	Stark angreifend, Untergrenze XA3. Diese Sulfatkonzentration wird im modifizierten SVA-Verfahren verwendet.
$1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$	Obergrenze für die Verwendung von Steinkohleflugasche
$0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$	Mäßig angreifend, Untergrenze XA2.

angreifende Sulfatkonzentration zu gewährleisten. Die Flachprismen wurden ausschließlich in $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ gelagert, um den Schädigungsprozess zu beschleunigen. Der Einfluss praxisnaher, d.h. niedrigerer Sulfatkonzentrationen wurde in den Hohlzylinderversuchen untersucht.

Zur Untersuchung eines möglichen Einflusses des Verhältnisses von Hohlzylinderlänge zu Hohlzylinderdurchmesser wurden außerdem Hohlzylinder mit einer variierenden Länge hergestellt. Der Außendurchmesser der Zylinder betrug stets 30 mm, womit sich Verhältnisse von Länge/Außendurchmesser von 1,67 ($l = 50 \text{ mm}$), 2,00 ($l = 60 \text{ mm}$) und 2,33 ($l = 70 \text{ mm}$) ergaben. Die Einspannung und der sonstige Versuchsablauf unterschieden sich nicht von den anderen Lagerungsversuchen.

4.2. Bindemittelzusammensetzungen

Um den Einfluss des C_3A -Gehalts auf die Expansionsspannungsentwicklung bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen zu untersuchen, wurden drei verschiedene CEM I 42,5 R verwendet: OPC H mit hohem C_3A -Gehalt (12 M.-%), OPC M mit mittlerem C_3A -Gehalt (6,5 M.-%) und PC L ohne C_3A -Gehalt, d.h. einem SR 0 Portlandzement. Die chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen der Portlandzemente sind in den Tab. 3 und Tab. 4 aufgeführt. Da das Ca/Si-Verhältnis des Bindemittels die Verfügbarkeit von Ca^{2+} im Zementstein und dadurch den möglichen Kristallisationsdruck der sekundären Ettringitbildung beeinflussen kann [Kunther u. a. 2015], wurden Portlandzemente mit etwa gleich hohem Ca/Si-Verhältnis gewählt (Tab. 6). Aus OPC M und Hüttensand wurden die Bindemittel 36_GGBS und 65_GGBS hergestellt (Tab. 5), welche im Vergleich zu den Portlandzementen über ein stark reduziertes Ca/Si-Verhältnis verfügen (Tab. 6). Der Hüttensand wurde dazu auf eine spezifische Oberfläche von $4800 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ (Blaine) aufgemahlen und mit Portlandzement vermischt, bis keine Inhomogenitäten mehr erkennbar waren. Eine Anpassung des Sulfatgehalts der hüttensandhaltigen Mischungen wurde nicht vorgenommen.

Tabelle 3 Chemische Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten drei CEM I 42,5 R sowie des verwendeten Hüttensandes (GGBS) und Metakaolins (MK) und der daraus hergestellten Bindemittel (ICP-OES, M.-%). GV: Glühverlust; TIC: anorganischer Kohlenstoff.

	GV	TIC	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O-Äqu.	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	MnO	Σ
OPC H	1,90	0,51	0,25	0,84	0,80	63,70	1,38	2,27	5,25	20,80	0,26	2,78	0,28	0,06	100,28
OPC M	2,96	0,58	0,49	1,14	1,24	63,16	2,12	2,67	4,50	19,72	0,29	3,46	0,26	0,03	101,38
PC L	3,09	0,23	0,12	0,43	0,40	64,41	0,65	5,21	3,30	20,22	0,12	1,98	0,16	0,11	100,03
GGBS	0,40	-	0,35	0,43	0,63	40,06	6,65	1,04	12,46	36,41	<0,01	2,12	0,55	0,59	101,07
MK	-	-	0,22	0,11	0,18	0,03	0,03	0,50	43,27	54,01	0,05	0,05	1,45	<0,01	99,73
36_GGBS	2,04	0,37	0,44	0,88	1,02	54,84	3,75	2,08	7,37	25,73	0,19	2,98	0,36	0,23	101,27
65_GGBS	1,30	0,20	0,40	0,68	0,85	48,15	5,06	1,61	9,67	30,57	0,11	2,59	0,45	0,39	101,18
5_MK	2,81	0,03	0,48	1,09	1,19	60,00	2,02	2,56	6,44	21,43	0,28	3,29	0,32	0,03	100,78

Tabelle 4 Mineralogische Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten drei CEM I 42,5 R (XRD, M.-%, n.n.: nicht nachgewiesen)

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gips	Bassanit	Freikalk	Periklas	Quarz	Calcit	Arcanit	Anhydrit	Σ
OPC H	64	12	12	4	n.n.	3	n.n.	n.n.	<1	3	n.n.	n.n.	99
OPC M	64	12	6,5	8,5	n.n.	n.n.	1	2	n.n.	3	1	2	100
PC L	68	8	n.n.	16	1	3	n.n.	2	<1	1	n.n.	n.n.	100

Tabelle 5 Verwendete Bindemittelzusammensetzungen (jeweils M.-%)

	OPC H	OPC M	PC L	36_GGBS	65_GGBS	5_MK
OPC H	100	-	-	-	-	95
OPC M	-	100	-	64	35	-
PC L	-	-	100	-	-	-
Hüttensand	-	-	-	36	65	-
Metakaolin	-	-	-	-	-	5

Tabelle 6 CaO/SiO₂-Massenverhältnisse der verwendeten Bindemittel (ICP-OES, vgl. Tab. 3)

	OPC H	OPC M	PC L	36_GGBS	65_GGBS	5_MK
CaO/SiO ₂	3,06	3,20	3,19	2,13	1,58	2,80

4.3. Analytik

4.3.1. Analytik von Durchschnittsproben

Die Porosität der Bindemittelmatrix bestimmt den physikalischen Sulfatwiderstand eines Bindemittels. Um die Porendurchmesser- und -verteilung bestimmen zu können, wurde an repräsentativen Probenbruchstücken eine Porenraummessung mittels Quecksilberdruckporosimetrie durchgeführt (Micromeritics AutoPore IV). Die Proben wurden für diese Bestimmung vorher 72 h bei 30 °C und Normaldruck getrocknet, da bei diesen Trocknungsparametern keine Zersetzung von Ettringit zu erwarten ist [Galan u. a. 2016]. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte entweder mittels eines Blaine-Geräts oder mittels Stickstoffadsorption (N₂-BET, MicrotracBEL Belsorp mini II). Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Horiba Jobin Yvon Ultima 2) bestimmt.

Die Lichtmikroskopie erfolgte mit einem Olympus BX61 Polarisationsmikroskop für Detailaufnahmen und mit einem Olympus SZX10 Stereomikroskop für Übersichtsaufnahmen. Für die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde ein Hitachi FlexSEM 1000 mit Wolframhaarnadelkathode verwendet. Die abbildenden Arbeiten erfolgten in der Regel bei einer Beschleunigungsspannung von 5,0 kV und einem Arbeitsabstand von etwa 5 mm mittels Sekundärelektronendetektion im Hochvakuum an nicht beschichteten Proben. Hiervon abweichend wurden bei Dünnschliffproben im Niedervakuummodus Rückstreuelektronen bei einer Beschleunigungsspannung von 15,0 kV detektiert, um Aufladungserscheinungen im Epoxidharz oder Glas des Dünnschliffs zu vermeiden. Das Elementmapping erfolgte in beiden Fällen mittels eines Oxford Instruments AZtecOne 30 mm² EDX-Detektors (energie-dispersive Röntgenspektroskopie). Die Elementverteilungen wurden an Dünnschliffen von Querschnittsflächen senkrecht zur Längsachse der Hohlzylinder ermittelt (Abb. 11). Für besonders hochauflösende REM-Aufnahmen wurde ein JEOL JSM-7500F mit Feldemissionskathode verwendet. Die Detektion erfolgte mittels eines Sekundärelektronendetektors meistens bei einer Beschleunigungsspannung von 1,0 kV an nicht beschichteten Proben. Das Gerät verfügte außerdem über einen Oxford Instruments X-Max 50 mm² EDX-Detektor und die EDX-Messungen erfolgten bei einer Beschleunigungsspannung von 5,0 kV über eine netto-Messzeit von 120 s. Im Vergleich zum technisch einfacheren Wolframhaarnadelkathodengerät verfügt das Feldemissionskathodengerät über deutliche Einschränkungen hinsichtlich des evakuierbaren Probenvolumens und der Niedervakuumfähigkeit, weshalb das Wolframhaarnadelkathodengerät für Dünnschliffanalysen (50 mm x 50 mm) vorzuziehen ist.

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine Methode zur Identifikation und Quantifizierung von kristallinen Phasen. Sie wird in der Materialwissenschaft häufig an Pulverproben durchgeführt, in welchen eine sehr große Anzahl an Kristallen möglichst statistisch orientiert vorliegt. Diese Art von Probenpräparation ist insbesondere dann wichtig, wenn Phasen quantifiziert werden sollen, deren Kristalle keinen isometrischen Habitus aufweisen.

So kann beispielsweise der Massenanteil von nadelförmigem Ettringit in einer Probe nur dann näherungsweise genau bestimmt werden, wenn die Nadeln innerhalb der Probe keine Vorzugsorientierung aufweisen. Zur Herstellung repräsentativer Durchschnittsproben wurden Bruchstücke von Hohlzylindern oder Flachprismen (möglichst aus der Mitte des Längsschnitts, Bruchflächen senkrecht zur Probenoberfläche) aus der Lagerungslösung entnommen. Die Porenlösung wurde sofort durch Isopropanol verdrängt. Die Proben wurden dann in Isopropanol in einer Kugelmühle auf eine Korngröße $< 32 \mu\text{m}$ gemahlen. Pulverdiffraktogramme wurden an repräsentativen Durchschnittsproben mit einem Bruker D8 Advance Diffraktometer in θ - θ -Konfiguration aufgenommen. Als Strahlungsquelle diente ein Kupfer-Anode (CuK_α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 40 mA. Das Gerät wurde mit einer automatischen Divergenzblende betrieben und die Detektion der gebeugten Röntgenquanten erfolgte mit einem LynxEye XE-T Siliciumstreifendetektor in einem Messbereich von $5^\circ - 70^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ 2\theta$ bei einer Messzeit von 0,2 s pro Schritt. In der frühen Phase der vorliegenden Arbeit wurden röntgendiffraktometrische Messungen mit einem Seifert 3003 TT Diffraktometer durchgeführt. Aufgrund des weniger empfindlichen Detektors betrug dabei die Messzeit pro Schritt 6 s. Zur Quantifizierung der Diffraktogramme wurden Rietveld-Verfeinerungen (Bruker Topas) durchgeführt. Die dafür erforderlichen Strukturdaten der kristallinen Phasen wurden aus der Crystallography Open Database [Grazulis u. a. 2009] entnommen.

4.3.2. Ortsaufgelöste Analytik

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neben der Pulverdiffraktometrie mit Durchschnittpollen auch ortsaufgelöste XRD-Messungen durchgeführt. Dazu wurde die Punkt-fokussierung der Röntgenröhre auf eine Punktblende mit einem Durchmesser von 1 mm gerichtet, sodass der bestrahlte Bereich senkrecht zur Goniometerebene stets eine Breite von 1 mm hatte. Der so fokussierte Strahl wurde auf die Probe gerichtet, deren Position in drei Raumrichtungen mittels einer motorisierten Probenbühne (Bruker Compact UMC) auf 1 μm genau eingestellt werden konnte. Als Proben wurden Querschnitte von Flachprismen und Hohlzylindern verwendet. Die Querschnitte wurden entweder mittels eines Präzisionstrenners (Buehler IsoMet 5000, Sägeblatt aus kubischem Bornitrid mit Diamant) angefertigt oder als Dünnschliff präpariert. Die Fertigung der Dünnschliffe erfolgte durch einen externen Präparator. Nach Sättigung in fluoreszierendem Kunstharz unter Vakuum wurden die nicht abgedeckten Dünnschliffe wasserfrei präpariert und mit einer 1 μm -Diamantsuspension poliert. Entlang der Probenquerschnitte wurden die Punktmessungen im Abstand von 1 mm so positioniert, dass der Bestand an kristallinen Phasen über die Probentiefe nachvollzogen werden kann (vgl. Abb. 12). Über die Ausprägung der Reflexe kann so beispielsweise analysiert werden, bis zu welcher Probentiefe nach einer bestimmten Lagerungsdauer in Natriumsulfat ein erhöhter Ettringitgehalt feststellbar ist. Da bei dieser Art von XRD-Messung die Orientierung der Einzelkristalle nicht zwangsläufig statistisch verteilt ist (beispielsweise wenn nadelförmige Ettringitkristalle durch mögliche Epitaxieeffekte an einer Korngrenze gleich ausgerichtet sind), eignet sich diese Art der Röntgendiffraktometrie nur bedingt für eine Rietveld-Verfeinerung.

Um analog zu der oben beschriebenen ortsaufgelösten Röntgendiffraktometrie auch die chemische Zusammensetzung entlang von Flachprisma- und Hohlzylinderquerschnitten nachvollziehen zu können, wurden über die Querschnitte hinweg Laserablationsprofile gelegt (Abb. 11), um mittels eines gekoppelten Massenspektrometers (Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma, ICP-MS) die Konzentration bestimmter Elemente im ablatierten Aerosol zu bestimmen. Zur Ablation wurde ein neodymdotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG) verwendet, welcher mittels Frequenzvervielfachung bei einer Wellenlänge von 213 nm betrieben wurde. Die Probenkammer wurde zunächst 5 min evakuiert. Um Staub und mögliche Probenpräparationsartefakte zu entfernen, wurden die zu ablatierenden Positionen zunächst mittels eines 80 μm -Laserspots bei einer Scangeschwindigkeit von 60 $\mu\text{m s}^{-1}$ präablatiert. Zur Erzeugung des zu analysierenden Aerosols wurden 40 μm -Laserspots bei einer Scangeschwindigkeit von 10 $\mu\text{m s}^{-1}$ verwendet. Die Energiedichte des Lasers betrug dabei 2,1 J cm^{-2} bei einer Schussfrequenz von 20 Hz. Die Ablationsprodukte wurden dann in einem Helium-Gasstrom (0,71 min^{-1}) zum Massenspektrometer (Perkin Elmer NexION 300D) geleitet. Das Helium-Aerosol wurde mit einem Argon-Gasstrom (0,91 min^{-1}) vermischt und mittels einer Plasmafackel bei 1200 W ionisiert. Für die vorliegende Arbeit wurden an jedem Messpunkt sieben Isotope (^{23}Na , ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{34}S , ^{39}K und ^{43}Ca) über eine Beobachtungsdauer von jeweils 10 μs erfasst. Die Detektion des Isotops ^{34}S hat zwar im Vergleich zu Isotop ^{32}S den Nachteil, dass

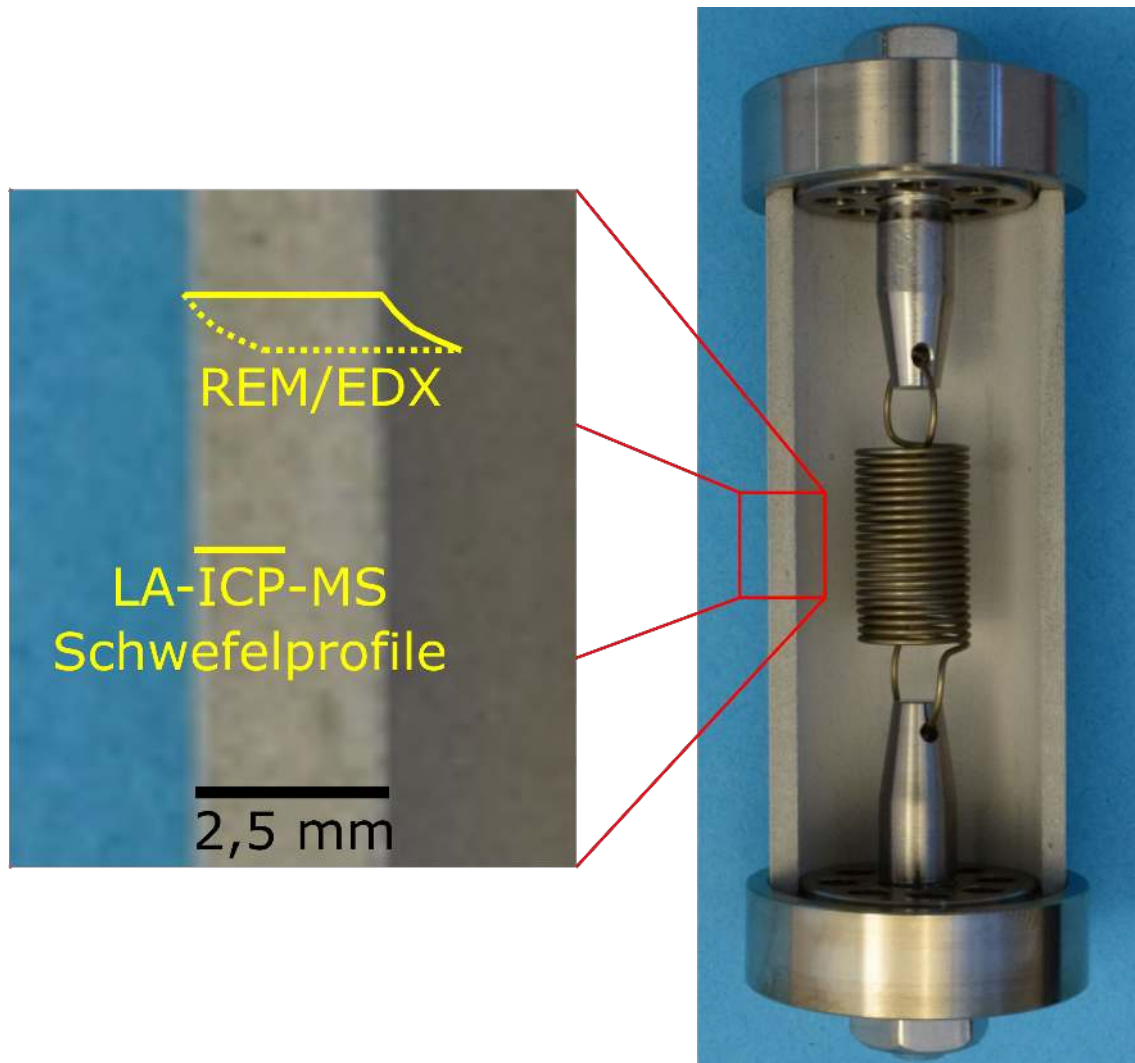


Abbildung 11 Darstellung der Messbereiche der orts aufgelösten Analytik an einem Schnittmodell eines Hohlzylinders. Die Messungen erfolgten in Schnittebenen senkrecht zur Längsachse der Hohlzylinder.

die Konzentration von ^{34}S in der natürlichen Isotopenverteilung von Schwefel erheblich seltener vorkommt als ^{32}S , die Atommasse von ^{32}S ist jedoch genauso groß wie die häufigste Molekülmasse von gasförmigem Sauerstoff (O_2), weshalb die Interferenz mit Restsauerstoff in der Probenkammer keine zuverlässige Bestimmung von ^{32}S erlaubt. Die Messpunkte wurden so gesetzt, dass sie sich berühren, womit ein kontinuierliches Profil der Elementkonzentrationen erfasst werden konnte (vgl. Abb. 12). Die Angabe der Ergebnisse von LA-ICP-MS-Elementprofilen erfolgt in dieser Arbeit noch als reine Angabe der Signalintensität, da die Umrechnung der Daten in Massenprozent eine gesonderte, aufwändige und noch nicht zuverlässig geklärte Kalibrierung der Methode erforderlich machen würde. Die Eignung der verwendeten Parameter für die LA-ICP-MS-Untersuchung von Zementstein wurde durch DECKER ET AL. verifiziert [Decker u. a. 2021].

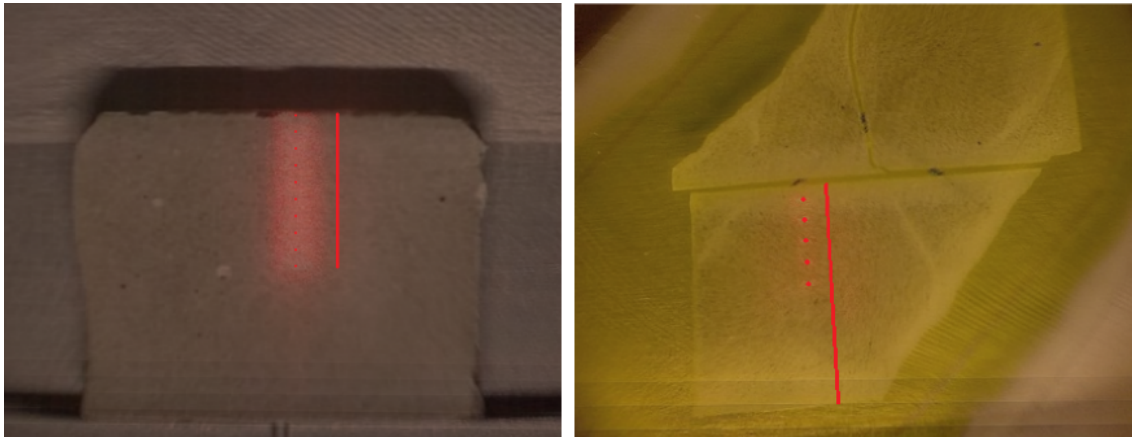


Abbildung 12 Ortsaufgelöste chemische und mineralogische Analytik an Probenquerschnitten. Links: Flachprismaquerschnitt, per Präzisionstrenner präpariert. Rechts: Flachprismaquerschnitte, nicht abgedeckter Dünnschliff. Die Mittelpunkte der Röntgenmessungen sind als rote Punkte dargestellt, die Laserablationsmessbereiche als rote Linien.

4.4. Thermodynamische Modellierung

Um experimentelle Ergebnisse und Beobachtungen zuverlässig interpretieren zu können, wurde für den externen Sulfatangriff eine thermodynamische Modellierung durchgeführt, in welcher das im Experiment verwendete Bindemittel zunächst mit dem Zugabewasser gemäß des verwendeten w/b-Wertes und anschließend mit immer größer werdenden Mengen der angreifenden Natriumsulfatlösung versetzt wird. Maßgebend für die Bindemittelparameter sind dabei die Ergebnisse der chemischen Analyse (ICP-OES, vgl. 3). Für die thermodynamische Berechnung wurde das Softwarepaket “GEM-Selektor (GEMS)” (v.3.7.0, <http://gems.web.psi.ch>) verwendet [Kulik u. a. 2013; Wagner u. a. 2012]. Für die thermodynamische Parametrisierung wurde die in GEMS vorinstallierte “PSI/Nagra”-Datenbank (v.12/07) mit der zementspezifischen “Cemdata”-Datenbank (v.18.1, [Lothenbach u. a. 2019]) kombiniert.

Da alle in dieser Arbeit betrachteten Laborversuche bei etwa 22 °C durchgeführt wurden, wurde diese Temperatur auch für alle thermodynamischen Berechnungen vorgegeben. In diesem Temperaturbereich ist die Thaumasitbildung nicht relevant [Pipilikaki u. a. 2008], weshalb mechanistische Interferenzen mit dem lösenden Sulfatangriff ausgeschlossen werden können. Für die Modellierung des Gleichgewichtszustands nach Einwirkung von Natriumsulfatlösungen wurde außerdem die Kristallisation von Quarz, Hämatit, Goethit, Kaolinit, Graphit, Magnetit, Pyrit, Troilit und Pyrolusit ausgeschlossen, da ihre Bildung kinetisch nicht zu erwarten ist. Die Veränderungen des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand infolge des Sulfateintrags wurden durch das schrittweise Hinzufügen von definierten Volumina einer Natriumsulfatlösung zum hydratisierten Zementstein und seiner Porenlösung modelliert. Bei der Modellierung der Bindemittelhydratation wurden keine Kristallisationsbeschränkungen verwendet, während bei der Modellierung des externen Sulfatangriffs in SR-Portlandzementstein die Kristallisation von Ettringit für die Abschätzung des Sättigungsindex von Gips auf den Gehalt an primärem Ettringit beschränkt wurde, um die kinetische Hemmung der Ettringitbildung zu berücksichtigen [Gollop u. a. 1995]. Dies ist notwendig, da es für die thermodynamische Modellierung als weg- und zeitunabhängige Methode zunächst irrelevant ist, ob Aluminium dem System in Form von vergleichsweise reaktivem C₃A oder C₄AF zugeführt wird. Ohne eine derartige Kristallisationsbeschränkung werden für SR-Portlandzement und Portlandzement ähnlich hohe Ettringitmengen durch den externen Sulfatangriff thermodynamisch vorhergesagt [Kunther u. a. 2013b]. Um den Gehalt an primärem Ettringit zu bestimmen, wurde zunächst der thermodynamische Gleichgewichtszustand zwischen Portlandzement und Zugabewasser (w/b = 0,5) modelliert. Die für diesen Zustand vorhergesagte Ettringitmenge wurde dann in den nachfolgenden Modellierungen des Gleichgewichtszustands bei Eintrag einer Natriumsulfatlösung als maximal mögliche Ettringitmenge definiert. Zur Abschätzung der Sättigungsindizes von Ettringit und Gips wurde außerdem die Kristallisation von Monosulfat unterdrückt.

4.5. Finite-Elemente-Modellierung

In dieser Arbeit wurde die Expansionsspannung in Probekörpern mit Hilfe eines Finite-Elemente-Ansatzes betrachtet. Namensgebend für die Art von mechanischer Modellierung ist die Zerlegung eines Körpers in viele räumlich begrenzte (finite) Bausteine (Elemente), welche über Knoten miteinander verbunden sind, d.h. der Körper wird in ein virtuelles Gittermodell zerlegt (für eine ausführliche Einführung in die generelle Methodik sei auf [Bathe 2014] verwiesen). Für jeden so zu zerlegenden Körper werden mechanische Eigenschaften (beispielsweise die Poissonzahl und der Elastizitätsmodul) des Materials als Parameter vorgegeben, um Spannungen mit Verformungen zu korrelieren. Für jeden Knoten des Gitters werden Kraft- und Verschiebungsvektoren formuliert, welche in Gleichungssystemen mit Systemsteifigkeitsmatrizen verbunden sind. Das Ergebnis einer finite-Elemente-Modellierung ist dabei die numerische Lösung des Differentialgleichungssystems. Das Ziel des hier beschriebenen FE-Ansatzes ist die Modellierung von Spannungszuständen im Probekörpergefüge von der mikroskopischen zur makroskopischen Ebene, welche durch die expansive Wirkung von sekundärem Ettringit und/oder Gips infolge des externen Sulfatangriffs beeinflusst werden.

Für die hier beschriebenen FE-Modellierungen wurde ein Expansionsfrontmodell herangezogen, welches auf der Kristallisationsdrucktheorie [Scherer 1999; Scherer 2004; Steiger 2005] beruht. Die Gefügeuntersuchungen mittels LA-ICP-MS, XRD und REM/EDX (siehe folgende Kapitel) haben gezeigt, dass für jeden Zeitpunkt eines Lagerungsversuches an Flachprismen und Hohlzylindern in Natriumsulfatlösungen eine konkrete Probentiefe bestimmt werden kann, bis zu welcher die Bildung von Ettringit (oder Gips) vorangeschritten ist. Wenn in dieser Probentiefe Ettringit in einer Pore mit einem Porendurchmesser von 10 nm – 50 nm kristallisiert und die Pore ausfüllt, kann durch den resultierenden Kristallisationsdruck die Zugfestigkeit der umliegenden Bindemittelmatrix überschritten werden [Müllauer u. a. 2013]. Unter der Annahme, dass in Poren eines bestimmten Durchmessers in einer bestimmten Probentiefe zur etwa gleichen Lagerungsdauer infolge des Sulfateintrags die Porenlösung die notwendige Übersättigung gegenüber Ettringit und/oder Gips überschreitet, kann eine Ebene parallel zur Probenoberfläche dargestellt werden, in welcher Ettringit und/oder Gips zu einer bestimmten Lagerungsdauer Kristallisationsdruck gegen das umliegende Gefüge ausüben. Der Expansionsdruck wäre also zu einer bestimmten Lagerungsdauer in einer bestimmten Ebene isotrop, wobei die Probentiefe dieser Ebene von der Diffusionsgeschwindigkeit des eindringenden Sulfats, d.h. dem physikalischen Sulfatwiderstand des Bindemittels, abhängt. Damit besteht hier eine Vergleichbarkeit zu anderen Modellierungsansätzen, welche den durch Ettringit erzeugten Expansionsdruck ebenfalls als isotrop voraussetzen (z.B. [Cefis u. a. 2017]). Die Werte des in der Expansionsfrontebene wirkenden Drucks wurden aus experimentellen Bestimmungen übernommen (8 MPa bei herkömmlichem Portlandzement; 3 MPa bei hüttensandhaltigen Bindemitteln).

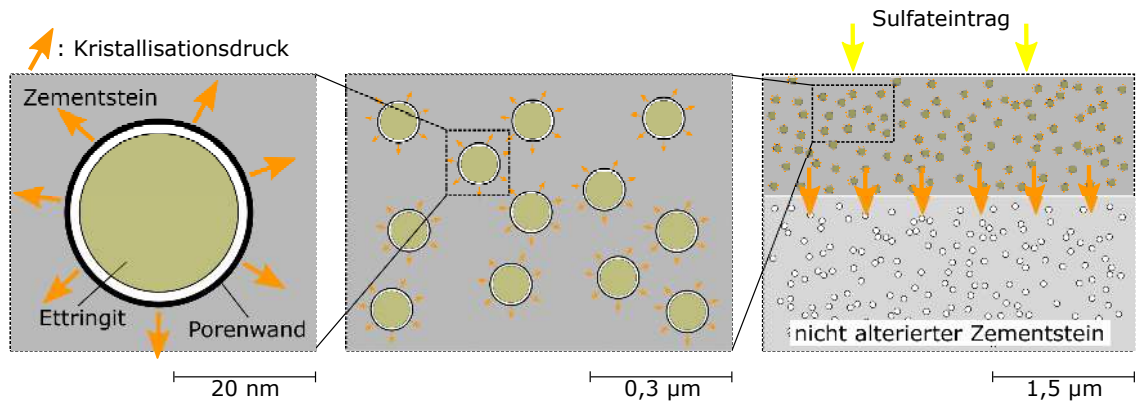


Abbildung 13 Schematische Darstellung der Ausbildung einer Expansionsfront in Zementstein durch externen Sulfateintrag. Die Ettringitbildung in einer Vielzahl von Poren mit einem Porendurchmesser von 10 nm – 50 nm führt in der Summe betrachtet zur Ausbildung eines Dehnungskörpers, welcher innerhalb einer bestimmten Probentiefe Druck auf den darunterliegenden nicht alterierten Zementstein ausübt.

Zur Umsetzung der Finite-Elemente-Modellierung wurde die modular aufgebaute Software “Ansys” (v.2021 R2, Ansys, Inc., Canonsburg, PA, Vereinigte Staaten) verwendet. Die verwendeten 3D-Modelle wurden mit Hilfe des Moduls “SpaceClaim” erstellt. Das Ansys-Softwarepaket wird vorrangig für die Lösung von Fragestellungen der Festkörpermechanik und Fluidodynamik entwickelt. Die Software umfasst keine eigenständigen Entitäten für eine Ausdehnung aufgrund von Kristallisationsdrücken, weshalb die Expansionsfront lediglich als eine Fläche mit definiertem Druck modelliert wird, wobei dieser Druck dem experimentell bestimmten Expansionsdruck einer Bindemittel/Sulfatkonzentrations-Kombination entspricht. Die Volumendehnung des geschädigten Probenteils kann daher im Modell nicht berücksichtigt werden, wodurch mögliche Schubspannungen durch das sich ausdehnende Gefüge nicht erfasst werden können. Da die Bildung von makroskopischen Rissen beim externen Sulfatangriff jedoch auf die Überwindung der Zugfestigkeit des ungeschädigten Probenkerns zurückgeführt werden kann [Yu u. a. 2013], kann die Modellierung der Spannungsverteilung im Probenkern unter Einfluss eines umgebenden Expansionsdrucks trotzdem zur Aufklärung des Schadensmodells bei den betrachteten Probekörpergeometrien beitragen.

[Eine Modellierung des zusätzlichen Einflusses der Volumenänderung der geschädigten äußeren Probenbereiche auf den ungeschädigten Probenkern (Schubspannungen) könnte möglicherweise mittels der virtuellen thermischen Dehnung der Randbereiche bei gleichzeitiger Unterdrückung jeglicher Wärmeleitung modelliert werden, wenn der Kontakt zwischen Probenkern und äußerem Probenbereich als Materialverbund definiert wird [Kaspar 2019]. Dieser Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.]

Die Zerlegung der Körper in Gittermodelle unterlag stets einer automatischen Verfeinerung, welche die durchschnittliche Elementgröße in Bereichen hoher Spannungsgradienten kleiner werden lässt, während die durchschnittliche Elementgröße in Bereichen ohne Stressbeanspruchung unverändert bleibt. Dadurch wird effektiv eine sinnvolle Konzentration der zur Verfügung stehenden Rechenleistung auf die mechanisch besonders beanspruchten

Bereiche des Probekörpers erreicht, da die räumliche Auflösung des Gittermodells (Anzahl Knoten pro Volumeneinheit) in diesen Bereichen zunimmt. Für das Erzeugen praxisnaher Ergebnisse ist eine sinnvolle Definition der Randbedingungen der Berechnungen unerlässlich. Bei der Modellierung der Dehnung von Flachprismen wurden die Kontaktbereiche zwischen Zementstein und Messzapfen als reibungsbehaftet definiert. Bei Flachprismen wurde einer der beiden Messzapfen als fixiertes Auflager definiert, was das Szenario einer freien Dehnung ermöglicht. Bei Hohlzylindern wurden beide Zylinderstirnseiten als fixierte Auflager definiert, um eine Dehnungsbehinderung senkrecht zur Längsachse abbilden zu können. Als Lösungsentitäten wurde jeweils die erste Hauptspannung des Systems herangezogen. Der auf den Probenkern wirkende Expansionsdruck wurde entsprechend der experimentell ermittelten Expansionsspannungen vorgegeben.

Die mechanischen Parameter (Rohdichte, dynamischer E-Modul und Druckfestigkeit, vgl. Tab. 7 und Tab. 8) der in der Modellierung verwendeten Zementsteine wurden experimentell an Zementsteinprismen ($40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$) nach Lagerung in gesättigter Calciumhydroxidlösung bestimmt, um die mechanischen Eigenschaften des ungeschädigten Probenkerns abschätzen zu können. Die Poissonzahl des Zementsteins wurde mit 0,26 angenommen [Maruyama 2010]. Die mechanischen Parameter wurden ausschließlich für Zementstein bestimmt bzw. geschätzt. Für Feinmörtel und Mörtel müssten diese Parameter separat bestimmt werden, um die Spannungsverteilung in Probekörpern aus Mörtel modellieren zu können. Das bestehende Modell stellt das Gefüge des Probekörpers mit Ausnahme des Messzapfens jedoch als Kontinuum dar, d.h. der wahrscheinliche Einfluss von einzelnen Gesteinskörnern auf die Spannungsverteilung könnte nicht abgebildet werden (im Fall von Normmörtel entspricht der Größtkorndurchmesser (2 mm) dem kürzesten Abstand von der Flachprismaoberfläche zum Messzapfen, vgl. Abb. 8). Die in das Modell einfließenden Parameter und Eigenschaften sind schematisch in Abb. 14 dargestellt. Eine zusammenfassende schematische Darstellung der durchgeführten Versuche und Modellierungen dieser Arbeit findet sich in Abb. 15.

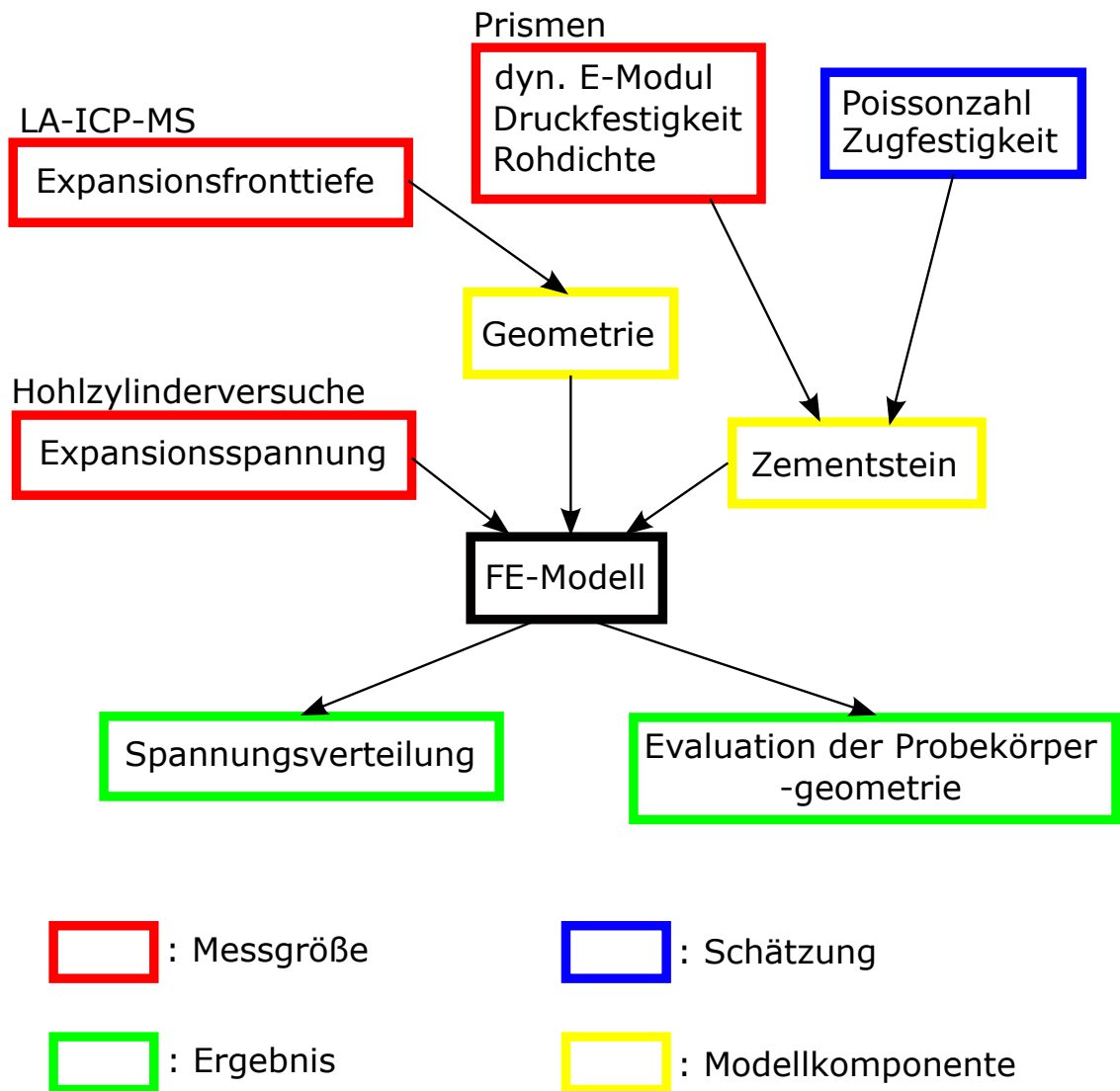


Abbildung 14 Schematische Darstellung der in dieser Arbeit durchgeführten Finite-Elemente-Modellierung. Die Parametrisierung des Zementsteins, die Probekörpergeometrie (und darüber auch die Expansionsfronttiefe) sowie die experimentell bestimmte Expansionsspannung bestimmen die Randbedingungen der Modellierung, welche Aufschluss über die Spannungsverteilung im Probenkern infolge des Sulfateintrags geben soll. Die Ergebnisse sollen dazu dienen, Probekörpergeometrien mit Hinblick auf die Bestimmung der maximalen Expansionsspannung zu verbessern.

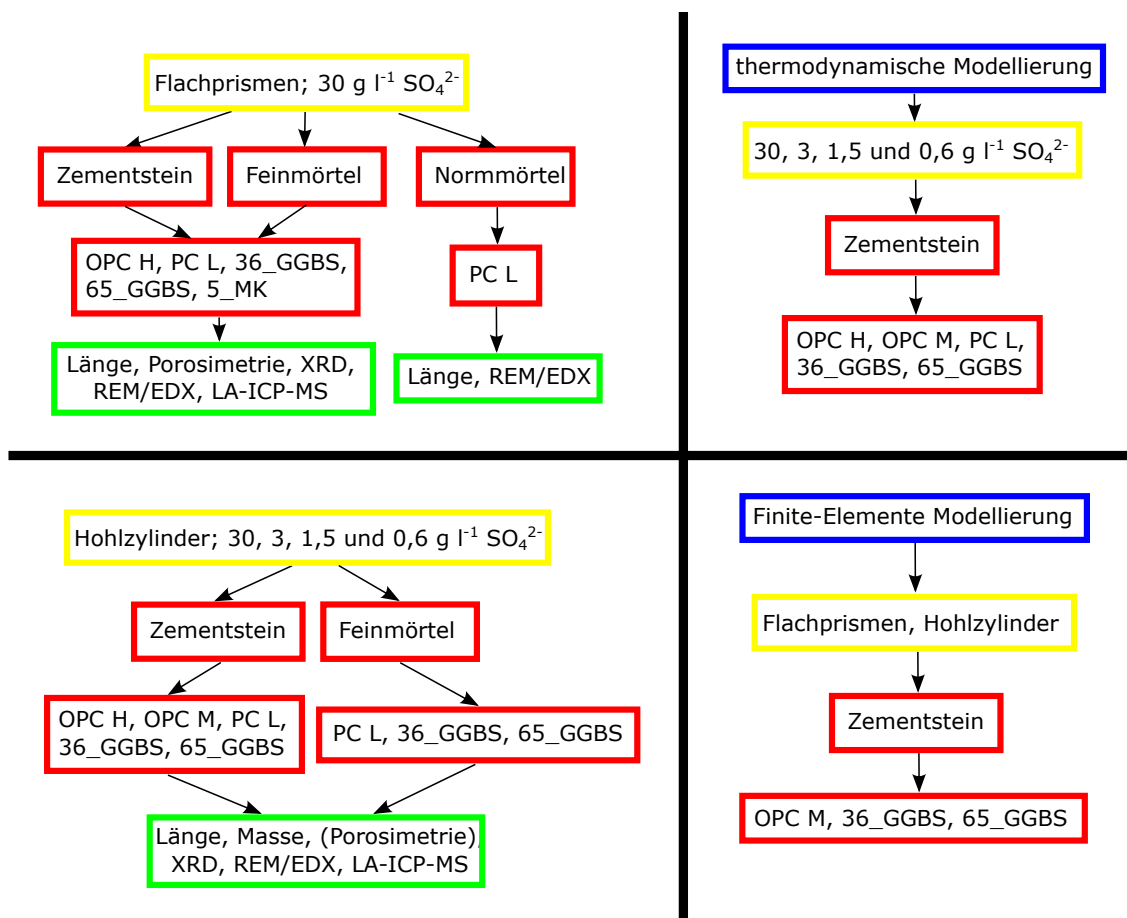


Abbildung 15 Schematische Übersicht der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche und Modellierungen.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Dehnung und Bruchversagen von Flachprismen

5.1.1. Lagerungsversuche an Flachprismen

[Sofern nicht anders angegeben, stellen Fehlerbalken in grafischen Darstellungen die doppelte empirische Standardabweichung des Mittelwertes dar.]

Die Lagerung von Flachprismen in einer Natriumsulfatlösung entspricht grundsätzlich dem Versuchsaufbau des deutschen SVA-Verfahrens, wobei die freie Dehnung als primäres Testkriterium dient. In den Lagerungsversuchen an Flachprismen aus Portlandzementstein und -feinmörtel konnten bei einer Sulfatkonzentration von 30 g l^{-1} die erwarteten hohen Dehnungsraten nach vergleichsweise kurzer Lagerungsdauer beobachtet werden (Abb. 17, A). Die Zementsteinprismen (OPC H) zeigten nach einer Lagerungsdauer von 35 d eine freie Dehnung von etwa 2 mm m^{-1} . Nach weiteren 7 d waren Längenänderungen an den Prismen nicht mehr messbar, da im Bereich der Messzapfen jeweils ein charakteristisches Bruchbild auftrat (vgl. Abb. 16), was mit Studien korreliert, nach denen das makroskopische Bruchversagen von Probekörpern beim externen Sulfatangriff mit einem vorherigen Anstieg der Dehnungsrate einhergeht [Chabrelie 2010]. Dieses Rissbild trat bei Zementsteinflachprismen ausnahmslos immer auf und bei Feinmörtelflachprismen noch in den meisten Fällen, weshalb sich in dieser Arbeit der Begriff "Bruchversagen" im Zusammenhang mit Flachprismen stets auf dieses Rissbild bezieht. Für Flachprismen aus Normmörtel (z.B. für das SVA-Verfahren) wird dieses Rissbild nicht zwangsläufig beobachtet, was auf den Einfluss von Gesteinskörnern mit Korngrößen von $> 0,5 \text{ mm}$ zurückzuführen sein könnte, deren Massenanteil in CEN-Normsand nach DIN EN 196-1 etwa 67 M.-% beträgt. Das Massenverhältnis von Gesteinskörnung zu Bindemittel beträgt bei Normmörtel 3:1, während es in den hier betrachteten, auf die Herstellung von dünnwandigen Hohlzylindern angepassten Feinmörteln nur 1,175:1 betrug. Dies könnte dazu geführt haben, dass sich etwaige Einflüsse der Gesteinskörnung in den hier betrachteten Feinmörteln im Vergleich zu Normmörtel weniger stark auswirkten und stattdessen die Auswirkungen des Expansionsdrucks durch die Bildung von sekundärem Ettringit und Gips im Zementstein stärker repräsentiert wurden.

Für die Beschreibung von Dehnungsprozessen wurde in dieser Arbeit die Rate $r_{\Delta l}$ [$\mu\text{m d}^{-1}$] der freien Dehnung herangezogen, welche als Differenzenquotient von Längenänderung Δl [μm] und Zeitdifferenz Δt [d] zwischen zwei aufeinanderfolgenden Längenmessungen definiert wird (Gl. 5.1).

$$r_{\Delta l} = \frac{\Delta l}{\Delta t} = \frac{l_2 - l_1}{t_2 - t_1} \quad (5.1)$$



Abbildung 16 Typisches Rissbild im Bereich der Messzapfen von Zementsteinflachprismen nach Lagerung in einer Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Abgebildete Probe: 36_GGBS, Lagerungsdauer 77 d. Breite der Prismenstirnseite: 40 mm.

l [μm] bezeichnet dabei die Länge eines Flachprismas und t [d] die Lagerungsdauer des Flachprismas in der Natriumsulfatlösung. Die Indizes "1" und "2" bezeichnen zwei direkt aufeinanderfolgende Längenmessungen. Aus den in diesem Kapitel beschriebenen Versuchsergebnissen wurde für die empirische Standardabweichung der Dehnungsrate von Feinmörtel- und Zementsteinflachprismen ein Grenzwert von $1 \mu\text{m d}^{-1}$ abgeleitet, bei dessen Überschreitung mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden kann, dass die Probenserie die erste Dehnungsphase mit niedrigen Dehnungsraten verlassen hat und sich in der zweiten Dehnungsphase mit höheren Dehnungsraten befindet.

Der zeitliche Verlauf der freien Dehnung der Zementstein- und Feinmörtelflachprismen (Bindemittel OPC H) nach Lagerung in einer Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) zeigte etwa 7 d – 14 d vor dem Bruchversagen höhere Dehnungen (Abb. 17, A). Wenn ein Schädigungsmechanismus einen während der Lagerungsdauer exponentiell ansteigenden Dehnungsverlauf verursacht, welcher zum Bruchversagen führt, müsste der zeitliche Verlauf der Dehnungsrate einen gleichartigen Verlauf nehmen, da die Ableitung der freien Dehnung nach der Zeit den Verlauf der freien Dehnung selbst abbilden würde. Der Vergleich des Verlaufes der freien Dehnung mit der zeitlichen Entwicklung der Dehnungsrate (Abb. 17, B) zeigte jedoch, dass der Anstieg der Dehnungsrate bis zu einer Lagerungsdauer von 28 d (Zementstein) bzw. 42 d (Feinmörtel) flacher verlief als der Anstieg der Dehnung und erst nach diesem Zeitpunkt stärker anstieg. Diese Beobachtung ist für einen Dehnungsprozess zu erwarten, welcher bis zu einer Lagerungsdauer von

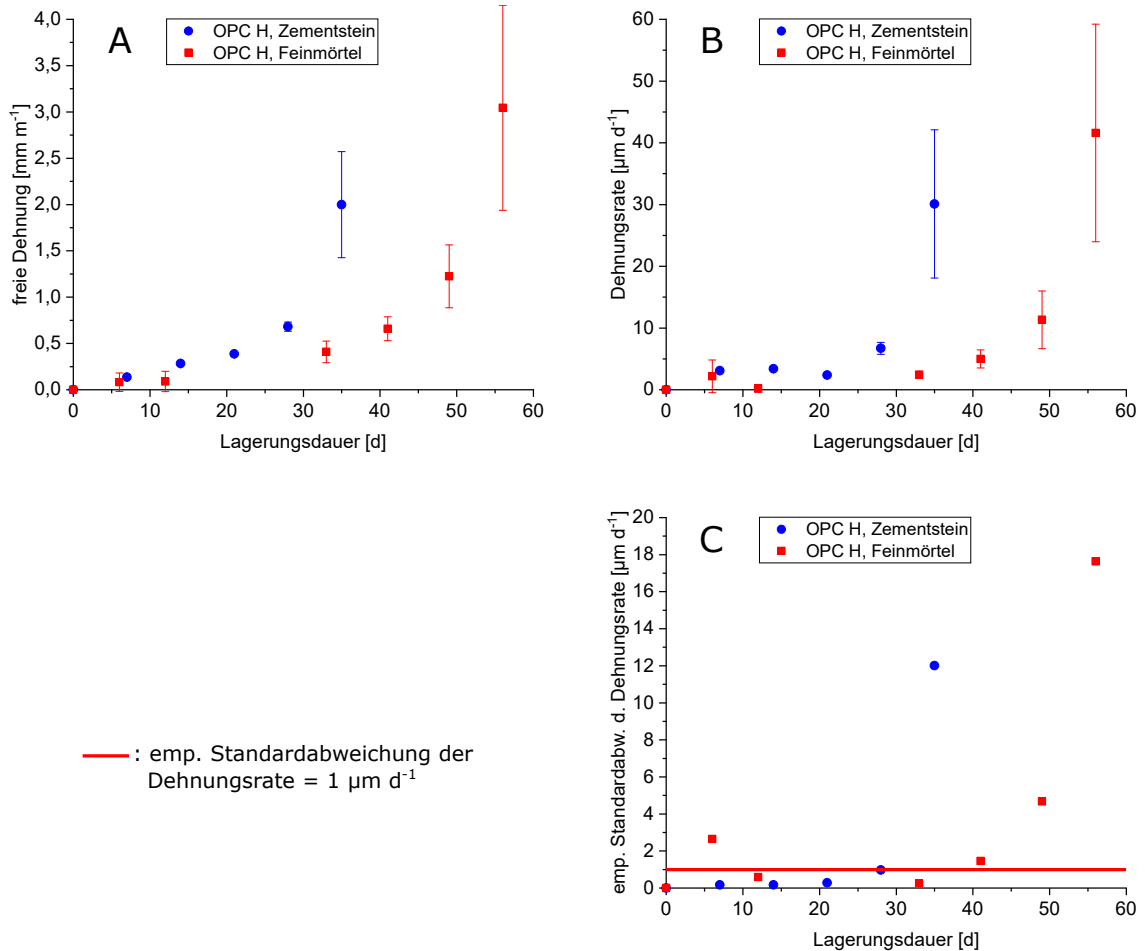


Abbildung 17 Lagerungsversuche an Flachprismen aus Portlandzementstein und Feinmörtel (Bindemittel OPC H, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) bis zum Zeitpunkt des Bruchversagens. A: freie Dehnung; B: Rate der freien Dehnung; C: empirische Standardabweichung der Dehnungsrate.

28 d (Zementstein) bzw. 42 d (Feinmörtel) einem anderen Dehnungsmechanismus folgt als in der Phase der hohen Dehnungsrate. Es ist damit davon auszugehen, dass ab einer Lagerungsdauer von etwa 28 d (Zementstein) bzw. 42 d (Feinmörtel) die Flachprismen von der ersten Dehnungsphase mit niedrigen Dehnungsraten in eine zweite Dehnungsphase mit höheren Dehnungsraten übergegangen sind, was Ergebnissen anderer Autoren entspricht, die entweder zwei oder drei Dehnungsphasen beim externen Sulfatangriff identifiziert haben [Müllauer u. a. 2013; Yu u. a. 2013]. Die Unterscheidung der zwei Dehnungsphasen wird bei Betrachtung der empirischen Standardabweichung der Dehnungsrate deutlicher, da einem nahezu horizontalen Verlauf bei einer Lagerungsdauer von 28 d (Zementstein) bzw. 42 d (Feinmörtel) ein sprunghafter Anstieg folgt (vgl. Abb. 17, C). Die zeitliche Nähe von sprunghaft ansteigender empirischer Standardabweichung und dem Bruchversagen der Flachprismen kann wahrscheinlich dadurch erklärt werden, dass durch die Entstehung von makroskopischen Rissen neue advective Transportwege für die angreifende Sulfatlösung entstehen. Die Abmessungen dieser Risse sind offenbar groß genug, um die Gefüge unterschiedlicher Flachprismen einer Probenserie untereinander nicht mehr repräsentativ zusammengesetzt erscheinen zu lassen (Abb.18). Der Schädigungsmechanismus der zweiten

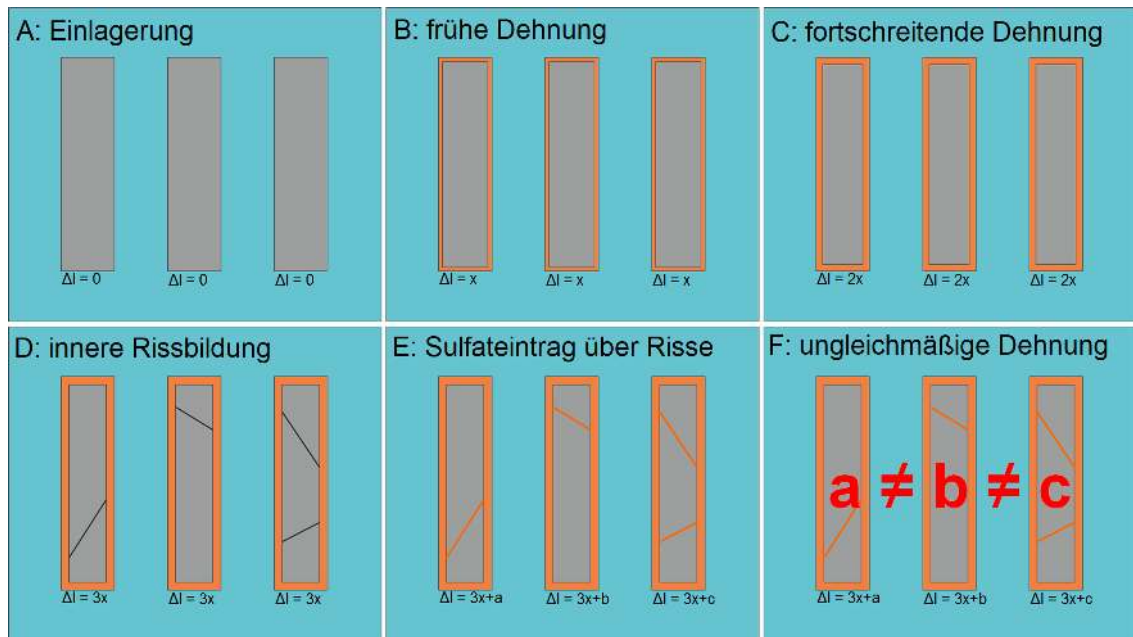


Abbildung 18 Schematische Darstellung der Querschnitte von drei Flachprismen einer Probenserie in Natriumsulfatlösung. Eine von außen voranschreitende Ettringitbildung führt zunächst zu einer freien Dehnung, welche gleichmäßig in allen drei Flachprismen ausgeprägt ist (B, C). Die fortschreitende Expansionsfront verursacht zum Zeitpunkt D die Bildung erster makroskopischer Risse. Ab diesem Zeitpunkt sind die Gefüge der drei Flachprismen untereinander nicht mehr repräsentativ (E) und die weitere freie Dehnung entwickelt sich in den drei Flachprismen unterschiedlich stark (F), weshalb die empirische Standardabweichung der freien Dehnung zum Zeitpunkt F sprunghaft ansteigt.

Dehnungsphase würde also im Gegensatz zur ersten Dehnungsphase die Bildung von Ettringit und Gips in größeren Probentiefen zur Folge haben, die in den einzelnen Flachprismen einer Probenserie je nach Rissverlauf unterschiedlich stark ausgeprägt wäre und somit den sprunghaften Anstieg der empirischen Standardabweichung der Dehnungsrate erklären könnte.

Die Analyse der Porendurchmesserverteilung der Zementsteinflachprismen nach den Lagerungsversuchen zeigte die erwartete [Müllauer u. a. 2013] Reduktion der offenen Porosität für Poren mit einem Durchmesser von 10 nm – 50 nm (Abb. 19). Die Poren im für die Ausbildung von hohen Expansionsdrücken kritischen Durchmesserbereich wurden jedoch zum Zeitpunkt des Bruchversagens nur unvollständig verfüllt. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, dass zum Zeitpunkt des Bruchversagens der Probekörper der Sulfateintrag die Flachprismen noch nicht vollständig durchdrungen hatte, weshalb zunächst die Frage offen bleibt, warum eine möglicherweise nur unvollständige Durchdringung des Gefüges von Flachprismen bereits ausreicht, um makroskopische Risse zu erzeugen, welche das Flachprismenprofil vollständig durchdringen (Abb. 16). Der Einfluss einer in einer bestimmten Probetiefe wirkenden Expansionsfront auf die Spannungsverteilung in einem Flachprisma wird in Kap. 5.1.4 mit einer FE-Modellierung betrachtet.

Die XRD-Analyse von Zementsteinflachprismen (OPC H) zeigte, dass nach Lagerung in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) bis zum Zeitpunkt des Bruchversagens Ettringit

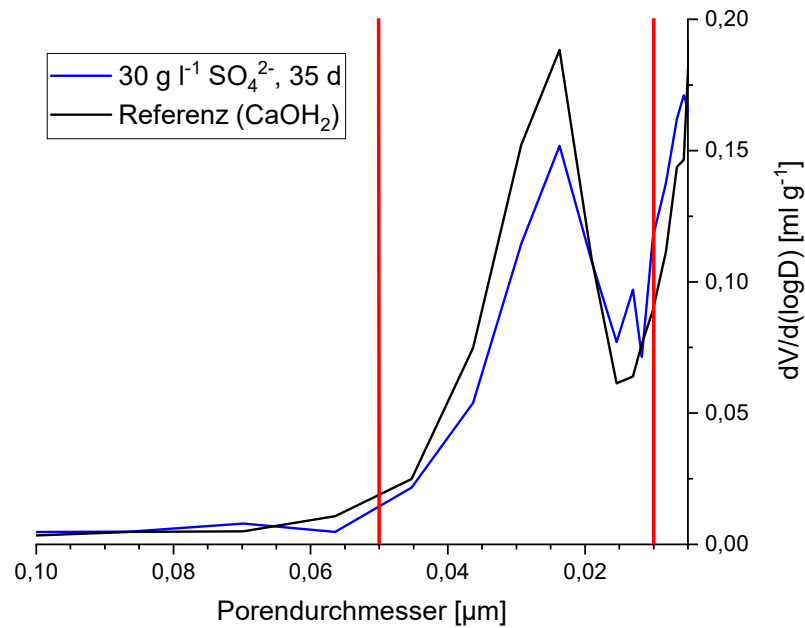


Abbildung 19 Porendurchmesserverteilung (Quecksilberdruckporosimetrie) von Durchschnittsproben eines Flachprismas aus Portlandzementstein (Bindemittel: OPC H, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) zum Zeitpunkt des Bruchversagens (35 d) nach Lagerung in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Probe “OPC H, Ref.” wurde als Referenzprobe in einer gesättigten Calciumhydroxidlösung gelagert. Infolge des Sulfateintrags wurden vor allem Poren mit einem Durchmesser von 10 nm – 30 nm verfüllt. Der für den Aufbau eines gefügerstörenden Expansionsdrucks relevante Porendurchmesserbereich von 10 nm – 50 nm ist rot markiert.

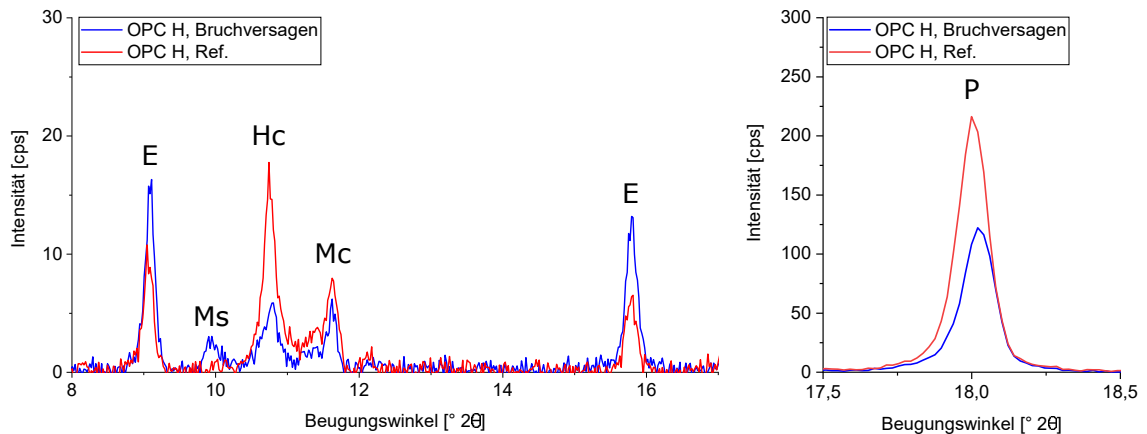


Abbildung 20 Röntgendiffraktogramme von Durchschnittsproben eines Flachprismas aus Portlandzementstein (Bindemittel: OPC H, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) zum Zeitpunkt des Bruchversagens (35 d) nach Lagerung in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Probe “OPC H, Ref.” wurde als Referenzprobe in einer gesättigten Calciumhydroxidlösung gelagert. Die Bildung von Ettringit infolge des Sulfateintrags erfolgte bei gleichzeitiger Abnahme des Gehalts an Portlandit und Hemicarbonat. E: Ettringit; Ms: Monosulfat; Hc: Hemicarbonat; Mc: Monocarbonat; P: Portlandit.

gebildet wurde, während die Gehalte an Portlandit und Hemicarbonat im Vergleich zur in gesättigter Calciumhydroxidlösung gelagerten Referenzprobe sanken (Abb. 20). Die Lösung von Portlandit kann Ca^{2+} für die Bildung von Ettringit bereitstellen, während die Lösung von Hemicarbonat sowohl Ca^{2+} und $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ freisetzen kann. Die im Vergleich zu Zementstein verzögerte Dehnungsentwicklung der Flachprismen aus Feinmörtel ist wahrscheinlich auf einen verdünnenden Effekt der Gesteinskörnung zurückzuführen, welche die Konzentration des Zementsteins in den Feinmörtelprismen senkt.

Analog zu den Lagerungsversuchen an Zementsteinflachprismen aus Portlandzement als Bindemittel wurden Lagerungsversuche mit Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand (CEM I 42,5 R-SR 0, "PC L") als Bindemittel durchgeführt. Wie für einen SR-Portlandzement zu erwarten, überstieg die Lebensdauer der Probekörper die Lagerungsdauer der Flachprismen aus Portlandzement um ein Vielfaches. Dennoch wurde bei Lagerung in einer hoch konzentrierten Sulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) eine stetige Zunahme der freien Dehnung beobachtet (Abb. 21, A), welche Literaturbefunden entspricht, nach der einige SR-Portlandzemente in bisherigen beschleunigten Testverfahren zum externen Sulfatwiderstand aufgrund der hohen freien Dehnung nicht bestehen [Lipus 2018], wobei die vergleichsweise hohen freien Dehnungen nicht zur Ausbildung von makroskopischen Rissen in den Probekörpern führen [El-Hachem u. a. 2012]. Bei Gegenüberstellung von freier Dehnung und Dehnungsrate war kein eindeutiger Übergang von einer ersten Dehnungsphase mit niedrigen Dehnungsraten zu einer zweiten Dehnungsphase mit hohen Dehnungsraten erkennbar (vgl. Abb. 21, B). Die Dehnungsrate fiel nach einem anfänglichen Anstieg erst bis zu einer Lagerungsdauer von etwa 210 d ab, bis sie anschließend exponentiell anstieg. Erst die Betrachtung der empirischen Standardabweichung der Dehnungsrate zeigte einen signifikanten Anstieg ab einer Lagerungsdauer von etwa 410 d, welche mit erhöhten Dehnungsraten einhergeht (Abb. 21, C). Der in diesem Kapitel eingeführte Grenzwert der empirischen Standardabweichung der Dehnungsrate von $1 \mu\text{m d}^{-1}$ wurde nach einer Lagerungsdauer von etwa 500 d überschritten, wobei ein Anstieg der Standardabweichung der Dehnungsrate bei dieser Probenserie bereits ab einer Lagerungsdauer von etwa 420 d beobachtet werden konnte. Dies weist daraufhin, dass die Bildung von größeren Inhomogenitäten zwischen den Flachprismen einer Probenserie möglicherweise etwa 80 d vor dem Anstieg der Dehnungsrate stattfand. Die in Abb. 21 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Abgrenzung der Dehnungsphasen in der Darstellung der empirischen Standardabweichung der Dehnungsrate am deutlichsten erkennbar war, da dieses Kriterium zunächst etwa 400 d unverändert blieb und dann in einen klar abgrenzbaren linearen Anstieg überging (Abb. 21, C).

Generell zeigten die Flachprismen mit hüttensandhaltigen Bindemitteln eine langsamere freie Dehnung und eine längere Lagerungsdauer bis zum Bruchversagen als Flachprismen mit Portlandzement als Bindemittel. Dieses Verhalten ist für Hüttensande gut beschrieben und wird aufgrund der gefügeverdichtenden Wirkung von Hüttensand der damit einhergehenden Erhöhung des physikalischen Sulfatwiderstands zugeschrieben [Locher 1966]. Für Flachprismen aus Hochofenzementfeinmörtel mit 36 M.-% Hüttensand konnten Übergangszeitpunkte von langsamen zu schnellen Dehnungsraten nach 110 d Lagerung in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) beobachtet werden (Abb. 22, B und C), wobei die höheren Dehnungsraten nach 14 d zum Bruchversagen der Flachprismen im Bereich der Messzapfen führte (vgl. Abb. 16). Die Flachprismenserie aus Hochofenzementstein erreichte unmittelbar vor dem Bruchversagen nicht ganz das Grenzkriterium von $1 \mu\text{m d}^{-1}$ (Abb. 22, C), während der Mittelwert der Dehnungsrate über die Lagerungsdauer der Probenserie etwa konstant blieb (Abb. 22, B).

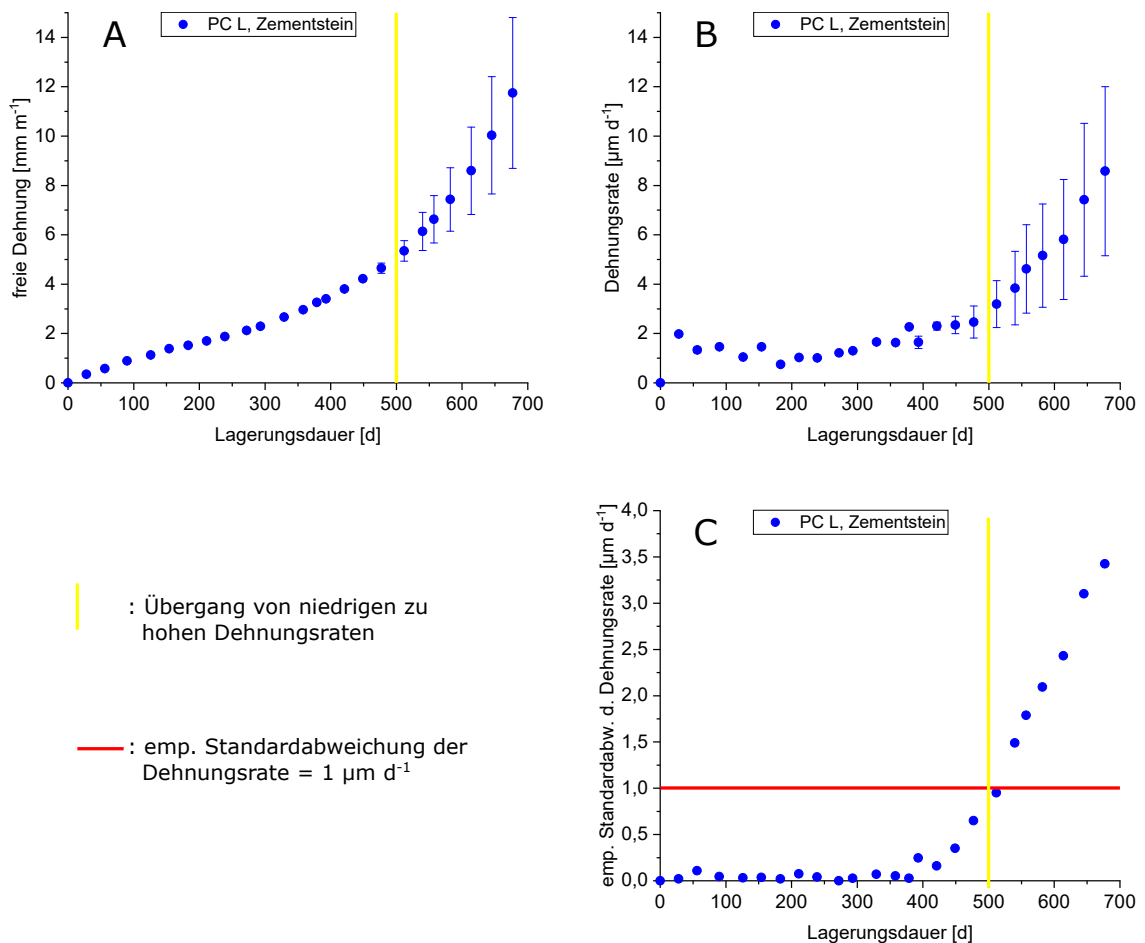


Abbildung 21 Lagerungsversuche an Flachprismen aus SR-Portlandzementstein (PC L, Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$) in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). A: freie Dehnung; B: Rate der freien Dehnung; C: empirische Standardabweichung der Dehnungsrate. Nach einer Lagerungsdauer von etwa 500 d kann eine Zunahme der Dehnungsraten beobachtet werden. Dieser Übergang von langsamen zu schnelleren Dehnungsraten wird in der Darstellung der empirischen Standardabweichung der Dehnungsraten ab deutlichsten erkennbar (C).

Die Substitution von 5 M.-% Portlandzement durch Metakaolin führte bei Zementsteinflachprismen und Feinmörtelflachprismen zu einer im Vergleich zu reinem Portlandzement verlangsamten freien Dehnung nach Lagerung in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) (Abb.23, A), was die Beobachtungen anderer Autoren bestätigt [Al-Akhras 2006; Lee u. a. 2005]. Die Steigerung des Sulfatwiderstands des Zementsteins durch Metakaolin kann auf seine Eigenschaft als Puzzolan zurückgeführt werden. Einerseits führt die puzzolanische Reaktion zu einer nachträglichen Verdichtung des Gefüges, was den physikalischen Sulfatwiderstand des Bindemittels erhöht. Aufgrund seiner mittleren Korngröße von $1,3 \mu\text{m}$ führt der verwendete Metakaolin darüber hinaus von Beginn an zu einem dichteren Gefüge (Füllereffekt). Andererseits verbraucht die Bildung von C-S-H-Phasen im Zuge der puzzolanischen Reaktion Calciumionen aus Portlandit, wodurch das Calciumangebot zur Bildung von Ettringit und Gips gesenkt wird, was somit den chemischen Sulfatwiderstand erhöhen kann, obwohl durch Metakaolin zusätzliches Aluminium in das Bindemittel eingebracht wird. Dieser prinzipielle Mechanismus ist mit Blick auf das Massenwirkungsgesetz der Ettringitbildung aus thermodynamischer Sicht naheliegend, da eine Änderung der Konzentration der Ca^{2+} -Ionen die Gleichgewichtslage um den Faktor 10^4 empfindlicher

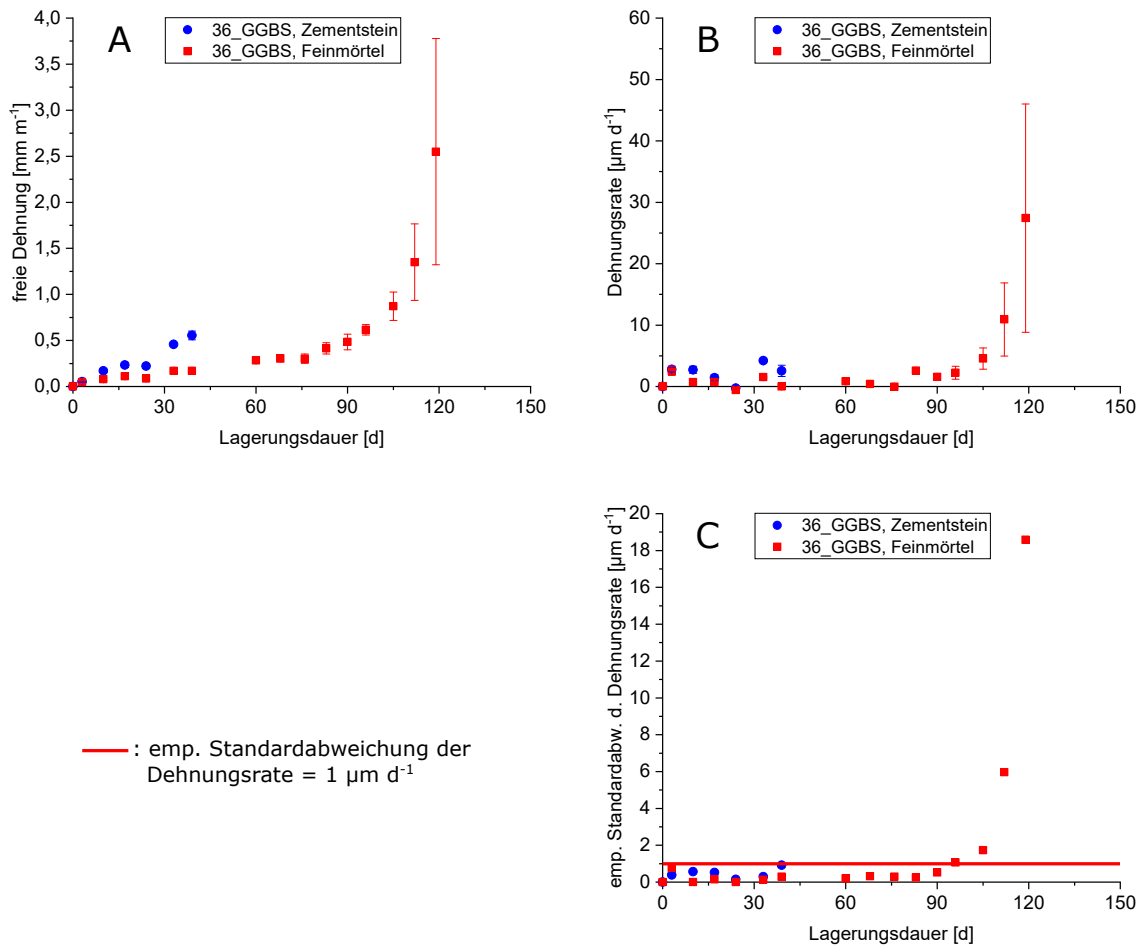


Abbildung 22 Lagerungsversuche an Flachprismen aus Hochofenzementstein und -feinmörtel (36_GGBS, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) bis zum Zeitpunkt des Bruchversagens. A: freie Dehnung; B: Rate der freien Dehnung; C: empirische Standardabweichung der Dehnungsrate.

beeinflussen würde als eine gleichartige Veränderung der Konzentration von $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ -Ionen (vgl. Gl. 3.1). Wie bei den anderen betrachteten Bindemittelzusammensetzungen kann der Übergang von niedrigeren zu höheren Dehnungsraten durch Auftragung der empirischen Standardabweichung gegen die Zeit am deutlichsten festgestellt werden, was darauf hinweist, dass die Betrachtung dieses zusätzlichen Auswertungskriteriums möglicherweise auf eine größere Bandbreite von Bindemittelarten angewandt werden könnte.

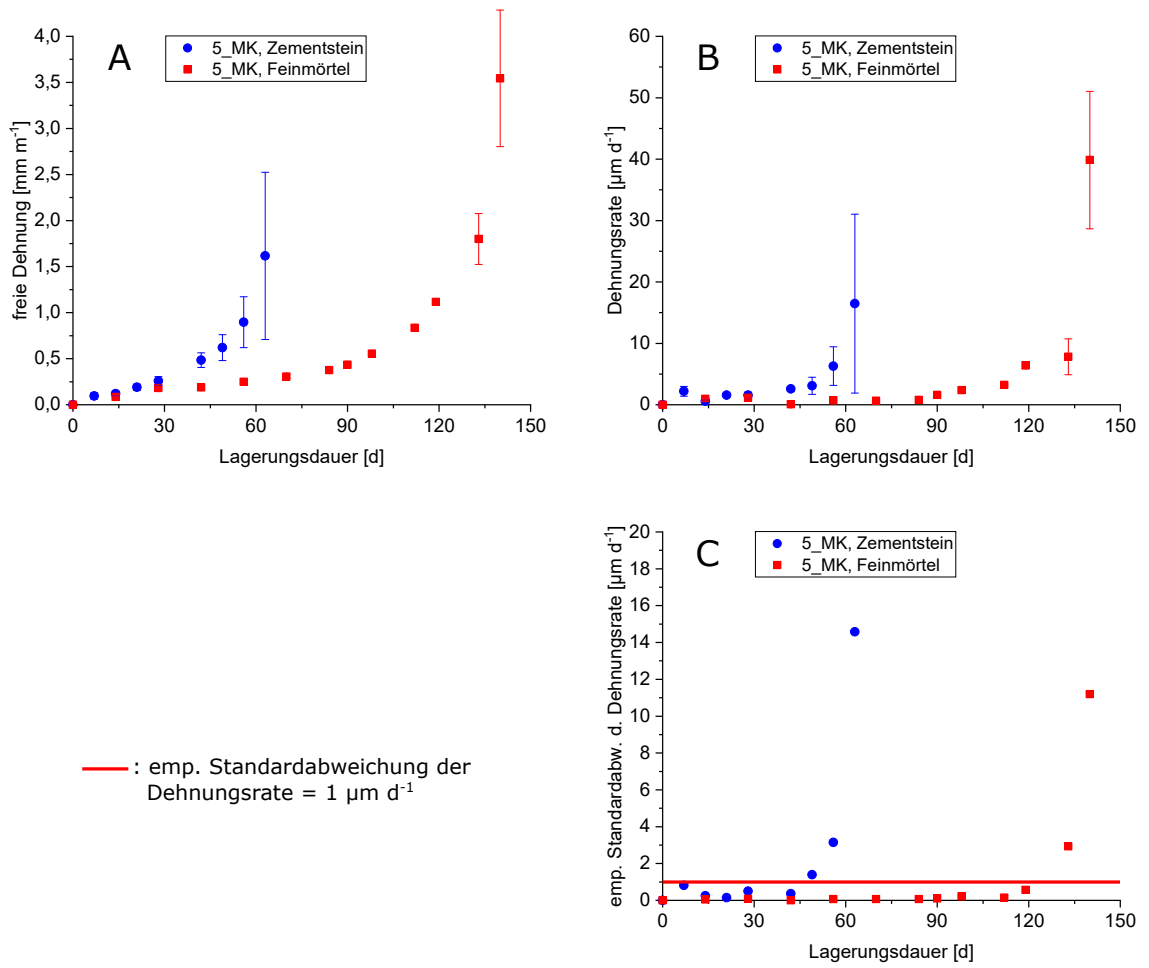


Abbildung 23 Lagerungsversuche an Flachprismen aus Feinmörtel und Zementstein mit metakaolinhaltigem Bindemittel (5_MK, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) bis zum Zeitpunkt des Bruchversagens. A: freie Dehnung; B: Rate der freien Dehnung; C: empirische Standardabweichung der Dehnungsrate. Die Übergänge von niedrigeren zu höheren Dehnungsraten wurden in der Darstellung der empirischen Standardabweichung der Dehnungsraten ab deutlichsten erkennbar (C).

5.1.2. Schadensbild in Flachprismen

Frühere Untersuchungen an dünnwandigen Hohlzylindern zeigten, dass der Übergang von der ersten Dehnungsphase mit niedrigen Dehnungsraten zur zweiten Dehnungsphase mit hohen Dehnungsraten erfolgt, wenn der durch die Bildung von Ettringit generierte Expansionsdruck die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix übersteigt [Müllauer u. a. 2013]. Im Fall von Flachprismen muss aufgrund der größeren Abmessungen jedoch von einer ausgeprägten Zonierung des Probekörpergefüges ausgegangen werden, da von der Probekörperoberfläche aus Konzentrationsgradienten sowohl in Bezug auf gelöste Ionen als auch sekundär kristallisierte Stoffe bestehen. Bei Zementstein- und Feinmörtelprobekörpern konnten im Querschnitt nach etwa dreimonatiger Lagerung in einer Natriumsulfatlösung mit $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ unabhängig von der Bindemittelzusammensetzung helle Bänder parallel zur Probenkörperoberfläche beobachtet werden (Abb. 24), wie sie für vergleichbare Sulfatkonzentrationen auch von anderen Autoren in Zementstein und Mörtel beobachtet werden [Gollop u. a. 1992]. Unmittelbar unter der Probenoberfläche waren darüber hinaus nicht verfüllte Risshorizonte erkennbar. Diese könnten zu früheren Lagerungsdauern möglicherweise ebenfalls mit Gips verfüllt gewesen sein, scheinen aber anschließend von der Oberfläche aus wieder ausgelaugt worden zu sein. Das Entstehen der Risshorizonte als Trocknungs- oder Präparationsartefakt kann jedoch nicht vollkommen ausgeschlossen werden, ist aber unwahrscheinlich, da oberflächliche Abplatzungen an Flachprismen häufig nach einigen Monaten bereits in der Lösungslagerung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) beobachtet werden konnten.

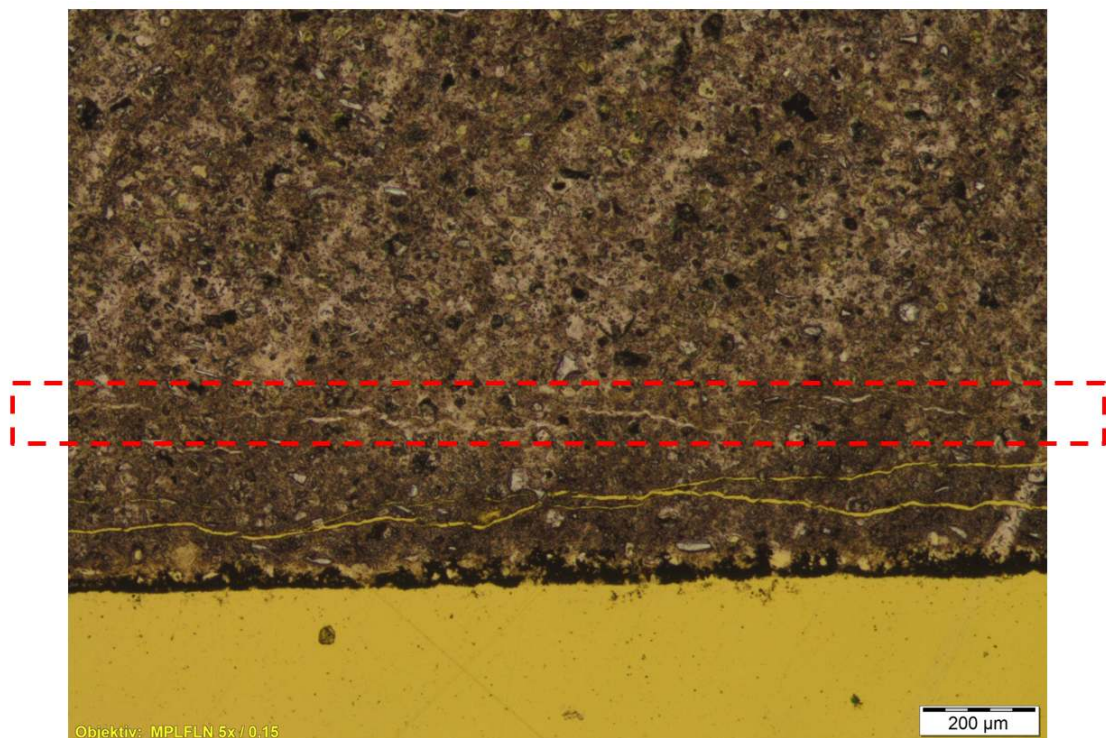


Abbildung 24 Lichtmikroskopische Aufnahme (Dünnschliff) aus dem Querschnitt eines Zementsteinflachprismas (Bindemittel: 36_GGBS, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 77 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Der Gips-/Ettringithorizont (parallel zur Probenoberfläche) ist rot markiert.

Nach Lagerung in einer hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) konnte bei Proben aus Feinmörtel mit Portlandzement als Bindemittel beobachtet werden, dass sich Gipsbildungen vor allem entlang von Gesteinskorn Grenzen anreichern, was mit den Befunden anderer Autoren korreliert [El-Hachem u. a. 2012; Irassar u. a. 2003; Lipus 2018; Santhanam u. a. 2003]. Die elektronenmikroskopische Untersuchung dieser Gesteinskorn Grenzen zeigte, dass diese Gipsbildungen in unmittelbarer Nähe zu Portlanditanreicherungen entstanden sind (vgl. Abb. 25). Es wurde beobachtet, dass dabei der sekundäre Gips tendenziell zwischen Gesteinskorn und Portlanditanreicherung kristallisierte, was darauf hinweist, dass die initiale sekundäre Gipskristallisation wahrscheinlich bevorzugt unmittelbar innerhalb der ITZ stattfand. Dies erscheint plausibel, da einerseits aufgrund der erhöhten Porosität an der Gesteinskorn Grenze vergleichsweise viel Kristallisationsraum für sekundären Gips zur Verfügung steht (vgl. [Santhanam u. a. 2003]) und andererseits durch die direkte Nähe zu Portlandit von einer lokal erhöhten Calciumkonzentration ausgegangen werden kann. Sekundärer Ettringit bildete sich hingegen offenbar feiner verteilt in der Bindemittelmatrix (Abb. 25), was wahrscheinlich dadurch erklärt werden kann, dass die Ettringitbildung durch externen Sulfateintrag in Poren mit Durchmessern von $10 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$ zu einer Überschreitung der Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix führen kann [Müllauer u. a. 2013] und so neuer Kristallisationsraum entsteht, d.h. die sekundäre Ettringitbildung nicht wie die sekundäre Gipsbildung auf die erhöhte Porosität der ITZ angewiesen ist. Des Weiteren zeigte die elektronenmikroskopische Untersuchung, dass die sekundäre Ettringitbildung der Gipsbildung vorauslief (Abb. 25), was mit den Befunden anderer orts aufgelöster Analyseverfahren korreliert [El-Hachem u. a. 2012; Stroh u. a. 2015] und thermodynamisch begründbar ist, da für die Bildung von Ettringit bei sonst gleichen Parametern geringere Sulfatkonzentrationen erforderlich sind als für die Bildung von Gips [Bellmann u. a. 2006].

Zur besseren Abbildung möglicher Einflüsse der ITZ wurden exemplarisch Normmörtelprismen ($w/b = 0,5$) aus SR-Portlandzement (PC L) mikroskopisch untersucht. Nach Lagerung in einer hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) wurden Dehnungen deutlich oberhalb von $1,0 \text{ mm m}^{-1}$ ermittelt (Abb. 26). An Gesteinskorn Grenzen konnten zahlreiche Gipsanreicherungen beobachtet werden (Abb. 27, 28 und 29), wie sie von anderen Autoren für Portlandzemente mit hohem Sulfatwiderstand bei vergleichbaren Sulfatkonzentrationen nachgewiesen wurden [Brown u. a. 2000; El-Hachem u. a. 2012; Lipus 2018]. Des Weiteren wurde im äußersten Bereich des Flachprismas beobachtet, dass Gips wieder gelöst wurde, was höchstwahrscheinlich auf eine oberflächliche Auslaugung von Calcium zurückgeführt werden kann und vergleichbar mit Befunden ist, nach denen der Stabilitätsbereich von Gips im Zuge des fortschreitenden Sulfatangriffs von der Probenoberfläche aus wieder verlassen wird [Stroh u. a. 2015]. Dieser Befund stützt die Annahme, dass auch durchgängige "Gipshorizonte" parallel zur Probenoberfläche wieder gelöst werden können, was unabhängig von der Bindemittelart an Dünnschliffen von Zementstein- und Feinmörtelproben beobachtet werden kann (vgl. Abb. 24).

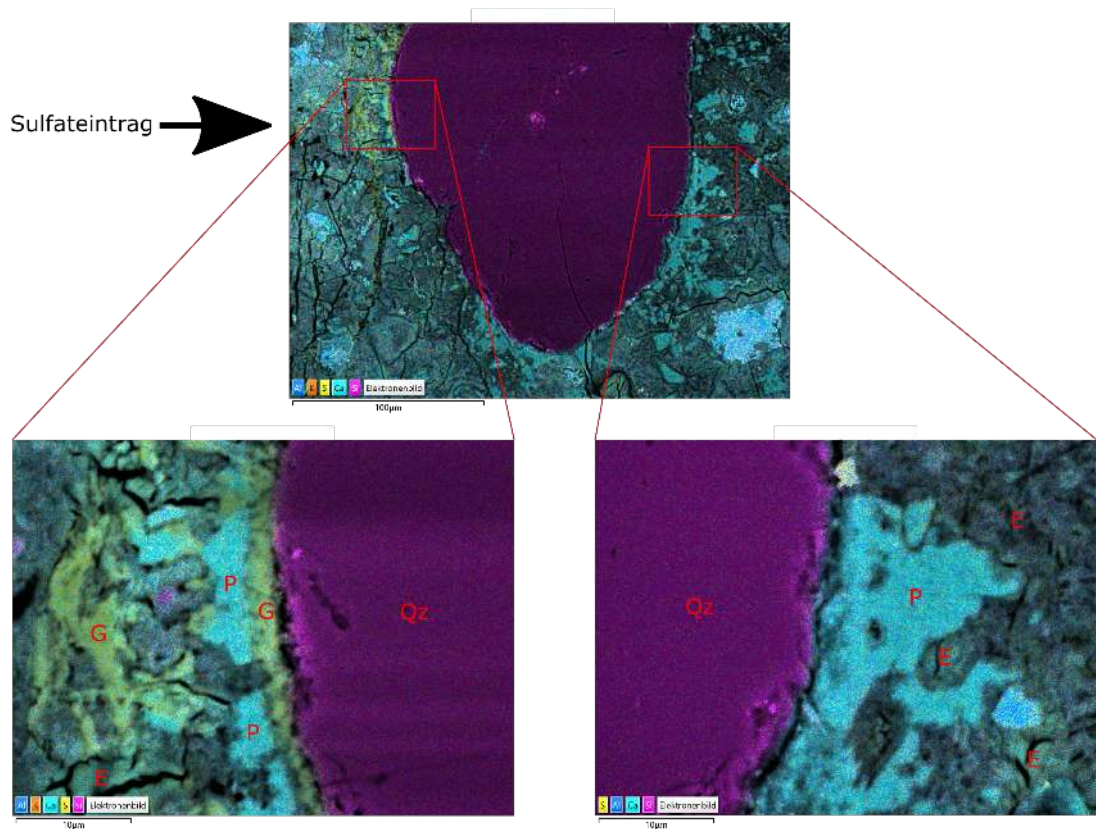


Abbildung 25 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Feinmörtelflachprismas (Bindemittel OPC H, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5, Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die Bildmitte der oberen Abbildung befindet sich in einer Probentiefe von etwa 1 mm. Der Sulfateintrag vom linken Bildrand her hat an der Grenze des Quarzkorns zu einer Gipsbildung zwischen Gesteinskorn und Portlanditanreicherung geführt. Sekundärer Ettringit ist hingegen in der Bindemittelmatrix verteilt. Überlagerungsbilder aus Rückstreuerelektronenbildern mit EDX-Elementverteilungen. Qz: Quarz; P: Portlandit; E: Ettringit; G: Gips.

Bei Normmörtelflachprismen ist nach einer Lagerungsdauer von 430 d zwar eine Häufung der Gipsanreicherungen nahe der Probenoberfläche erkennbar (vgl. Abb. 29), allerdings traten die Gipsanreicherungen generell nicht an allen Gesteinskorn Grenzen gleich verteilt auf, weder im äußeren Probenbereich noch im Probeninneren. Die Gipsanreicherungen schienen sich somit an bestimmten Gesteinskörnern bevorzugt auszubilden, während sich an Grenzflächen benachbarter Gesteinskörner keine Gipsanreicherungen bildeten. Zwischen den Gipsbildungen benachbarter Gesteinskorn Grenzen konnten ebenfalls mit Gips verfüllte Risse beobachtet werden, welche die Gipsbildungen untereinander verbanden (vgl. Abb. 30). Diese Verteilung der Gipsanreicherungen könnte aus einer unmittelbar vorhergehenden Dehnung der Bindemittelmatrix resultieren, da eine solche Dehnung zum partiellen Ablösen der Gesteinskörnung vom Zementstein sowie zur Bildung von Rissen im Zementstein führen könnte, wie es für den Fall der sekundären Ettringitbildung bei wärmebehandelten Betonen beschrieben wurde [Taylor u. a. 2001]. Die Frage, ob die Dehnung der Bindemittelmatrix der Flachprismen aus SR-Portlandzementstein durch eine (verminderte) Ettringitbildung und/oder Gipsbildung verursacht wurde, wird in Kap. 5.2.1 näher betrachtet. Die Verfüllung der durch die Dehnung der Bindemittelmatrix entstan-

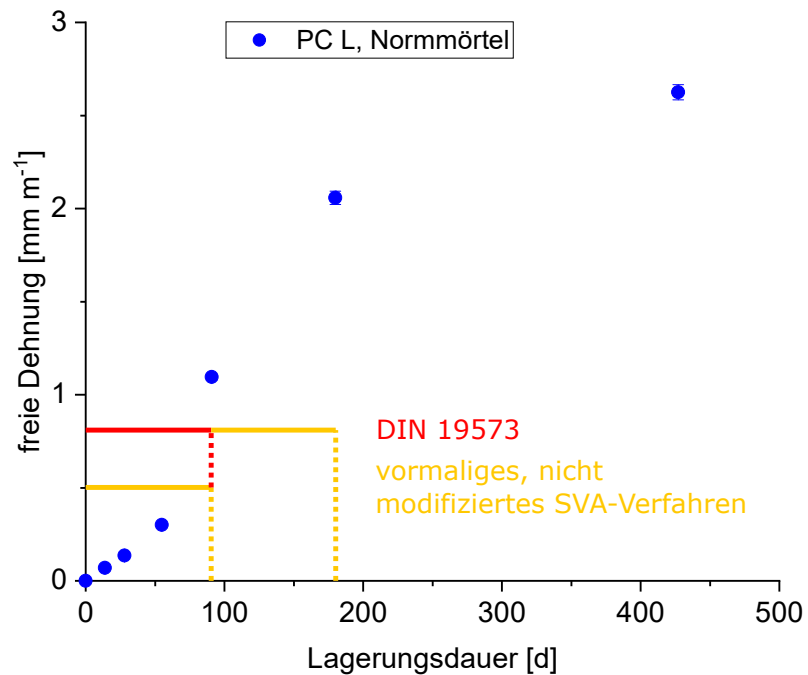


Abbildung 26 Lagerungsversuch an Normmörtelfachprismen aus SR-Portlandzement (PC L, Vorlagerung 14 d, w/b = 0,5) in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Nach einer Lagerungsdauer von etwa 90 d wurde eine Dehnung von über $1,0 \text{ mm m}^{-1}$ beobachtet. Makroskopische Risse wurden jedoch nicht beobachtet. Damit hätte dieser SR-Portlandzement das Prüfkriterium einiger Testverfahren, welche hochkonzentrierte Sulfatlösungen verwenden, überschritten (z.B. DIN 19573 und das vormalige, nicht modifizierte SVA-Verfahren).

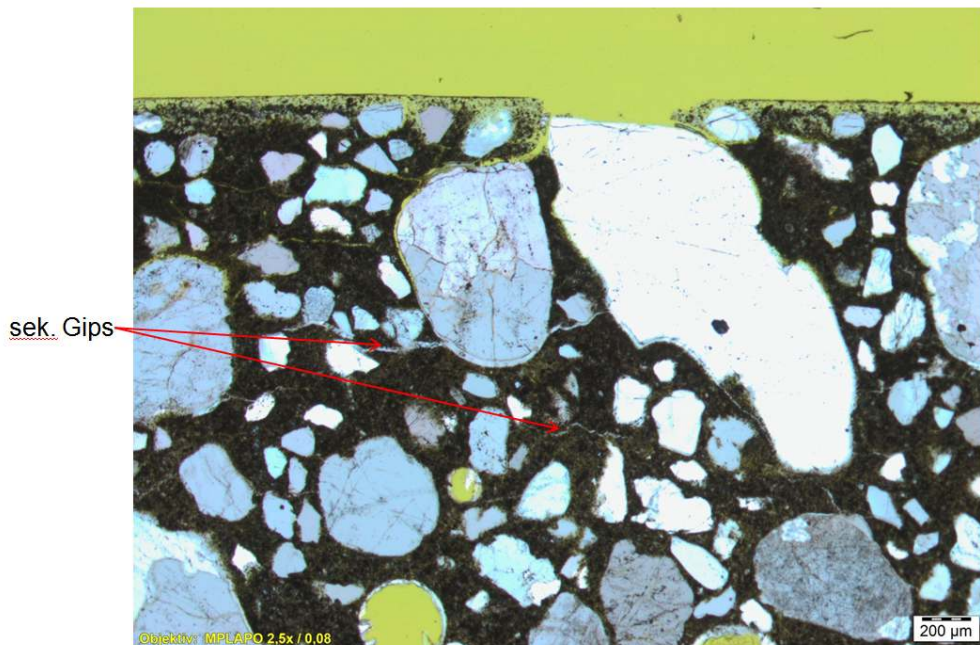


Abbildung 27 Lichtmikroskopische Aufnahme aus dem Querschnitt eines Normmörtelfachprismas (Bindemittel PC L (SR-Portlandzement, Vorlagerung 14 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 430 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), Probenrand. Gipsanreicherungen sind bänderförmig an Gesteinskorngrenzen und teilweise in der Bindemittelmatrix verteilt.

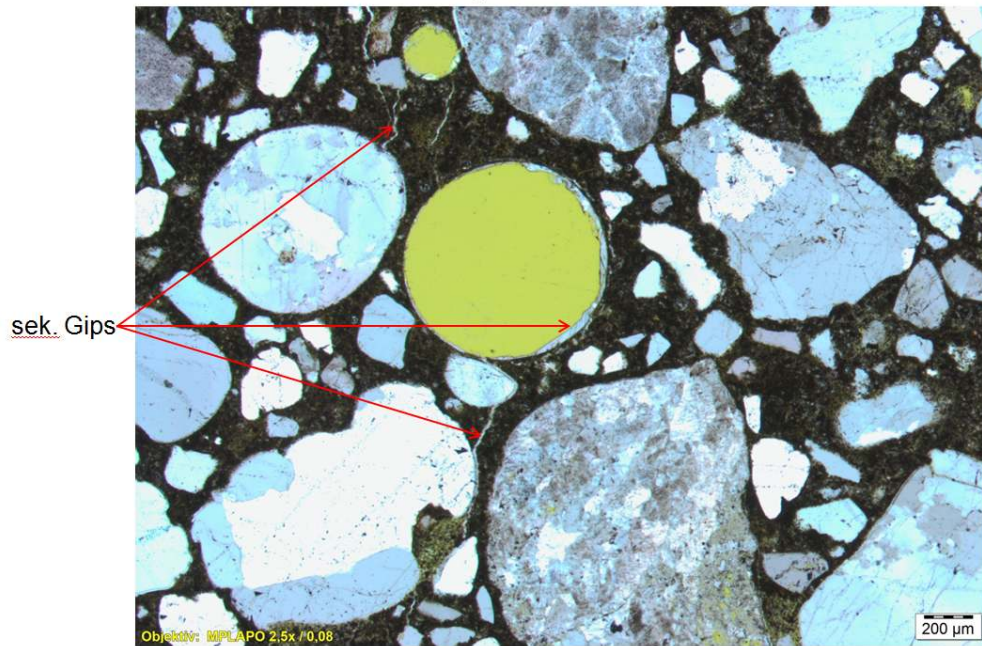


Abbildung 28 Lichtmikroskopische Aufnahme aus dem Querschnitt eines Normmörtelflachprismas (Bindemittel PC L (SR-Portlandzement, Vorlagerung 14 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 430 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), Probenmitte. Gipsanreicherungen sind bänderförmig an Gesteinskorngrenzen und teilweise in der Bindemittelmatrix verteilt.

denen Hohlräume und Risse mit sekundärem Gips könnte das Gefüge der Probekörper stabilisieren und damit erklären, warum Flachprismen aus SR-Portlandzementstein nach Lagerung in hochkonzentrierter Natriumsulfatlösung zwar erhebliche freie Dehnungen aufweisen können, es aber trotzdem nicht zu einem Bruchversagen der Flachprismen kommt [Rickert 2016].

Die ungleichmäßige Verteilung von Gipsbildungen innerhalb einer Probentiefe setzte sich nach ausreichend langer Lagerungsdauer in Natriumsulfatlösung bis ins Probeninnere der Flachprismen fort. So können in Mörtelflachprismen nach einer Lagerung von 430 d selbst noch in einer Probentiefe von 4 mm an einigen Gesteinskorngrenzen deutliche Gipsbildungen beobachtet werden (Abb. 31). Die dabei stark variierenden Mächtigkeiten der Gipsanreicherungen könnten möglicherweise wie oben beschrieben auf zeitlich versetzte Kristallisation hinweisen, d.h. dass erst eine ausreichend starke Dehnung der Bindemittelmatrix die Ausbildung eines verbindenden Risses verursacht und damit den Transport von Sulfat an die bis zu diesem Zeitpunkt noch gipsfreie Grenzfläche ermöglichen würde. In unmittelbarer Nähe der Gipsanreicherungen konnten außerdem in einigen Fällen Anreicherungen von Calcium festgestellt werden, welche höchstwahrscheinlich auf Portlandit zurückzuführen sind (Abb. 32 und 33). Da eine sekundäre Bildung von Portlandit auf Gips unter dem Einfluss einer hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung nicht plausibel erscheint, könnten die noch vorhandenen Portlanditanreicherungen Reste einer größeren Portlanditanreicherung an der Gesteinskorngrenze sein, welche im Zuge des Sulfateintrags gelöst und dadurch indirekt in Gips umgewandelt wurde. Da in unmittelbarer Nähe zu Portlandit von einer lokal erhöhten Calciumkonzentration ausgegangen werden kann, müsste eine solche

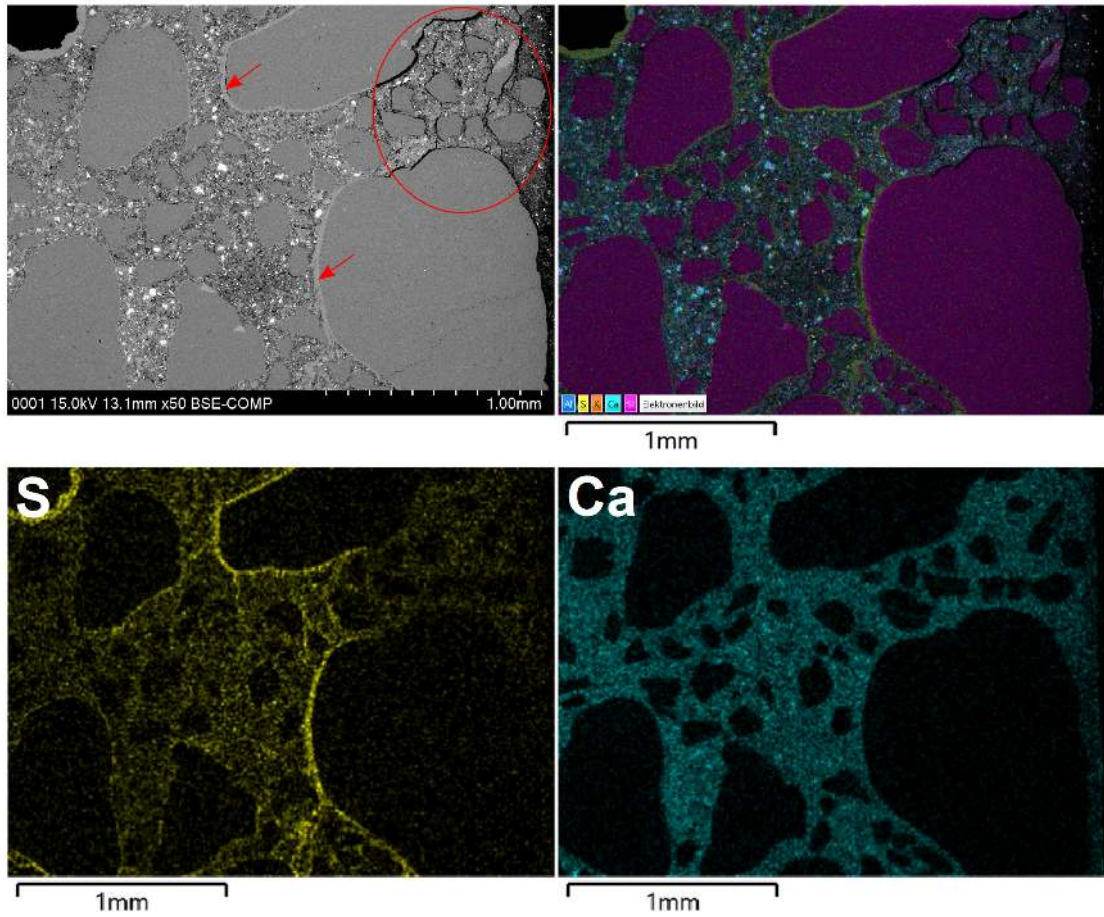


Abbildung 29 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Normmörtelflachprismas (Bindemittel PC L (SR-Portlandzement, Vorlagerung 14 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 430 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), der rechte Bildrand entspricht der Probenoberfläche. An den Grenzflächen einiger Gesteinskörner haben sich Gipsanreicherungen gebildet (rote Pfeile). Unmittelbar unterhalb der Probenoberfläche wurde Gips wieder gelöst (roter Kreis). Oben links: Rückstreuelektronenbild. Oben rechts: Überlagerungsbild mit EDX-Elementverteilungen. Unten: Elementverteilungen von Schwefel und Calcium.

indirekte Umwandlung von Portlandit in Gips an einer Gesteinskorngrenze gegenüber einer Gipsbildung in der Bindemittelmatrix thermodynamisch und reaktionskinetisch begünstigt sein.

Der Vergleich des mikroskopischen Erscheinungsbildes von Mörtel- und Zementsteinproben des SR-Portlandzements zeigte, dass bei Abwesenheit einer Gesteinskörnung sich eine Vielzahl von Gipsbändern parallel zur Probenoberfläche bildete, wenn die Proben in hochkonzentrierter Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) gelagert werden (Abb. 35 und 36). Im Gegensatz zu Mörtelprismen verteilten sich die Gipsbildungen innerhalb einer bestimmten Probentiefe gleichmäßig, da keine Gesteinskorngrenzen vorhanden waren, denen sie bevorzugt ins Probeninnere folgen können. Analog zu den Mörtel- und Feinmörtelflachprismen wurde beobachtet, dass sich Gips bevorzugt zunächst unmittelbar an Portlanditanreicherungen bildete, wobei im Fall von Zementstein diese Portlanditanreicherungen in der Bindemittelmatrix zufällig verteilt waren und sich aufgrund der

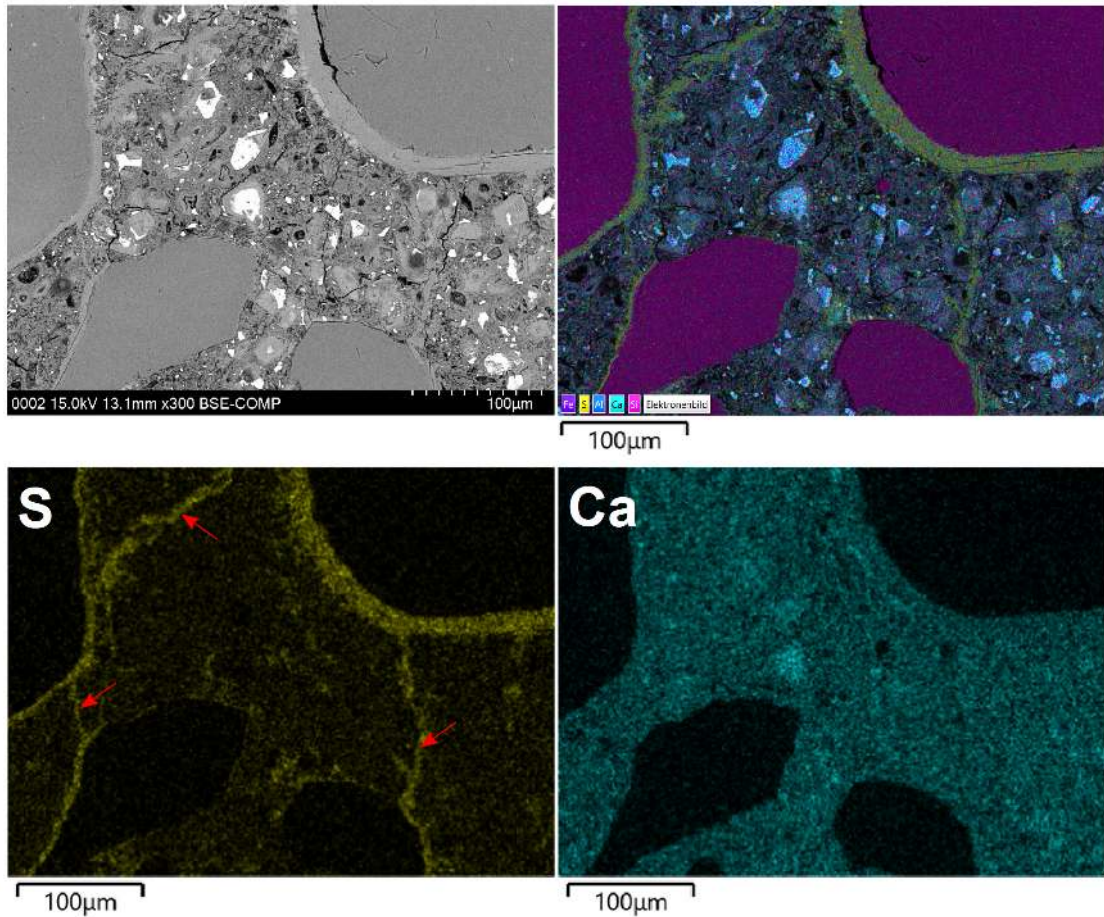


Abbildung 30 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Normmörtelflachprismas (Bindemittel PC L (SR-Portlandzement, Vorlagerung 14 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 430 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), die Bildmitte befindet sich etwa 1,5 mm unterhalb der Probenoberfläche. Zwischen den Gipsbildungen an einigen Gesteinskorngrenzen sind mit Gips verfüllte verbindende Risse ausgebildet worden (rote Pfeile). Oben links: Rückstreuerelektronenbild. Oben rechts: Überlagerungsbild mit EDX-Elementverteilungen. Unten: Elementverteilungen von Schwefel und Calcium.

fehlenden Gesteinskörnung nicht an einer ITZ bilden konnten (Abb. 36). Wie bei den Mörtelflachprismen (vgl. Abb. 29) wurde ein Abbau von Gips unmittelbar unterhalb der Probenoberfläche beobachtet, was wahrscheinlich auf die Auslaugung von Calcium durch die Lagerungslösung zurückzuführen ist. Infolge des Abbaus der Gipshorizonte blieben unverfüllte Risse parallel zur Probenoberfläche zurück (Abb. 35, linker Bildbereich), was bei den Flachprismen mit zunehmender Lagerungsdauer zu einer Ablösung der äußeren Probenschichten führte. Es ist davon auszugehen, dass die Ablösung solcher oberflächlichen Schollen dazu führt, dass die unverdünnte Lagerungslösung Probenbereiche direkt erreichen kann, welche eigentlich in einer tieferen Probentiefe liegen, d.h. die Ablösung großflächiger Schollen könnte die effektive Probenoberfläche in Richtung Probeninneres verschieben. Da sich in Mörtelproben die Gipsbildungen bevorzugt entlang der Gesteinskorngrenzen ausbreiteten, waren die Gipsbildungen weniger streng parallel zur Probenoberfläche orientiert (vgl. Abb. 34). Dies führte dazu, dass bei Mörtelproben infolge der Calciumauslaugung keine oberflächennahen Rissprofile entstanden, was dazu führte, dass an Mörtelflachprismen im Gegensatz zu Zementsteinflachprismen (jeweils gleicher

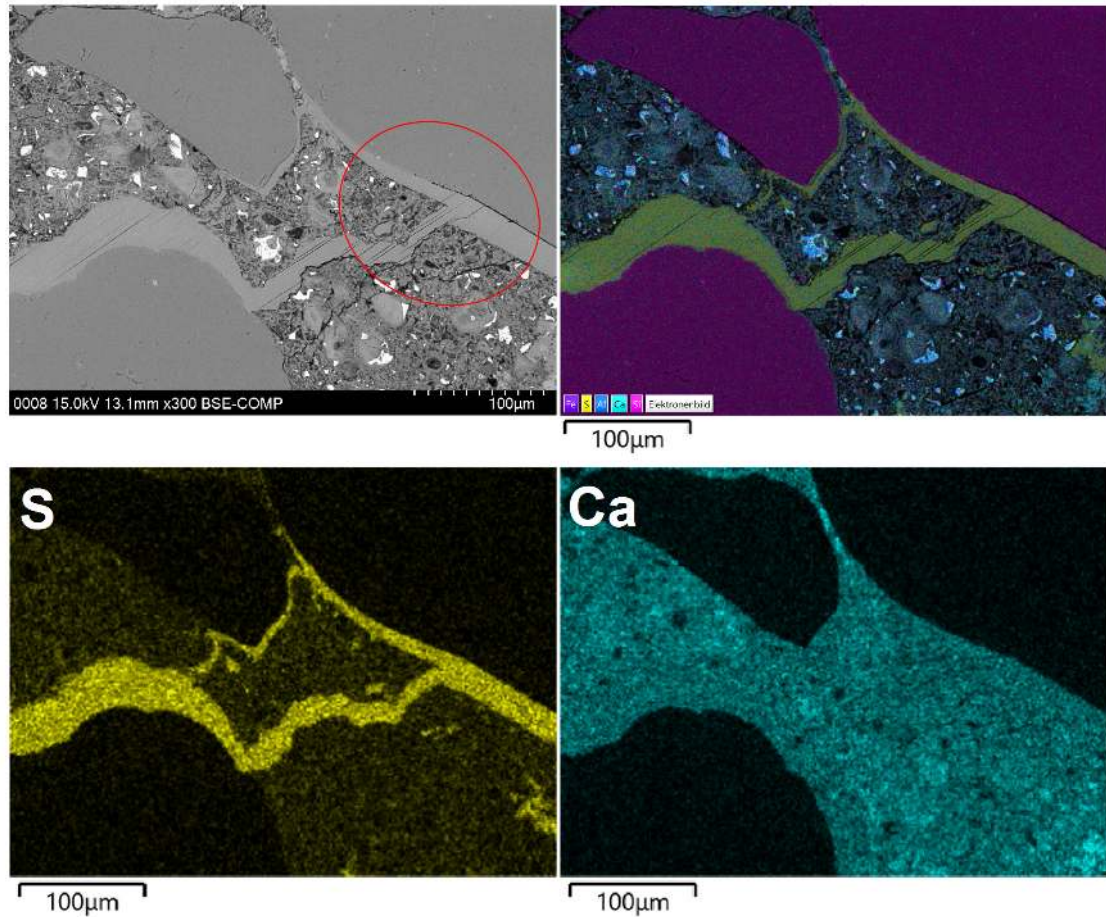


Abbildung 31 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Normmörtelflachprismas (Bindemittel PC L (SR-Portlandzement, Vorlagerung 14 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 430 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), die Bildmitte befindet sich etwa 4 mm unterhalb der Probenoberfläche. Die Gipsbildungen an den Gesteinskorngrenzen wiesen sehr unterschiedliche Mächtigkeiten auf, welche auch an verschiedenen Abschnitten einer Gesteinskorngrenze variierten (rote Markierung). Oben links: Rückstreuelektronenbild. Oben rechts: Überlagerungsbild mit EDX-Elementverteilungen. Unten: Elementverteilungen von Schwefel und Calcium.

SR-Portlandzement) nach gleicher Lagerungsdauer in Natriumsulfatlösung (30 g l^{-1}) keine großflächigen Abplatzungen an der Probenoberfläche beobachtet werden konnten.

Bei den Zementsteinflachprismen betrug die Auslaugungstiefe nach einer Lagerungsdauer von 410 d in $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ etwa 0,8 mm, was mit der Auslaugungstiefe von Gips der Mörtelprismen von ebenfalls 0,8 mm (nach 430 d) korrelierte (vgl. Abb. 34). Dies ist ein Indiz dafür, dass die Evolution des Stabilitätsbereiches von Gips vor allem von chemischen und physikalischen Eigenschaften des Bindemittels sowie von der Zusammensetzung der Lagerungslösung abhängig ist, nicht jedoch vom Vorhandensein einer Gesteinskörnung. Die Gesteinskörnung bestimmt stattdessen vor allem, wie die Gipsbildungen im Probeninneren räumlich verteilt vorliegen. Da die mikroskopische Bestimmung der Auslaugungstiefe mit Unsicherheiten behaftet ist, konnten etwaige Einflüsse der ITZ auf die Auslaugungstiefe möglicherweise mit der verwendeten Analytik nicht ermittelt werden.

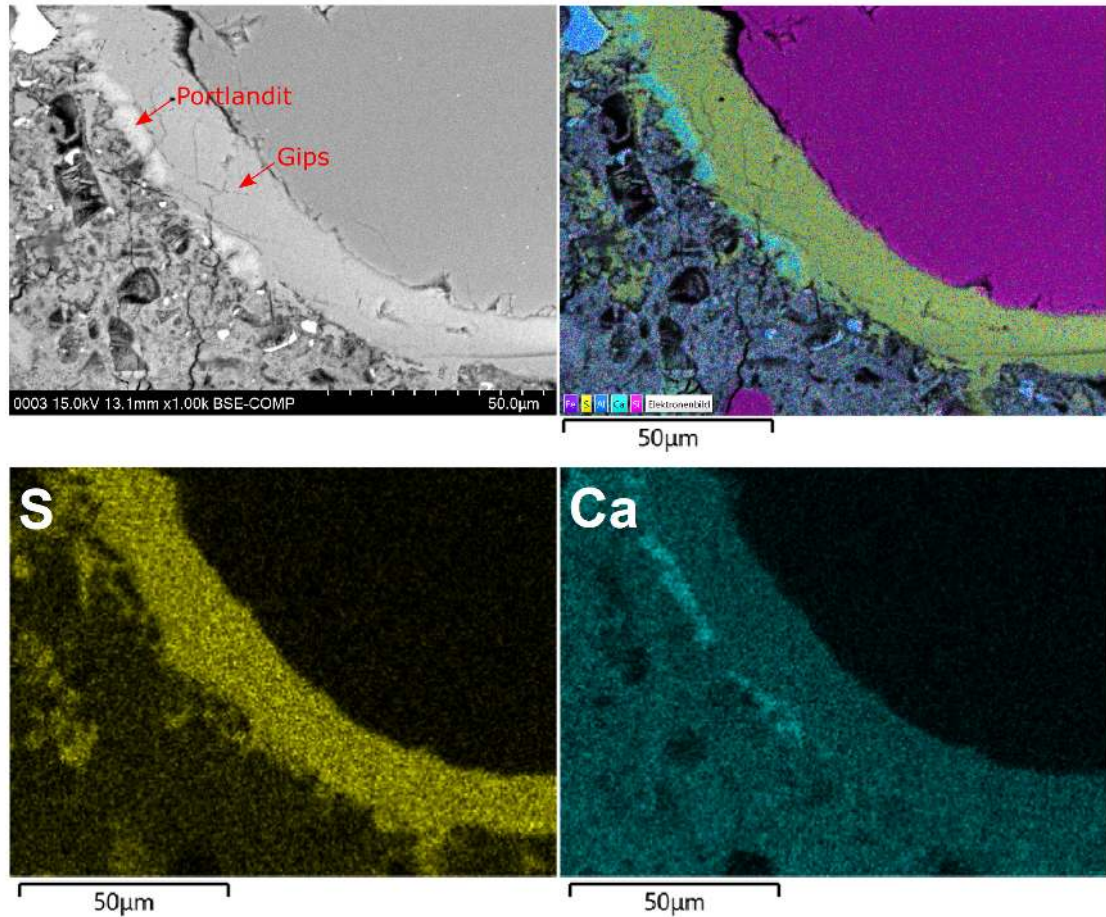


Abbildung 32 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Normmörtelflachprismas (Bindemittel PC L (SR-Portlandzement, Vorlagerung 14 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 430 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), die Bildmitte befindet sich etwa 1,4 mm unterhalb der Probenoberfläche. In direkter Nähe der Gipsbildung entlang der Gesteinskorngrenze konnte Portlandit beobachtet werden. Oben links: Rückstreuelektronenbild. Oben rechts: Überlagerungsbild mit EDX-Elementverteilungen. Unten: Elementverteilungen von Schwefel und Calcium.

Hüttensandhaltige Bindemittel zeigten nach Lagerung in einer hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) in der elektronenmikroskopischen Dünnschliffanalyse ebenfalls die Ausbildung von Gipshorizonten entlang von Gesteinskorngrenzen (Abb. 37). Die Gipsbildung fand im Vergleich zu reinem Portlandzement aber deutlich langsamer statt (vgl. Abb. 37), was einerseits wahrscheinlich auf das dichtere Gefüge des hüttensandhaltigen Bindemittels und andererseits auf das verminderte Angebot an gelöstem Ca^{2+} des Hochofenzements zurückzuführen sein dürfte. Bei Zementsteinflachprismen aus Hochofenzement konnte ferner beobachtet werden, dass die beginnende Gipsbildung räumlich nicht zwingend mit der sekundären Ettringitbildung assoziiert ist (Abb. 37).

Die elektronenmikroskopische Analyse von Feinmörtelflachprismen mit metakaolinhaltigem Bindemittel zeigte, dass sich vergleichbar zu Feinmörtel mit reinem Portlandzement Gipshorizonte bildeten, welche parallel zur Probenoberfläche verliefen (Abb. 38). Die Gipsbildungen waren dabei offenbar bevorzugt entlang von Gesteinskorngrenzen orientiert,

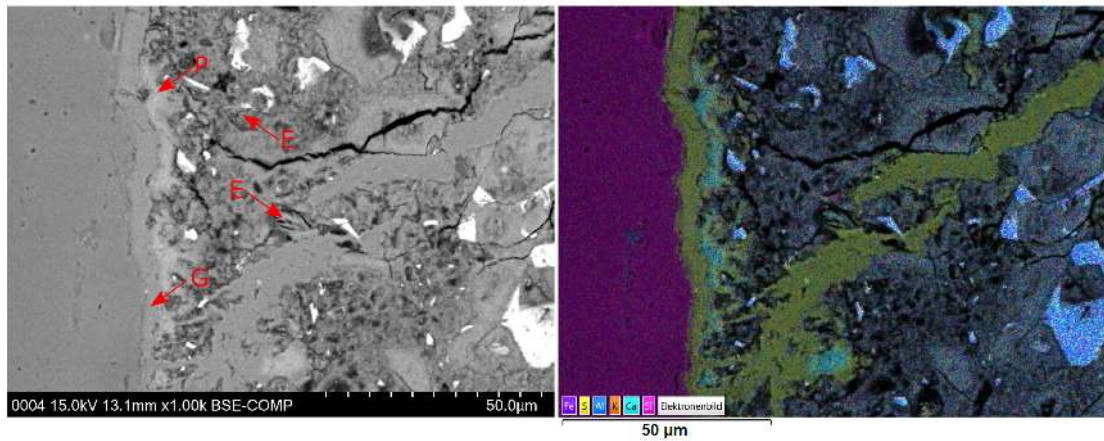


Abbildung 33 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Normmörtelflachprismas (Bindemittel PC L (SR-Portlandzement, Vorlagerung 14 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 430 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), die Bildmitte befindet sich etwa 1,6 mm unterhalb der Probenoberfläche. In direkter Nähe der Gipsbildung entlang der Gesteinskorngrenze konnte Portlandit beobachtet werden. Gips war vor allem an Gesteinskorngrenzen oder verbindenden Rissen zwischen Gesteinskorngrenzen ausgebildet, während Ettringit in der Bindemittelmatrix gebildet wurde (G: Gips; P: Portlandit; E: Ettringit). Links: Rückstreuerelektronenbild. Rechts: Überlagerungsbild mit EDX-Elementverteilungen.

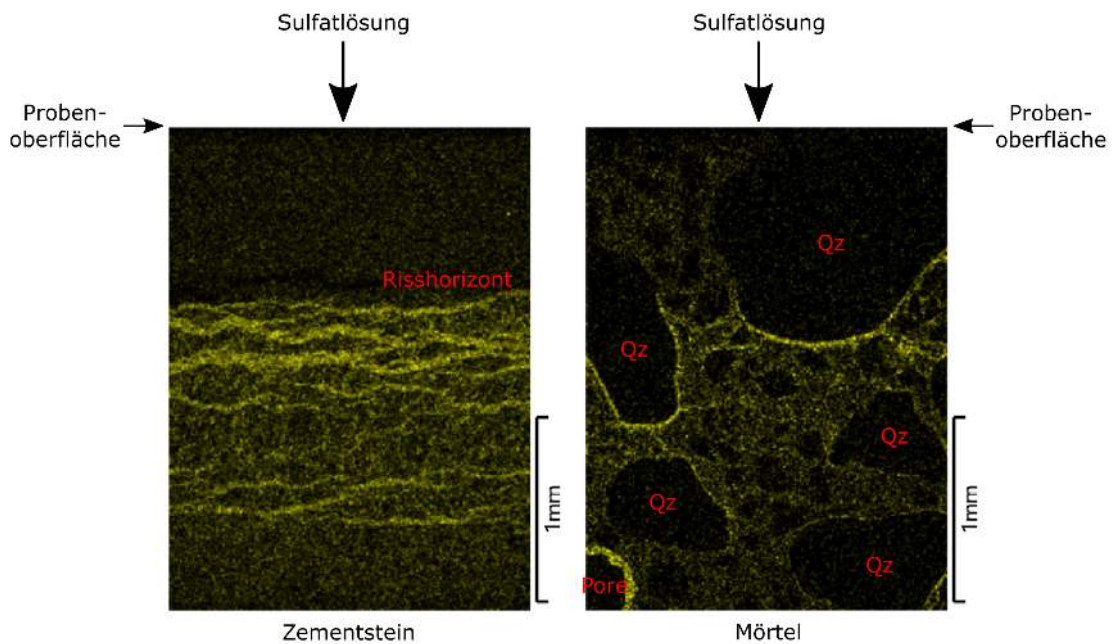


Abbildung 34 EDX-Elementkartierung von Schwefel aus dem Querschnitt eines Zementsteinflachprismas (links) und eines Normmörtelflachprismas (rechts) (Bindemittel PC L (SR-Portlandzement), Dünnschliffe) nach einer Lagerungsdauer von 410 d (Zementstein, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) bzw. 430 d (Normmörtel, Vorlagerung 14 d, w/b = 0,5) in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), die Probenoberfläche befindet sich am oberen Bildrand. Der Abbau der Gipsbildungen infolge der Calciumauslaugung ist in beiden Probenarten bis in eine Tiefe von etwa 0,8 mm vorangeschritten. Bei Zementsteinflachprismen führte die Auslaugung der streng parallel zur Probenoberfläche orientierten Gipshorizonte zur Ausbildung von Risshorizonten und großflächigen Abplatzungen der Probenoberfläche. Qz: Quarz.

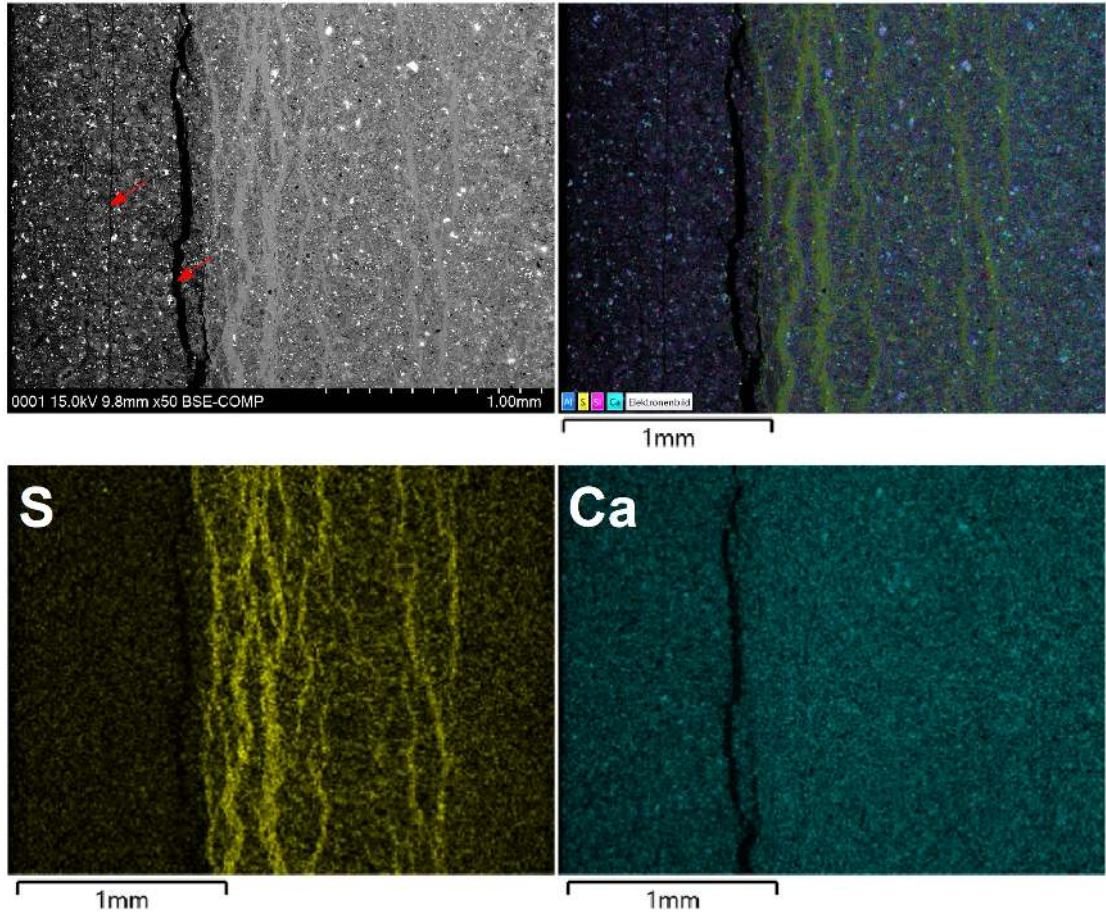


Abbildung 35 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Zementsteinflachprismas (Bindemittel PC L (SR-Portlandzement, Vorlagerung 14 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 410 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), die Probenoberfläche befindet sich am linken Bildrand. Direkt unterhalb der Probenoberfläche wurden offenbar Gipshorizonte infolge der Calciumauslaugung wieder gelöst und haben unverfüllte Risse zurückgelassen (rote Pfeile). Oben links: Rückstreuerelektronenbild. Oben rechts: Überlagerungsbild mit EDX-Elementverteilungen. Unten: Elementverteilungen von Schwefel und Calcium.

was dazu führte, dass der Abstand der Gipshorizonte von der Lage und Größe der Gesteinskörner beeinflusst zu sein schien (Abb. 38, rote Pfeile).

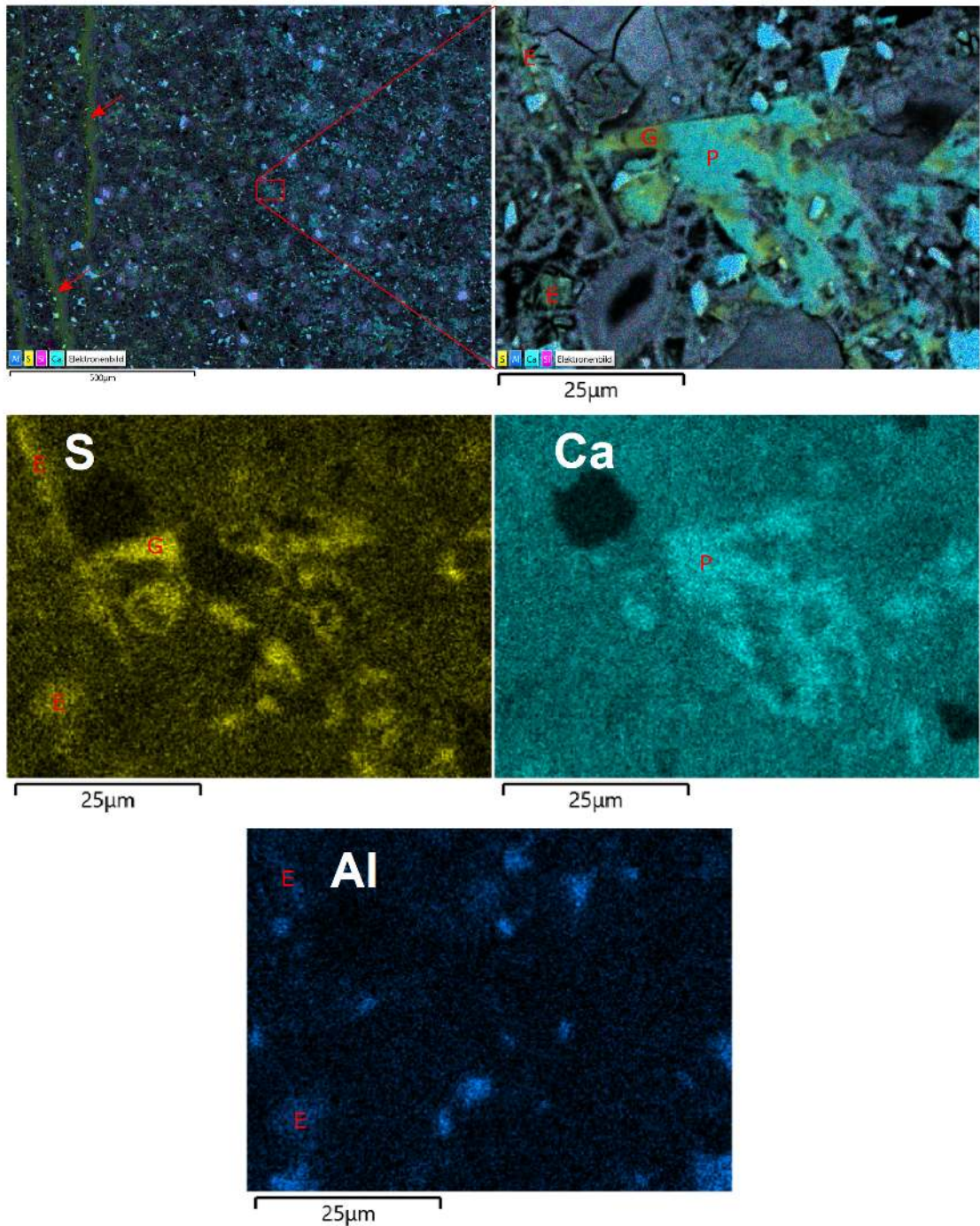


Abbildung 36 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Zementsteinflachprismas (Bindemittel PC L (SR-Portlandzement, Vorlagerung 14 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 410 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), der Sulfateintrag erfolgte aus der linken Bildrichtung. Die Bildmitte befindet sich etwa 2,6 mm unterhalb der Probenoberfläche. Sekundärer Gips bildete sich bevorzugt an Portlanditanreicherungen. Der initialen Gipsbildung folgte bei zunehmendem Sulfateintrag die Ausbildung von parallel zur Probenoberfläche verlaufenden Gipshorizonten (rote Pfeile). Oben: Überlagerungsbilder aus Rückstreuelektronenbildern mit EDX-Elementverteilungen. Unten: Elementverteilungen von Schwefel, Calcium und Aluminium. P: Portlandit; E: Ettringit; G: Gips.

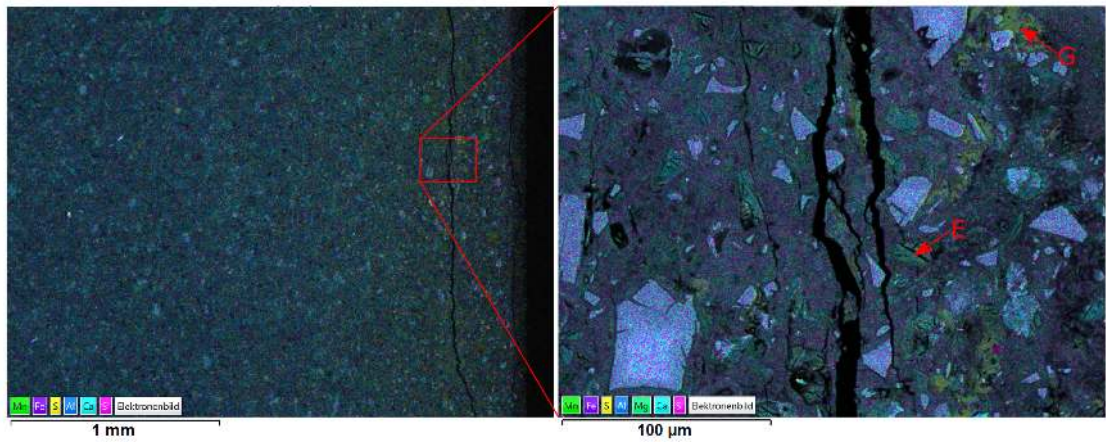


Abbildung 37 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Feinmörtelflachprismas (Bindemittel 36_GGBS, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5, Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 39 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die Probenoberfläche befindet sich am rechten Bildrand. Der Sulfateintrag hat zur Ausbildung von ersten Gipsanreicherungen geführt, welche räumlich nicht mit der (vorauslaufenden) sekundären Ettringitbildung assoziiert sind. Überlagerungsbilder aus Rückstreuelektronenbildern mit EDX-Elementverteilungen. E: Ettringit; G: Gips.

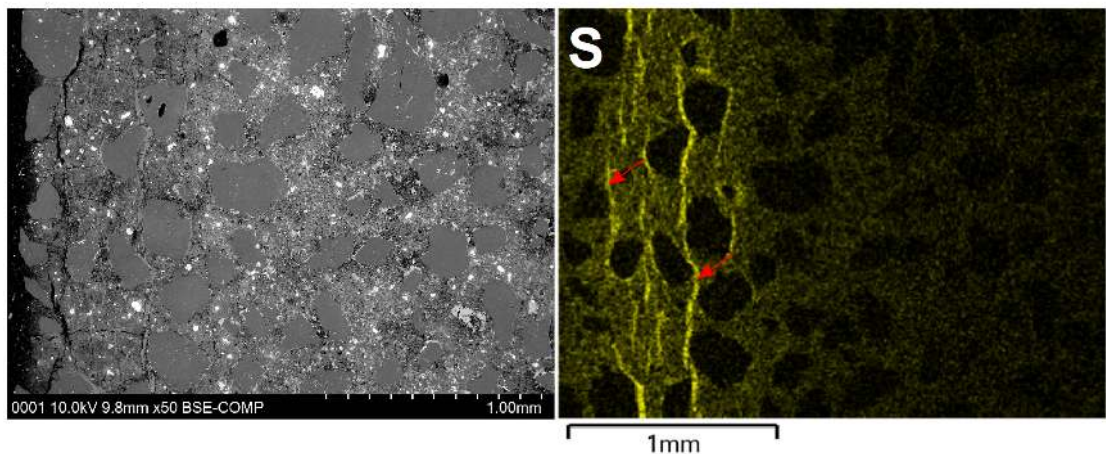


Abbildung 38 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Feinmörtelflachprismas (Bindemittel 5_MK, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5, Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 140 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die Probenoberfläche befindet sich am linken Bildrand. Der Sulfateintrag hat zur Ausbildung von Gipsanreicherungen geführt (rote Pfeile), welche parallel zur Probenoberfläche verlaufen. Links: Rückstreuelektronenbild. Rechts: EDX-Elementverteilung von Schwefel.

5.1.3. Nachverfolgung des Sulfateintrags

Der externe Sulfatangriff ist durch einen Konzentrationsgradienten von der angreifenden Lagerungslösung zum Probeninneren gekennzeichnet. Der Sulfateintrag wurde über die Messung von Schwefelprofilen (LA-ICP-MS) an Dünnschliffen oder Scheibenquerschnitten bestimmt, wodurch Änderungen des Schwefelgehalts innerhalb der Feststoffe der Probe über die Probentiefe verfolgt werden konnten. Dies bedeutet, dass der Sulfateintrag in der Porenlösung bereits weiter fortgeschritten sein konnte als im Feststoff, falls durch die anfängliche Sulfatanreicherung in der Porenlösung noch nicht die erforderliche Übersättigung für die Bildung von Ettringit oder Gips erreicht wurde.

Es konnte bei Flachprismen beobachtet werden, dass das Bruchversagen des Probekörpers infolge der Bildung von Makrorissen bevorzugt genau dann eintrat, wenn die Bildung von sekundärem Ettringit und/oder Gips eine Probentiefe von etwa 1,5 mm – 2,5 mm erreichte (Abb. 39). Eine vollumfängliche Schädigung des gesamten Probenquerschnitts war demnach offenbar nicht erforderlich, um Risse durch den gesamten Querschnitt zu erzeugen. Diese Beobachtung legt nahe, dass der von neu gebildetem Ettringit und/oder Gips ausgehende Expansionsdruck ausreichend groß ist, um die Zugfestigkeit des Probengefüges nicht nur auf mikroskopischer Ebene, sondern auch makroskopisch zu überschreiten. Die ortsaufgelöste Röntgendiffraktometrie bestätigte, dass bei Zementsteinflachprismen zum Zeitpunkt des Bruchversagens eine erhöhte Ettringitkonzentration bis in eine Probentiefe von ungefähr 2 mm nachweisbar war und dabei erwartungsgemäß Monocarbonat und Portlandit zunehmend verbraucht wurden (Abb. 40).

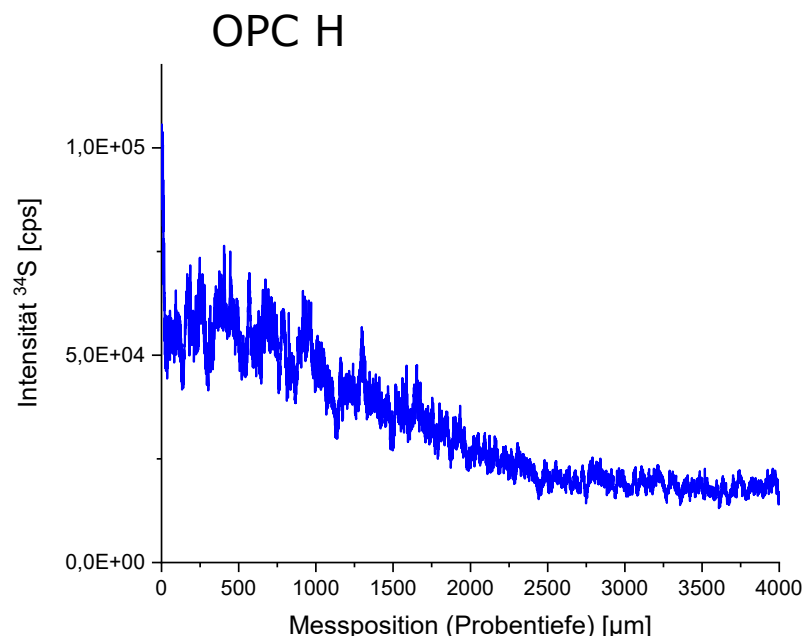


Abbildung 39 Profil (LA-ICP-MS) des Schwefelgehaltes aus dem Querschnitt eines Zementsteinflachprismas (Bindemittel OPC H, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5 (Probenscheibe) nach einer Lagerungsdauer von 28 d (Zeitpunkt des Bruchversagens) in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), die Probenoberfläche befindet sich bei Messposition $0 \mu\text{m}$. Unterhalb eines Schwefelmaximums nimmt die Schwefelkonzentration im Feststoff zum Probeninneren hin ab.

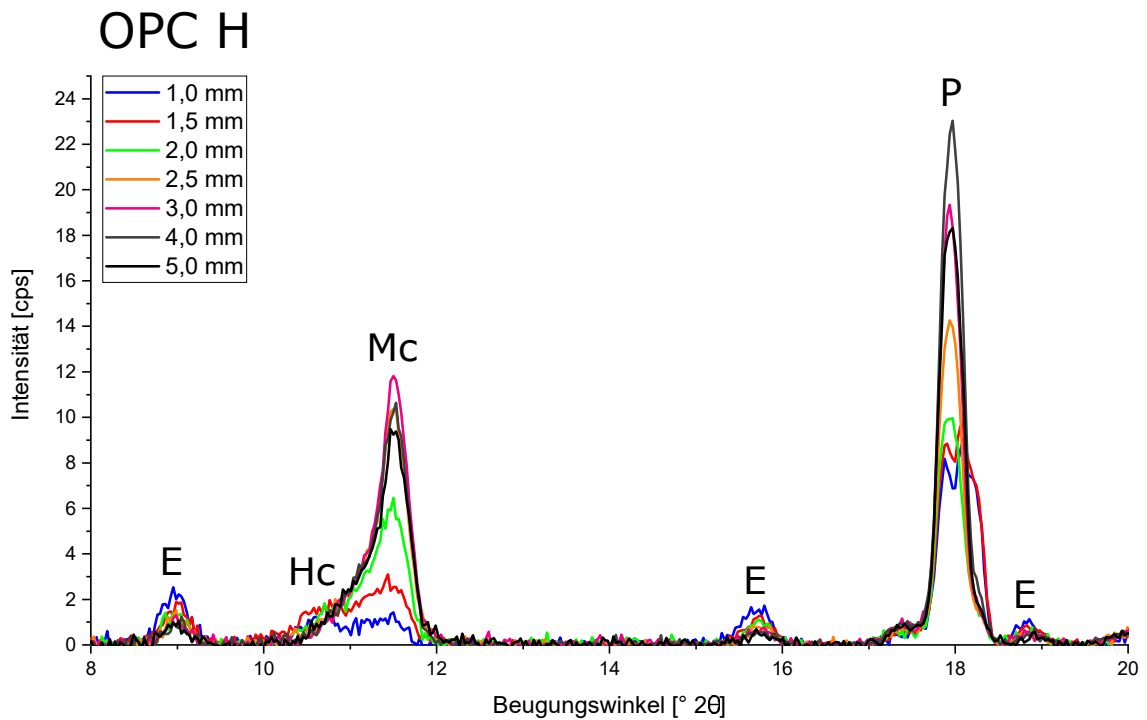


Abbildung 40 XRD-Profilmessungen aus dem Querschnitt eines Zementsteinflachprismas (Bindemittel OPC H, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5 (Probenscheibe) nach einer Lagerungsdauer von 28 d (Zeitpunkt des Bruchversagens) in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Bis zu einer Probentiefe von etwa 2 mm kann ein erhöhter Ettringitgehalt beobachtet werden, während die Konzentration von Monocarbonat und Portlandit zur Probenoberfläche hin abnehmen. E: Ettringit; Hc: Hemicarbonat; Mc: Monocarbonat; P: Portlandit.

An der Probenoberfläche von Zementstein- und Mörtelproben konnte unabhängig von der Probengeometrie und der Bindemittelzusammensetzung die Ausbildung einer oberflächennahen Deckschicht beobachtet werden, welche häufig Netzzrisse aufwies und sich durch leichten mechanischen Druck vom Probeninneren ablösen ließ. Röntgendiffraktometrische Messungen sowie die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigten, dass diese Deckschicht teilweise carbonatisiert war und Ettringit und Gips nicht mehr oder vermindert vorhanden waren (z.B. Abb. 29), höchstwahrscheinlich infolge der Auslaugung von Calcium (vgl. [El-Hachem u. a. 2012]) und Carbonatisierung von Ettringit [Grounds u. a. 1988]. Dies ist ein Indiz dafür, dass die elektronenmikroskopisch beobachteten unverfüllten Risshorizonte parallel zur Probenoberfläche (Abb. 35) zu früheren Lagerungszeitpunkten mit Ettringit und/oder Gips verfüllt gewesen sein könnten, bevor diese Verfüllung wieder gelöst wurde. Das Erscheinungsbild der LA-ICP-MS-Schwefelprofile bezüglich des Schwefelmaximums unterhalb der Probenoberfläche ist dabei konsistent mit Schwefelprofilen anderer Autoren auf Basis von EDX-Messungen [Ma u. a. 2018; Yu u. a. 2013] oder Daten aus Elektronenmikrosondenmessungen [Ogawa u. a. 2012].

Beim externen Sulfatangriff auf Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand ist die sekundäre Ettringitbildung durch das Fehlen von C_3A gehemmt und die Bildung von sekundärem Gips tritt bei hohen Sulfatkonzentrationen der Lagerungslösung in den Vordergrund. Das Schwefelprofil in Querschnitten von Zementsteinflachprismen aus SR-Portlandzement zeigte ein breites Konzentrationsmaximum, welches sowohl zur Probeno-

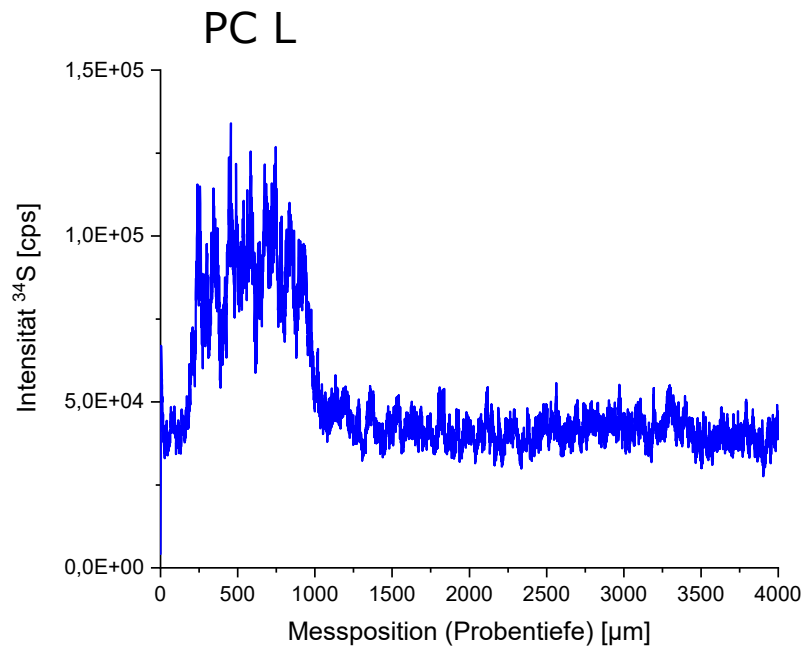


Abbildung 41 Profil (LA-ICP-MS) des Schwefelgehaltes aus dem Querschnitt eines Zementsteinflachprismas (Bindemittel PC L (SR-Portlandzement, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5, Probenscheibe) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), die Probenoberfläche befindet sich bei Messposition $0 \mu\text{m}$. Im Gegensatz zu Portlandzement OPC H wurden in Zementstein aus SR-Portlandzement breite Schwefelmaxima im Feststoff beobachtet, welche auf die Bildung von Gips zurückzuführen sind (Abb. 42).

berfläche als auch zum Probeninneren hin steil abfiel (Abb. 41), während bei Portlandzement mit hohem C_3A -Gehalt das Schwefelmaximum zum Probeninneren wesentlich flacher abfiel (Abb. 39). Diese Beobachtung weist darauf hin, dass der Mechanismus für die Calci-umauslaugung - und dem damit verbundenen Gipsabbau - unterhalb der Probenoberfläche für beide Bindemittel ähnlich wirkte, während sich unterhalb des Schwefelmaximums die unterschiedlichen Schädigungsmechanismen im Schwefelprofil bemerkbar machten: Ettringit konnte schon bei wesentlich geringeren Sulfatkonzentrationen gebildet werden, weshalb bereits ein geringfügiger Sulfateintrag weiter im Probeninneren zur einer Bildung von sekundärem Ettringit führte, während für die Bildung von Gips bedeutend höhere Sulfatkonzentrationen im Gefüge vorliegen mussten, was sich in einem vergleichsweise steilen Abfall der Schwefelkonzentration im Festkörper bemerkbar machte. Es muss hierbei beachtet werden, dass die dargestellten Schwefelprofile ausschließlich den Schwefelgehalt in den Feststoffen abbilden, d.h. der eigentliche Eintrag der Sulfatlösung könnte in Portlandzement und SR-Portlandzement näherungsweise gleichartig erfolgen, kann aber trotzdem zu den dargestellten unterschiedlichen Schwefelprofilen im Feststoff führen, da die notwendige Sulfatkonzentration für die Bildung von Ettringit und Gips verschieden ist. Die orts aufgelöste Röntgendiffraktometrie bestätigte, dass im Bereich der ausgeprägten Schwefelanreicherung bevorzugt sekundärer Gips gebildet wurde, während gleichzeitig die Portlanditkonzentration in diesem Bereich verringert war, was die Vermutung unterstützt, dass Calcium für die sekundäre Gipsbildung bevorzugt durch Lösung von Portlandit bereitgestellt wird (Abb. 42).

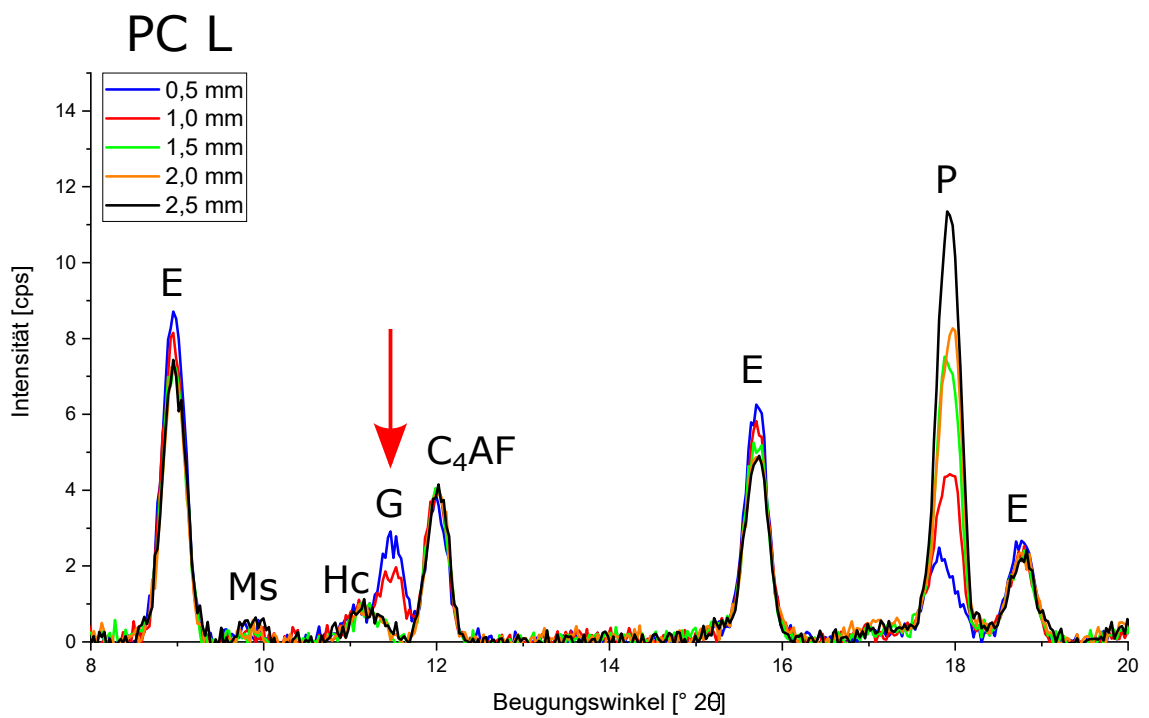


Abbildung 42 XRD-Profilmessungen aus dem Querschnitt eines Zementsteinflachprismas (Bindemittel PC L (SR-Portlandzement, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5, Probenscheibe) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Im Bereich des Schwefelmaximums (in einer Probentiefe von etwa 0,2 mm – 1,0 mm, vgl. Abb. 41) konnte eine Bildung von sekundärem Gips beobachtet werden, während die Konzentration von Portlandit abfiel. E: Ettringit; Ms: Monosulfat; Hc: Hemicarbonat; G: Gips; P: Portlandit.

5.1.4. FE-Modellierung: Expansionsfront in Flachprismen

Zur Parametrisierung des Finite-Elemente-Modells wurden mechanische Eigenschaften von Zementstein aus den verwendeten Bindemitteln an Prismen ermittelt. Die Druckfestigkeiten der Zementsteinproben sind in Tab. 7 aufgeführt. Die Rohdichten und dynamischen E-Moduln sind in Tab. 8 zusammengestellt. Die aus der Schalllaufzeit und der Schätzung der Poissonzahl bestimmten dynamischen E-Moduln [Maruyama u. a. 2014] betragen etwa 22 GPa – 25 GPa, womit von einer vergleichbaren Gefügesteifigkeit zwischen den Probenserien ausgegangen werden kann. Lediglich Zementstein mit 65 M.-% Hüttensand (65_GGBS) wies mit 20 GPa – 21 GPa eine geringfügig niedrigere Steifigkeit auf. Die Druckfestigkeiten und E-Moduln veränderten sich innerhalb einer Lagerungsdauer von 100 d nur geringfügig. Für die Parametrisierung des FE-Modells wurden daher jeweils die 100 d-Werte herangezogen. Es konnte keine direkte Abhängigkeit von Druckfestigkeit und E-Modul beobachtet werden, wie sie für Beton beschrieben ist (z.B. Gl. 5.1 in DIN EN 1992-1-1). In Zementstein fehlt die Gesteinskörnung als wichtige festigkeitsbeeinflussende Komponente, sodass lediglich der im Vergleich zur Gesteinskörnung leichter plastisch verformbare Zementstein [Wesche u. a. 1973] die mechanischen Eigenschaften des Probekörpers bestimmt. Für Zementstein kann daher beobachtet werden, dass Druckfestigkeit und E-Modul in gewissen Grenzen nicht streng voneinander abhängig sind (z.B. [Maruyama u. a. 2014]). Die hier hergestellten Zementsteine aus hüttensandhaltigen Bindemitteln konnten demnach also wahrscheinlich trotz der etwas geringeren Steifigkeit durch plastische Verformung höhere Maximaldrücke aufnehmen, d.h. sie wiesen offenbar eine höhere Zähigkeit auf.

Die Lösung des FE-Modells für Flachprismen, welche einer fortschreitenden Expansionsfront durch Ettringitbildung ausgesetzt sind, ergab eine Spannungsverteilung, welche stets Zugspannungsspitzen um den Kegelstumpf der Messzapfen aufwies, deren Intensität mit zunehmender Probentiefe der Expansionsfront zunahm (Abb. 43 und Abb. 44). Der aus Stahl bestehende Kegelstumpf des Messzapfens stellt eine mechanische Diskontinuität im Zementstein- oder Mörtelgefüge dar, welche zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Expansionsspannung in diesem Bereich des Probekörpers führen kann. Diese Ergebnisse können das häufig bei Zementsteinflachprismen und Feinmörtelflachprismen beobachtete Rissbild im Bereich der Messzapfen erklären, da im Bereich des Messzapfens der Expansionsdruck der Ettringitbildungsfront auf eine im Vergleich zum Probenkern dünnere

Tabelle 7 Druckfestigkeiten [N mm^{-2}] von Zementstein aus den verwendeten Bindemitteln (jeweils aus drei Zementsteinprismen ($40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$), $w/b = 0,5$)

Probenalter	OPC H	OPC M	PC L	36_GGBS	65_GGBS
28 d	$52,1 \pm 2,0$	$49,1 \pm 1,4$	$49,0 \pm 1,5$	$57,4 \pm 3,1$	$54,5 \pm 3,1$
56 d	$55,8 \pm 2,1$	$56,5 \pm 2,2$	$54,1 \pm 2,2$	$65,9 \pm 4,2$	$62,4 \pm 4,2$
100 d	$57,6 \pm 2,9$	$60,7 \pm 2,4$	$53,8 \pm 2,4$	$69,7 \pm 2,6$	$69,1 \pm 5,1$

Tabelle 8 Rohdichten und dynamische E-Moduln von Zementstein aus den verwendeten Bindemitteln (Schalllaufzeit, jeweils aus drei Zementsteinprismen (40 mm × 40 mm × 160 mm), w/b = 0,5)

	28 d	56 d	100 d
OPC H			
Rohdichte [kg m ⁻³]	1874 ± 8	1887 ± 7	1887 ± 14
dyn. E-Modul [GPa]	23,1 ± 0,2	24,2 ± 0,2	24,7 ± 0,1
OPC M			
Rohdichte [kg m ⁻³]	1856 ± 8	1849 ± 11	1840 ± 8
dyn. E-Modul [GPa]	22,5 ± 0,1	23,1 ± 0,1	23,7 ± 0,1
PC L			
Rohdichte [kg m ⁻³]	1862 ± 3	1872 ± 8	1879 ± 2
dyn. E-Modul [GPa]	22,3 ± 0,3	22,9 ± 0,2	23,0 ± 0,1
36_GGBS			
Rohdichte [kg m ⁻³]	1850 ± 3	1846 ± 5	1854 ± 30
dyn. E-Modul [GPa]	22,2 ± 0,2	23,2 ± 0,1	23,2 ± 0,2
65_GGBS			
Rohdichte [kg m ⁻³]	1803 ± 8	1807 ± 7	1812 ± 4
dyn. E-Modul [GPa]	19,9 ± 0,1	20,6 ± 0,2	21,2 ± 0,2

nicht geschädigte Zementstein- oder Mörtelschicht wirkt (Abb. 45). Für die verwendete Parametrisierung des Zementsteins zeigte sich, dass die so entstehenden Zugspannungsspitzen allein nicht ausreichen, die Zugfestigkeit von Zementstein (etwa 3 MPa) im ungeschädigten Kern des Flachprismas zu überschreiten (Abb. 44). Diese Beobachtung weist darauf hin, dass für ein makroskopisches Bruchversagen der Flachprismen, welches auch den ungeschädigten Kern des Prismas einschließt, eine Volumenzunahme der äußeren Probenbereiche notwendig ist, welche neben dem Kristallisationsdruck von Ettringit zu Schubspannungen am Übergang zum ungeschädigten Probenkern führen könnte.

Die Analyse der Expansionsspannungsverteilung zeigte ferner, dass bei Verwendung von Messzapfen des Typs 1 C (DIN 52450) die räumliche Orientierung der abgeschliffenen Seite des Kegelstumpfs in Flachprismen einen Einfluss auf die Spannungsverteilung haben kann (Abb. 46). Die Funktion der Schlieffläche als Störung der Rotationssymmetrie ist die Unterbindung von unbeabsichtigten Drehbewegungen des Messzapfens während des Messvorgangs, falls nach längerer Lagerung ein Verlust des Haftverbundes zwischen Messzapfenoberfläche und Zementstein oder Mörtel eintreten sollte. Während der Einfluss

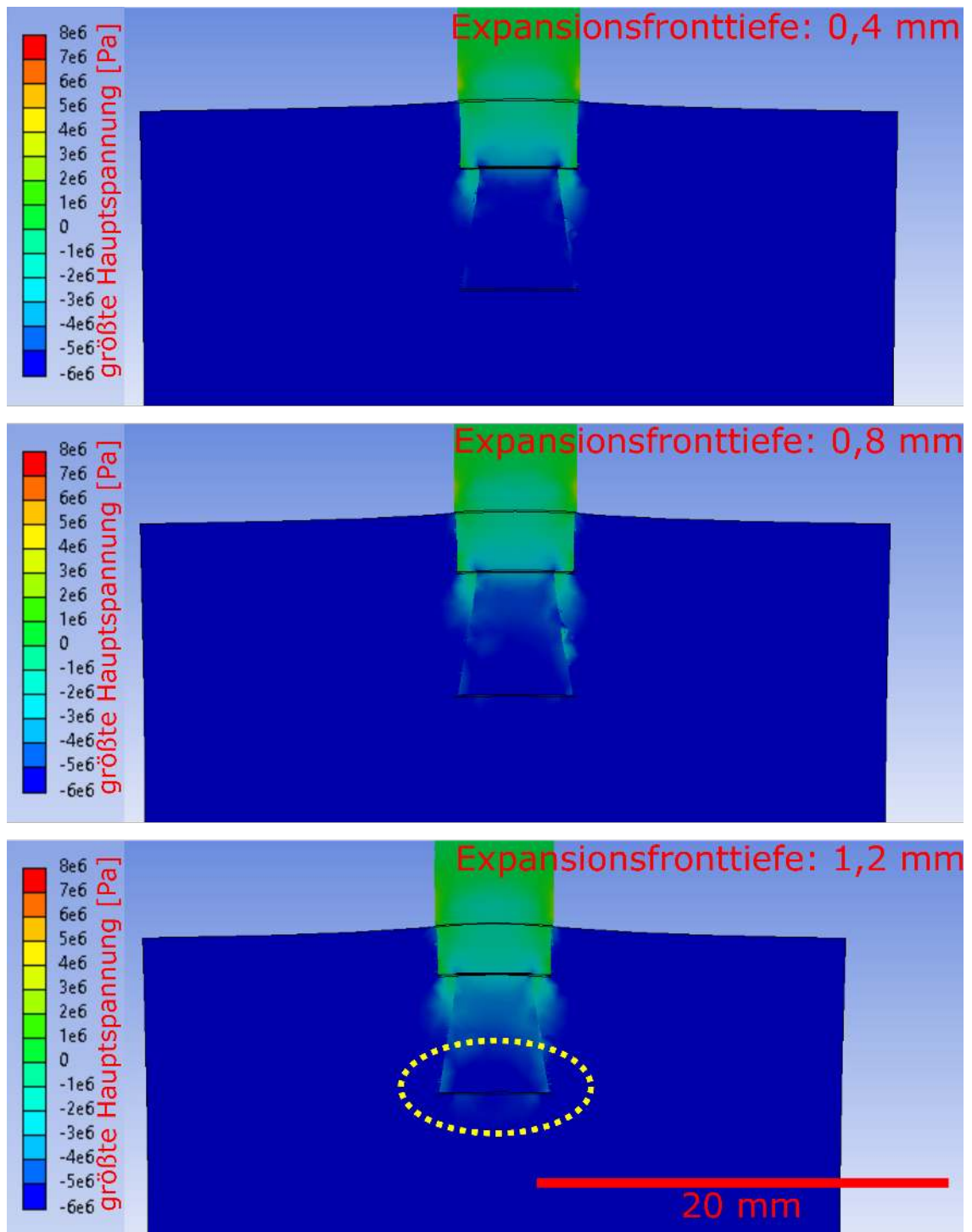


Abbildung 43 Modellierter Spannungsverteilung im Längsschnitt eines Zementsteinflachprismas (Zementstein aus OPC M) im Bereich der Messzapfen mit zunehmender Probentiefe der Expansionsfront (0,4 mm – 1,2 mm). Der Kegelstumpf des Messzapfens beeinflusst die Spannungsverteilung im umliegenden Zementsteingefüge. Expansionsfronttiefe: Tiefe unterhalb der Oberfläche des Flachprismas, in welcher ein Kristallisationsdruck von 8 MPa wirkt.

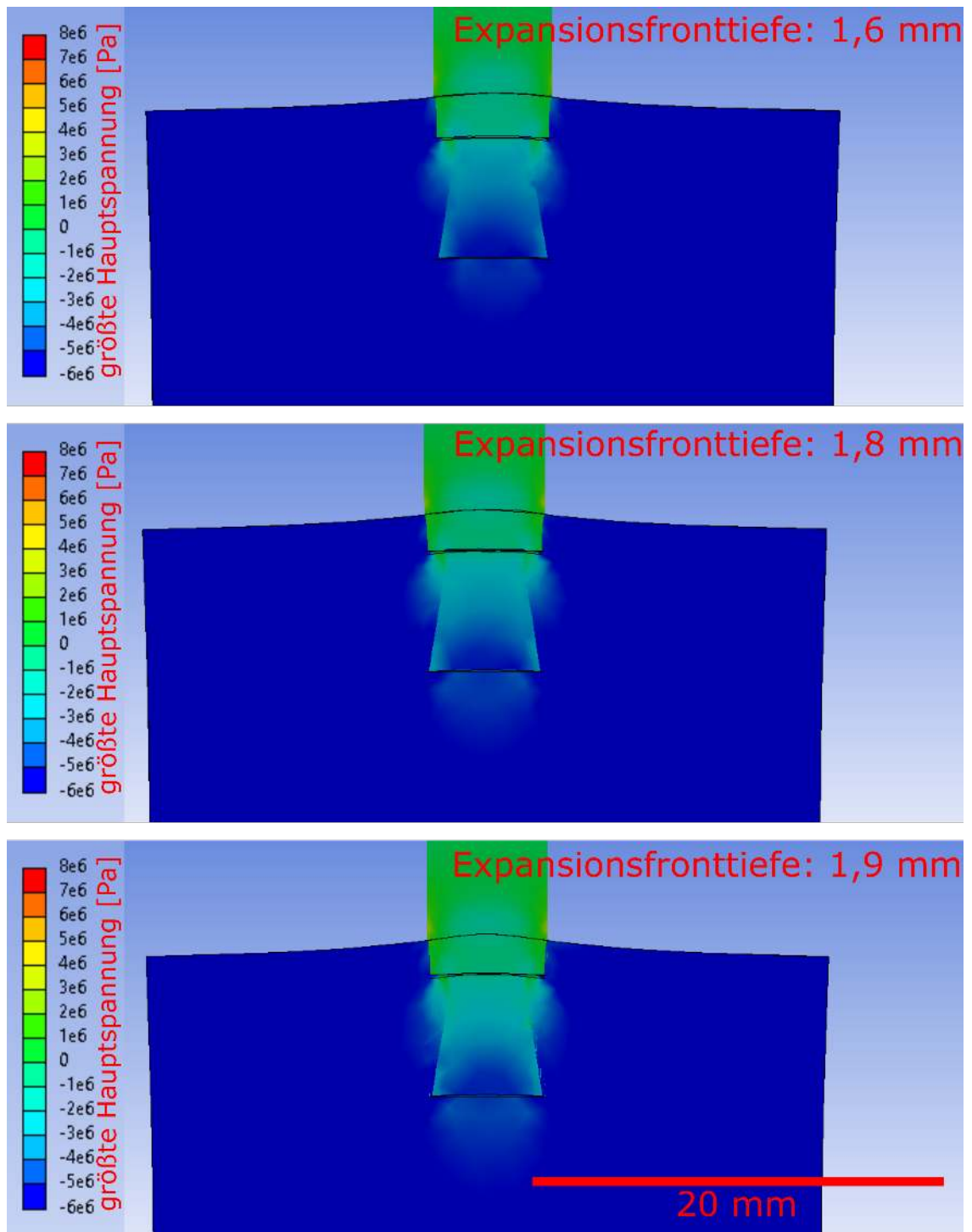


Abbildung 44 Modellierter Spannungsverteilung im Längsschnitt eines Zementsteinflachprismas (Zementstein aus OPC M) im Bereich der Messzapfen mit zunehmender Probentiefe der Expansionsfront (1,6 mm – 1,9 mm). Der Kegelstumpf des Messzapfens beeinflusst die Spannungsverteilung im umliegenden Zementsteingefüge. Expansionsfronttiefe: Tiefe unterhalb der Oberfläche des Flachprismas, in welcher ein Kristallisationsdruck von 8 MPa wirkt.

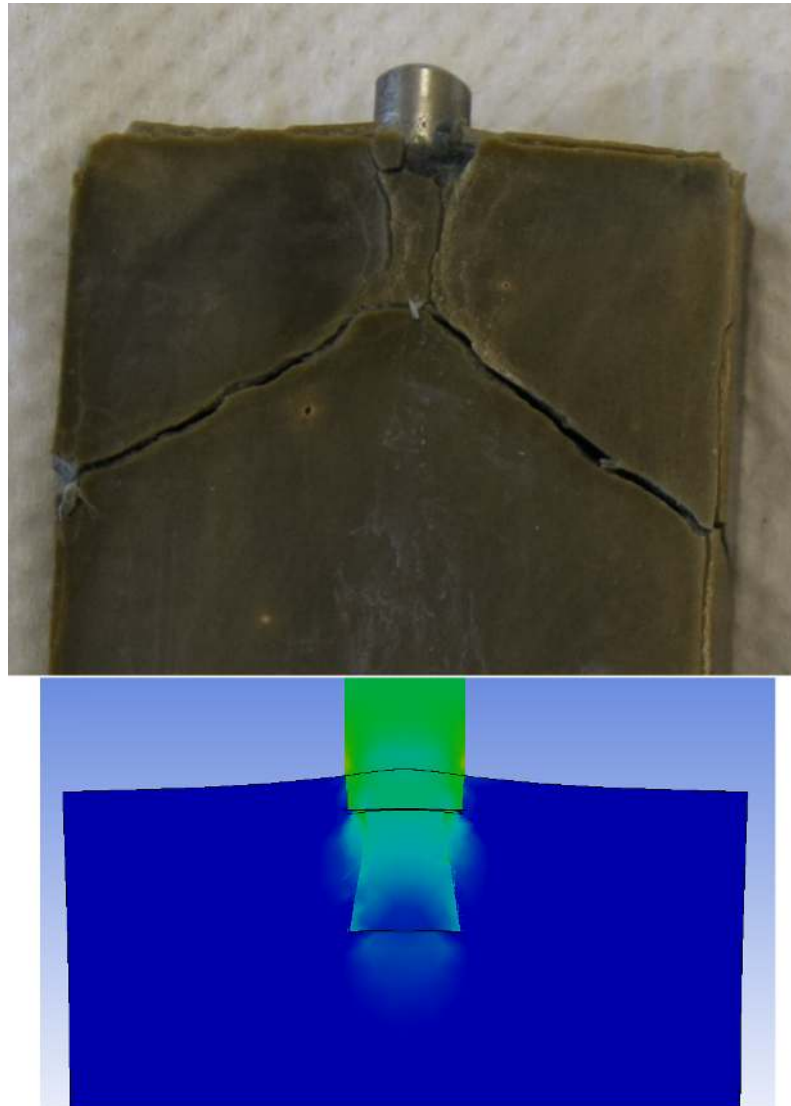


Abbildung 45 Vergleich des typischen Rissbildes eines Zementsteinflachprismas (hier: 36_GGBS) mit der modellierten Spannungsverteilung im Längsschnitt eines Zementsteinflachprismas (OPC M) im Bereich der Messzapfen bei einer Probentiefe der Expansionsfront von 1,9 mm. Der Kegelstumpf des Messzapfens kann als eine Spannungslinse auf den umgebenden Zementstein wirken und daher das makroskopische Rissbild des Zementsteinkörpers maßgeblich beeinflussen.

auf das Spannungsbild bei Normprismen mit quadratischem Querschnitt vernachlässigbar sein dürfte, beträgt die geringste Materialüberdeckung des Messzapfens im Längsschnitt eines Flachprismas nur 2,0 mm. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass gelegentlich beobachtete asymmetrische Rissbilder durch die Orientierung des Kegelstumpfs des Messzapfens mit beeinflusst sein könnten (Abb. 46). Ein experimenteller Beleg hierfür liegt jedoch momentan nicht vor.

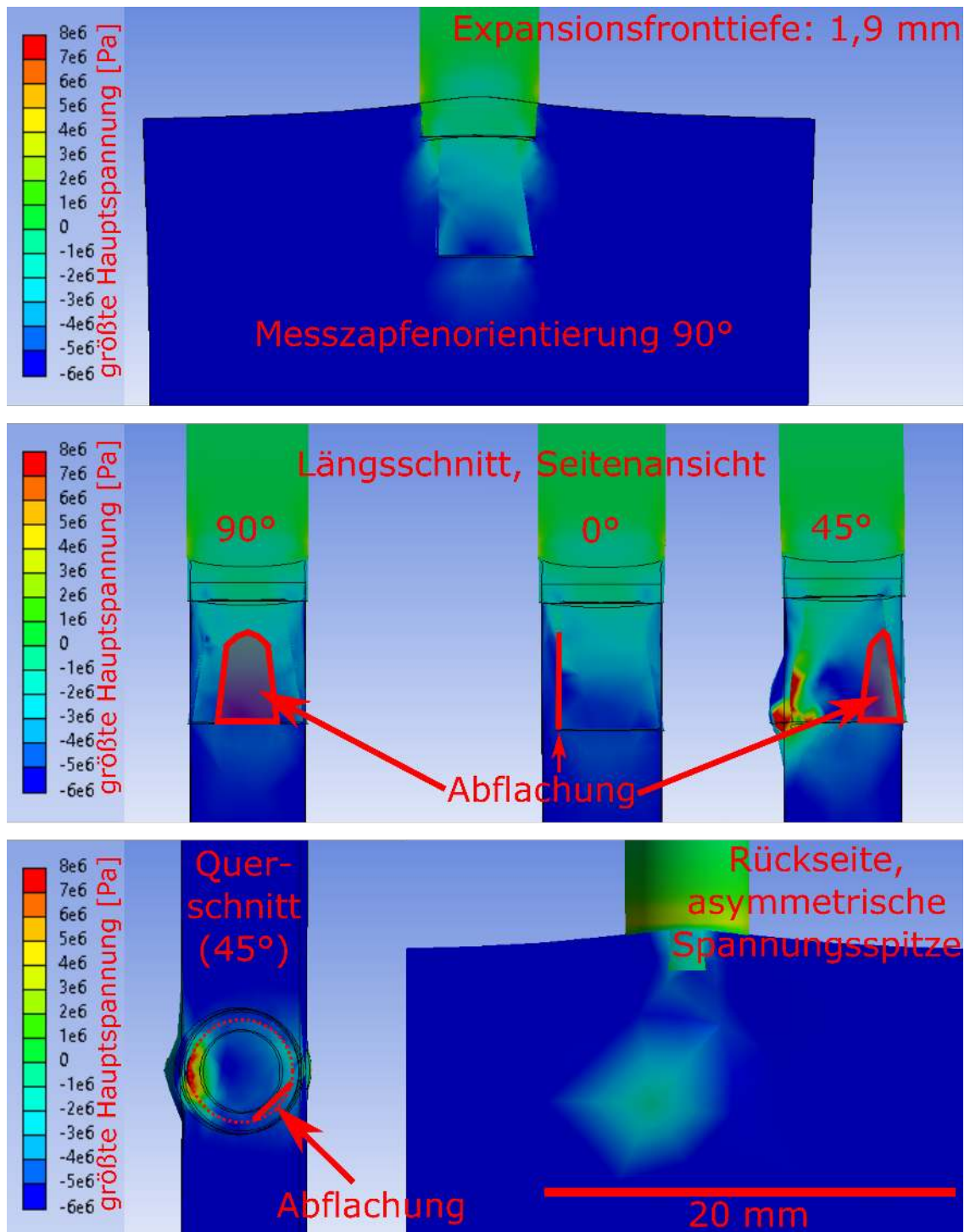


Abbildung 46 Modellerte Spannungsverteilung in Längs- und Querschnitten eines Zementsteinflachprismas (OPC M) im Bereich der Messzapfen bei einer Probentiefe der Expansionsfront von 1,9 mm mit jeweils unterschiedlicher räumlicher Orientierung der abgeschliffenen Fläche des Kegelstumpfs des Messzapfens. Unterschiede in der Spannungsverteilung sind vor allem im flachen Längsschnitt des Flachprismas erkennbar. Expansionsfronttiefe: Tiefe unterhalb der Oberfläche des Flachprismas, in welcher ein Kristallisationsdruck von 8 MPa wirkt.

5.2. Dehnung und Expansionsspannung

5.2.1. Einfluss praxisnaher Sulfatkonzentrationen auf die Expansionsspannung - Portlandzement

5.2.1.1 Vergleich der thermodynamischen Gleichgewichtszustände

Um die Entwicklung des Phasenbestandes im Zementstein infolge des Sulfateintrags abzuschätzen, wurden thermodynamische Modellierungen des Gleichgewichtszustands durchgeführt. Wie in Kap. 3.3 beschrieben, kann eine solche Modellierung für Zementstein nur darstellen, welcher Phasenbestand in einer unendlich langen Zeitspanne erreicht werden würde. Sämtliche Zwischenzustände des Gesamtsystems, welche zum Erreichen des Gleichgewichtszustands führen, werden von der Modellierung jenes Gleichgewichts nicht erfasst. Ein Wert dieser Modellierung kann jedoch im hier betrachteten Fall darin liegen, durch den Vergleich des beobachteten realen Phasenbestandes mit dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand Aussagen darüber treffen zu können, welche beobachteten Phasenbildungen möglicherweise nur metastabil sind. Diese Kenntnis kann ein Indiz dafür sein, dass die Bildung dieser metastabilen Phasen unter chemischen Bedingungen erfolgte, welche sich von denen des Gleichgewichtszustands unterscheiden. Wenn sich das betrachtete System weiter in Richtung des Gleichgewichtszustands entwickelt, werden metastabile Phasen wieder gelöst. Über die Geschwindigkeit dieses Lösungsprozesses kann die thermodynamische Modellierung jedoch wiederum keine Aussage treffen.

Für Zementstein aus OPC H (12 M.-% C₃A) wird bei Einwirken einer zunehmend größer werdenden Menge Natriumsulfatlösung mit einer Konzentration von 30 g l⁻¹ SO₄²⁻ modelliert, dass die Menge an Ettringit stark zunimmt, während zunächst Portlandit und dann auch C-S-H-Phasen zunehmend gelöst werden, wobei der pH-Wert der Porenlösung abfällt (Abb. 51, A). Bei größer werdendem Volumen der angreifenden Sulfatlösung wird außerdem die Bildung von Gips vorhergesagt. Der modellierte Phasenbestand korreliert mit dem von KUNTHER ET AL. modellierten Phasenbestand von Portlandzementstein bei Einwirken einer hochkonzentrierten Natriumsulfatlösung (33,6 g l⁻¹ SO₄²⁻) [Kunther u. a. 2013b]. Der Sättigungsindex von Ettringit ist bei dieser Sulfatkonzentration stets positiv, d.h. die Porenlösung ist im Gleichgewichtszustand gegenüber Ettringit übersättigt und sekundärer Ettringit ist dadurch stets thermodynamisch stabil (Abb. 51, C). Der Sättigungsindex von Gips ist bei einem kleinen Volumen einwirkender Natriumsulfatlösung (30 g l⁻¹ SO₄²⁻) negativ und wird erst für größere Volumina der angreifenden Lösung positiv, bleibt aber stets niedriger als der Sättigungsindex von Ettringit (Abb. 51, E). Bei sehr großen Lösungsvolumina ist die Porenlösung im Gleichgewichtszustand gegenüber Gips hingegen wieder untersättigt, kann also wieder gelöst werden. Die Ca²⁺-Konzentration in der Porenlösung nimmt bei zunehmender Löslichkeit von Portlandit erst zu, wird dann aber - wahrscheinlich infolge der einsetzenden Gipsbildung - gepuffert (Abb. 51, A). Die thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes bei Einwirken einer weniger stark konzentrierten Natriumsulfatlösung (3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻) zeigte hingegen,

dass der Sättigungsindex von Gips auch bei größeren Lösungsvolumina in Zementstein aus OPC H stets negativ bleibt, d.h. Gips in diesem System nicht thermodynamisch stabil vorliegen kann (Abb. 51, B und Abb. 51, F). Bemerkenswert ist hierbei, dass die Ca^{2+} -Konzentration in der Porenlösung aufgrund der fehlenden Pufferung durch die Bildung von sekundärem Gips im Vergleich zum Gleichgewichtszustand nach Lagerung in $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ stark ansteigt (Abb. 51, B). Verstärkt wird dieser Anstieg wahrscheinlich auch durch die verminderte Bildung von sekundärem Ettringit, da aufgrund der niedrigeren Sulfatkonzentration die Übersättigung der Porenlösung gegenüber Ettringit geringer ist (Abb. 51, D) und so weniger Ca^{2+} in Ettringit gebunden werden kann. Dieser Effekt wird bei noch niedrigeren Sulfatkonzentrationen noch ausgeprägter, d.h. die Ca^{2+} -Konzentration in der Porenlösung ist im Gleichgewichtszustand je größer, je geringer die Sulfatkonzentration der angreifenden Natriumsulfatlösung ist (Abb. 52, A für $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und Abb. 52, B für $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), da der Sättigungsindex von Ettringit geringer wird (Abb. 52, C und D) und so weniger Ca^{2+} in Ettringit gebunden wird. Eine Bildung von thermodynamisch stabilem Gips ist in Zementstein aus OPC H bei Einwirken von $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ nicht möglich (Abb. 52, E und F), was mit den thermodynamischen Modellierungen und experimentellen Beobachtungen von BELLMANN ET AL. korreliert [Bellmann u. a. 2006].

Die Durchführung der vorhergehend beschriebenen Modellierung für Zementstein aus OPC H ergab für Zementstein aus OPC M (6,5 M.-% C_3A) ein qualitativ ähnliches Ergebnis (Abb. 49 und Abb. 50). Aufgrund des geringeren C_3A -Gehalts ist die Ausprägung der sekundären Ettringitbildung jedoch geringer, was dazu führt, dass für den Gleichgewichtszustand mit größeren Mengen einer Natriumsulfatlösung mit $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ das Vorliegen von thermodynamisch stabilem Gips berechnet wird (Abb. 49, B), was für Zementstein aus OPC H bei dieser Sulfatkonzentration nicht der Fall ist (Abb. 47, B). Demzufolge kann die Porenlösung bei Zementstein aus OPC M bei Einwirken einer größeren Menge Natriumsulfatlösung auch bei $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ gegenüber Gips übersättigt sein, was die Modellierung des Sättigungsindex von Gips bestätigt (Abb. 49, F).

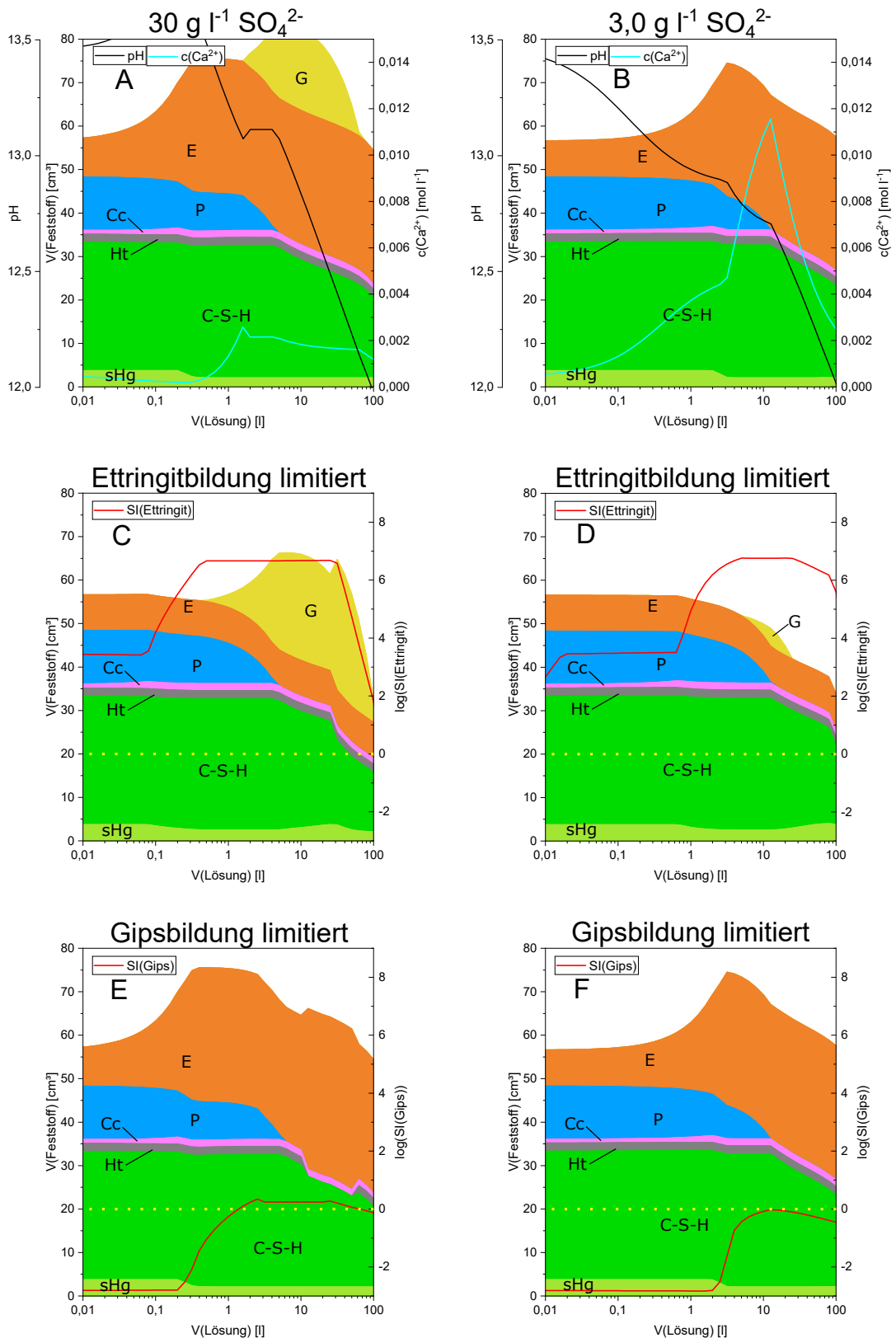


Abbildung 47 Thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand für Zementstein aus OPC H (12 M.-% C₃A) nach Angriff zunehmend größerer Mengen Natriumsulfatlösung (30 g l⁻¹ SO₄²⁻ bzw. 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻). Der pH-Wert (schwarz) und die Konzentration von Ca²⁺ (blau) in der Porenlösung sind in den Diagrammen (A) und (B) als Kurven dargestellt. Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Ettringit wurden durch Begrenzung der maximalen Ettringitmenge auf die Menge des primären Ettringit modelliert (C, D). Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Gips wurden durch Unterdrückung der Gipskristallisation modelliert (E, F). Ein Sättigungsindex von SI = 0 wird durch eine Punktlinie hervorgehoben. sHg: Hydrogrosular; Ht: Hydrotalkit; Cc: Calcit; P: Portlandit; E: Ettringit; G: Gips.

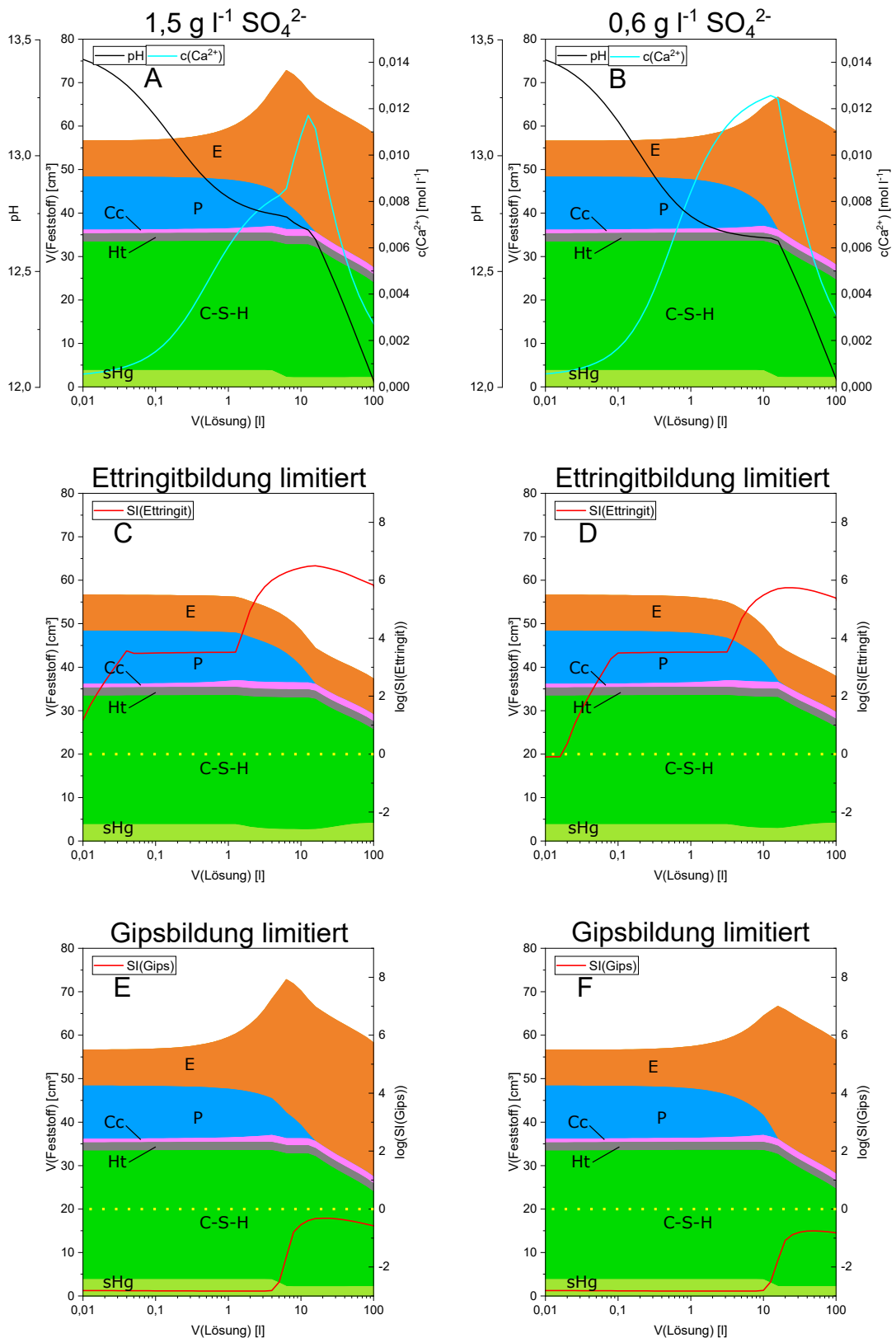


Abbildung 48 Thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand für Zementstein aus OPC H (12 M.-% C₃A) nach Angriff zunehmend größerer Mengen Natriumsulfatlösung ($1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bzw. $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Der pH-Wert (schwarz) und die Konzentration von Ca^{2+} (blau) in der Porenlösung sind in den Diagrammen (A) und (B) als Kurven dargestellt. Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Ettringit wurden durch Begrenzung der maximalen Ettringitmenge auf die Menge des primären Ettringit modelliert (C, D). Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Gips wurden durch Unterdrückung der Gipskristallisation modelliert (E, F). Ein Sättigungsindex von $\text{SI} = 0$ wird durch eine Punktklinie hervorgehoben. sHg: Hydrogrosular; Ht: Hydrotalkit; Cc: Calcit; P: Portlandit; E: Ettringit; G: Gips.

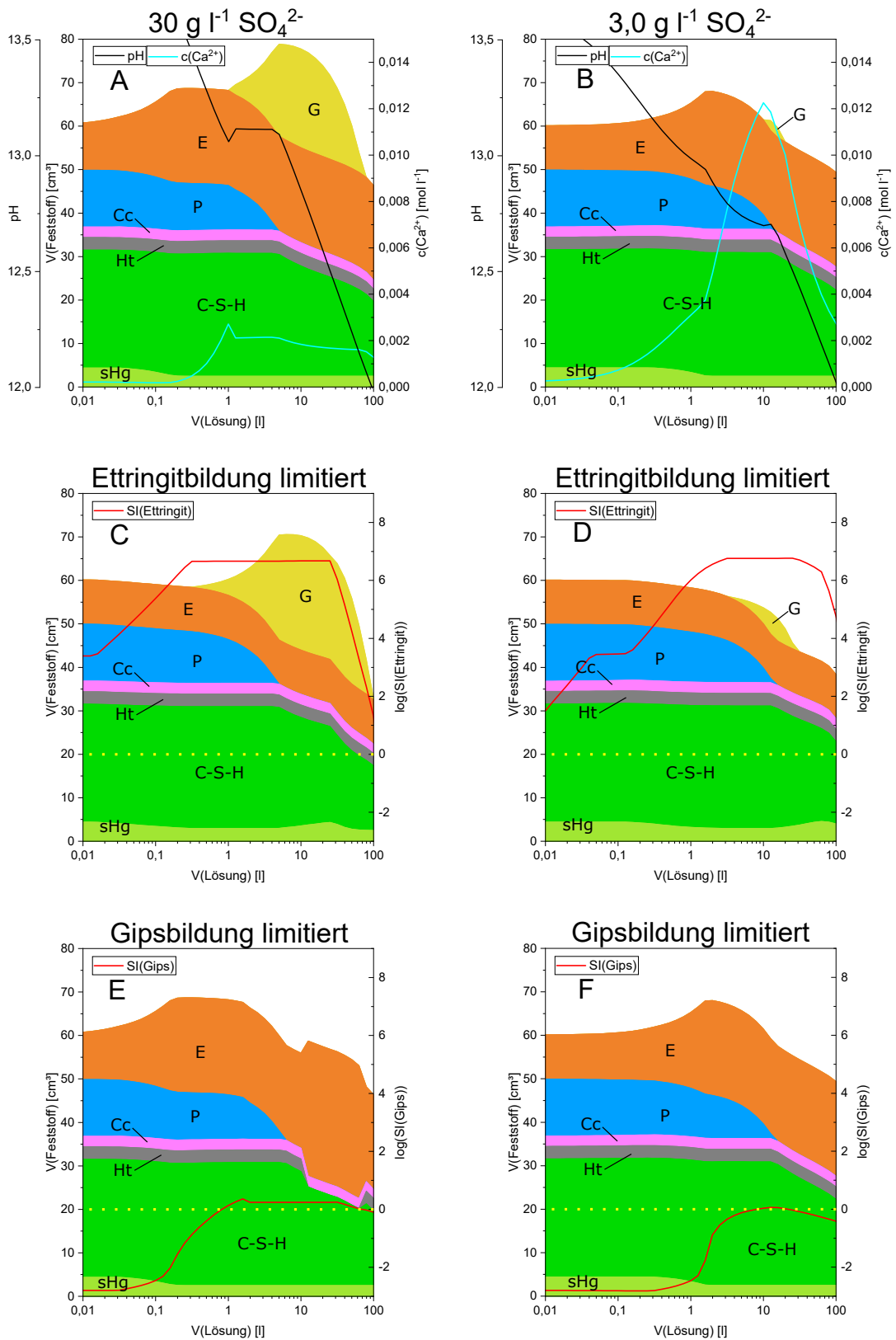


Abbildung 49 Thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand für Zementstein aus OPC M (6,5 M.-% C_3A) nach Angriff zunehmend größerer Mengen Natriumsulfatlösung ($30\text{ g l}^{-1}\text{ SO}_4^{2-}$ bzw. $3,0\text{ g l}^{-1}\text{ SO}_4^{2-}$). Der pH-Wert (schwarz) und die Konzentration von Ca^{2+} (blau) in der Porenlösung sind in den Diagrammen (A) und (B) als Kurven dargestellt. Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Ettringit wurden durch Begrenzung der maximalen Ettringitmenge auf die Menge des primären Ettringit modelliert (C, D). Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Gips wurden durch Unterdrückung der Gipskristallisation modelliert (E, F). Ein Sättigungsindex von $SI = 0$ wird durch eine Punktlinie hervorgehoben. sHg: Hydrogrosular; Ht: Hydrotalkit; Cc: Calcit; P: Portlandit; E: Ettringit; G: Gips.

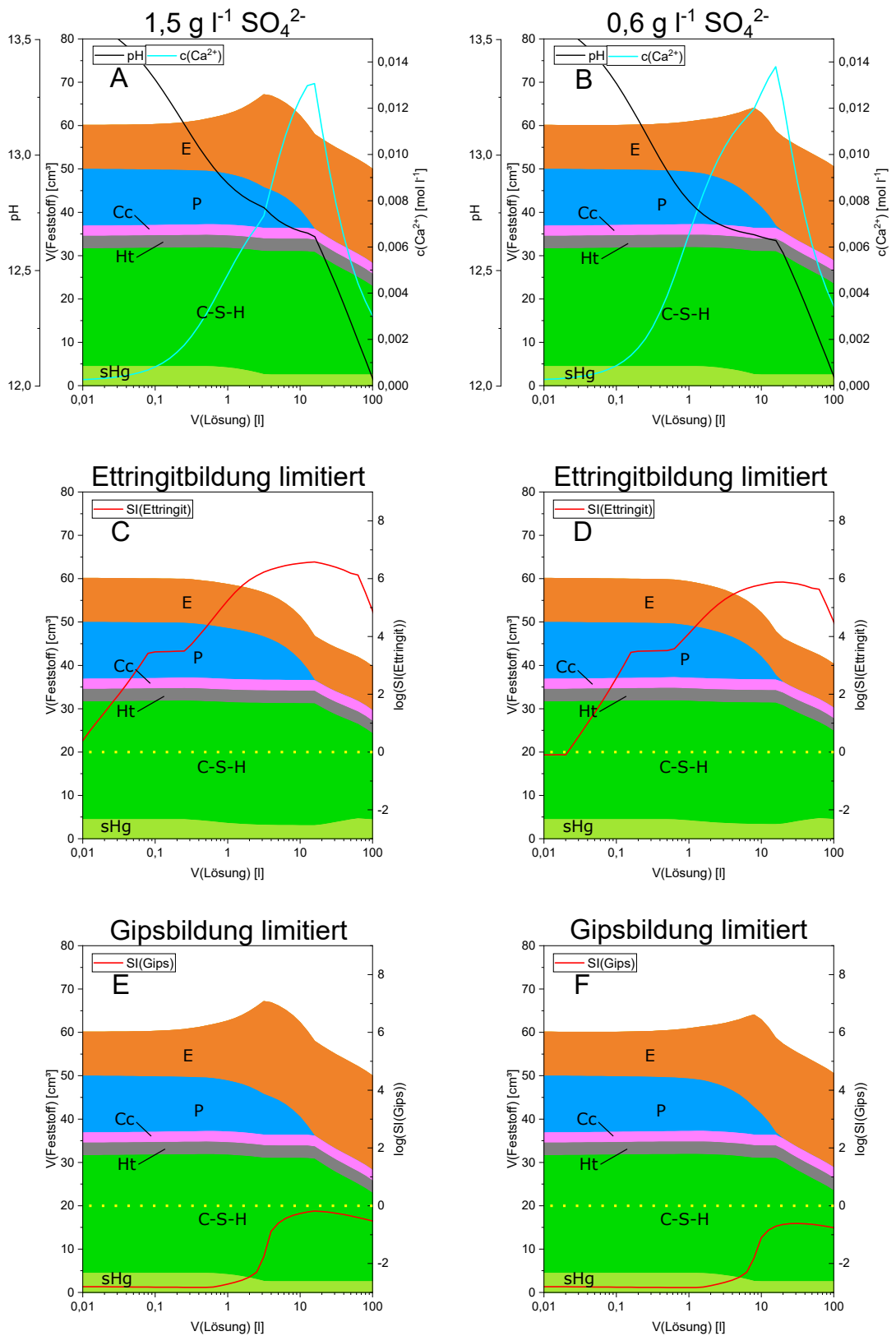


Abbildung 50 Thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand für Zementstein aus OPC M (6,5 M.-% C₃A) nach Angriff zunehmend größerer Mengen Natriumsulfatlösung (1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻ bzw. 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻). Der pH-Wert (schwarz) und die Konzentration von Ca²⁺ (blau) in der Porenlösung sind in den Diagrammen (A) und (B) als Kurven dargestellt. Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Ettringit wurden durch Begrenzung der maximalen Ettringitmenge auf die Menge des primären Ettringit modelliert (C, D). Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Gips wurden durch Unterdrückung der Gipskristallisation modelliert (E, F). Ein Sättigungsindex von SI = 0 wird durch eine Punktlinie hervorgehoben. sHg: Hydrogrosular; Ht: Hydrotalkit; Cc: Calcit; P: Portlandit; E: Ettringit; G: Gips.

Für Zementstein aus SR-Portlandzement (PC L) wurde modelliert, dass im Gleichgewichtszustand signifikante Mengen Hydrogrossular gebildet werden können (Abb. 51, A, B und Abb. 52, A, B), was mit Literaturergebnissen korreliert, nach denen Eisen aus C_4AF in Hydrogrossular gebunden wird [Dilnesa u. a. 2014b; Gollop u. a. 1994]. Aufgrund des höheren C_4AF -Gehalts von PC L (Tab. 4) ist der Eisengehalt in PC L (5,2 M-%) etwa doppelt so hoch wie bei OPC M und OPC H (Tab. 3), weshalb die Bildung von eisenhaltigen Phasen im Gleichgewichtszustand begünstigt wird. Die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung zeigten, dass Gips nach Lagerung in $30\text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $3,0\text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ thermodynamisch stabil vorliegen kann, wenn der Zementstein größeren Volumina angreifender Lösung ausgesetzt war (Abb. 51, A, B), was qualitativ mit den Modellierungsergebnissen für Zementstein aus OPC M übereinstimmt (Abb. 49, A, B) und mit Ergebnissen von KUNTHER ET AL. korreliert, nach denen in Zementstein aus SR-Portlandzement bei sehr hohen Sulfatkonzentrationen ($33,6\text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) thermodynamisch stabiler Gips modelliert wird [Kunther u. a. 2013b]. Die Bildung von Gips geht mit einer Absenkung des pH-Werts der Porenlösung und dem daraus resultierenden Lösen von Portlandit einher, während die Ca^{2+} -Konzentration in der Porenlösung gleichzeitig anstieg (Abb. 51, A, B). Die Modellierung zeigte außerdem, dass mit zunehmendem Volumen der angreifenden Sulfatlösung, mit welchem der Zementstein im Gleichgewicht steht, Gips wieder instabil wird, was auf eine Absenkung der Ca^{2+} -Konzentration in der Porenlösung zurückzuführen ist. Die Beobachtung, dass durch das Lösen von Portlandit infolge der Absenkung des pH-Werts die Ca^{2+} -Konzentration in der Porenlösung ansteigt, ist für die Modellierung des Gleichgewichtszustandes nach Lagerung in $1,5\text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $0,6\text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ noch ausgeprägter (Abb. 52, A, B), was wahrscheinlich wie auch im Fall von Zementstein aus OPC H und OPC M (Abb. 48 und Abb. 50) darauf zurückzuführen ist, dass durch das verminderte Sulfatangebot weniger Ca^{2+} in sekundärem Ettringit gebunden werden kann. Die separaten Modellierungen der Sättigungsindizes von Ettringit und Gips zeigten, dass mit zunehmender Sulfatkonzentration erwartungsgemäß auch der Sättigungsindex von Ettringit anstieg (Abb. 51, C, D und Abb. 52, C, D) und dabei für die betrachteten Gleichgewichtszustände stets ≥ 0 war. Für Gips konnte nur für die Lagerung in $30\text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $3,0\text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ ein Stabilitätsbereich mit positiven Sättigungsindizes modelliert werden (Abb. 51, E, F), während bei Lagerung in $1,5\text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $0,6\text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ der Sättigungsindex stets negativ war (Abb. 52, E, F). Dies weist darauf hin, dass für die Lagerung bei diesen niedrigeren Sulfatkonzentrationen keine thermodynamisch stabile Gipsbildung zu erwarten ist, was auch mit thermodynamischen Berechnungen von BELLMANN ET AL. für Portlandzementstein korreliert [Bellmann u. a. 2006]. Die Modellierung des Sättigungsindex von Gips zeigte jedoch auch, dass infolge der Absenkung des pH-Werts ein starker Anstieg beobachtbar ist, welcher wahrscheinlich auf die erhöhte Ca^{2+} -Konzentration in der Porenlösung infolge der Lösung von Portlandit zurückzuführen ist. In SR-Portlandzement (PC L) ist die Bildung von sekundärem Ettringit kinetisch gehemmt, da das vorhandene Aluminat nicht in gleichem Umfang mobilisiert werden kann wie bei klassischem Portlandzement [Gollop u. a. 1995]. In einer weiteren Modellierung wurden daher sowohl die Bildung von sekundärem Ettringit als auch

von Gips unterbunden, um den Sättigungsindex von Gips bei gleichzeitiger kinetischer Hemmung der sekundären Ettringitbildung zu berechnen. Die Ergebnisse zeigten, dass in diesem Fall der Anstieg des Sättigungsindex von Gips für alle Sulfatkonzentrationen bereits bei deutlich geringeren Lösungsvolumina beobachtet wird (Abb. 53). Für die Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ blieb der Sättigungsindex von Gips zwar auch bei diesen Bedingungen negativ, allerdings muss betont werden, dass die Ergebnisse der Modellierung den Gleichgewichtszustand eines Systems aus Zementstein und angreifender Lösung darstellen, welcher im Beobachtungszeitraum der Experimente nicht erreicht wird.

[Experimentelle Nachweise für das Nicht-Erreichen des Gleichgewichtszustands sind beispielsweise die Beobachtung von mineralogisch-chemischen Zonierungen in Probekörperquerschnitten oder auch in der Beobachtung von Expansionsdrücken, da im Gleichgewichtszustand alle Sättigungsindizes Null ergeben würden (die Sättigungsindizes in den hier beschriebenen Modellierungen wurden stets durch Kristallisationsunterdrückung von Ettringit und/oder Gips modelliert, was der Wirkung einer kinetischen Hemmung entspricht) und so eine notwendige Bedingung für die Entstehung von Kristallisationsdruck nicht gegeben wäre (Gl. 3.4). Aus dem Vorliegen einer thermodynamisch metastabilen Phase kann außerdem nicht automatisch geschlossen werden, dass diese Phase in kurzen Beobachtungszeiträumen gelöst oder umgewandelt wird - das prominenteste Beispiel für "dauerhafte" metastabile Phasen in Zementstein sind sicherlich die amorphen C-S-H-Phasen [Damidot u. a. 2011].]

Für Zementstein aus OPC H, OPC M, PC L, 36_GGBS und 65_GGBS wurden aus den höchsten thermodynamisch modellierten Sättigungsindizes von Ettringit und Gips nach Gl. 3.4 die jeweils höchstmöglichen Kristallisationsdrücke dieser beiden Phasen berechnet. Die Ergebnisse dieser Betrachtung sind in Tab. 9 und Tab. 10 aufgeführt. Die grafischen Darstellungen der Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung von Zementstein aus 36_GGBS und 65_GGBS sind in Kap. 5.2.2 aufgeführt. Die maximal möglichen Kristallisationsdrücke der sekundären Ettringitbildung stimmen gut mit Berechnungen von KUNTHER ET AL. überein [Kunther u. a. 2013b]. Die erheblich geringeren maximalen Kristallisationsdrücke der sekundären Gipsbildung stimmen mit der Praxiserfahrung überein, nach welcher Gips unter realitätsnahen Bedingungen nicht im gleichen Maße zur Schädigung von Zementstein und Mörtel beitragen kann wie Ettringit [Bellmann u. a. 2006; Lipus 2018]. Das Auftreten von Kristallisationsdrücken erfordert das Vorhandensein einer thermodynamisch stabilen Kristallneubildung (Gl. 3.4), weshalb für Zementstein aus Hochofenzementen keine mit Gips assoziierten Kristallisationsdrücke vorhergesagt werden und für Zementstein aus Portlandzement nur für eine Lagerung in $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bzw. für Portlandzement mit mittlerem C_3A -Gehalt (OPC M) oder keinem C_3A (PC L) auch nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Tab. 10). Insbesondere für Bindemittel PC L kann der modellierte Kristallisationsdruck von sekundärem Gips nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1}$

Tabelle 9 Maximale thermodynamisch mögliche Kristallisationsdrücke [MPa] von Ettringit in den verwendeten Zementsteinen

Lagerungslösung	OPC H	OPC M	PC L	36_GGBS	65_GGBS
30 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	53,4	53,4	53,4	53,4	53,4
3,0 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	54,1	54,1	63,1	51,2	50,1
1,5 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	52,0	52,6	61,8	47,8	46,8
0,6 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	45,9	47,0	53,9	43,2	43,0

Tabelle 10 Maximale thermodynamisch mögliche Kristallisationsdrücke [MPa] von Gips in den verwendeten Zementsteinen

Lagerungslösung	OPC H	OPC M	PC L	36_GGBS	65_GGBS
30 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	5,3	4,7	5,1	-	-
3,0 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	-	1,2	3,0	-	-
1,5 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	-	-	-	-	-
0,6 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	-	-	-	-	-

SO₄²⁻ aber die Zugfestigkeit von Zementstein erreichen, weshalb möglicherweise bei dieser Sulfatkonzentration noch Gips-assoziierte Treiberscheinungen auftreten könnten.

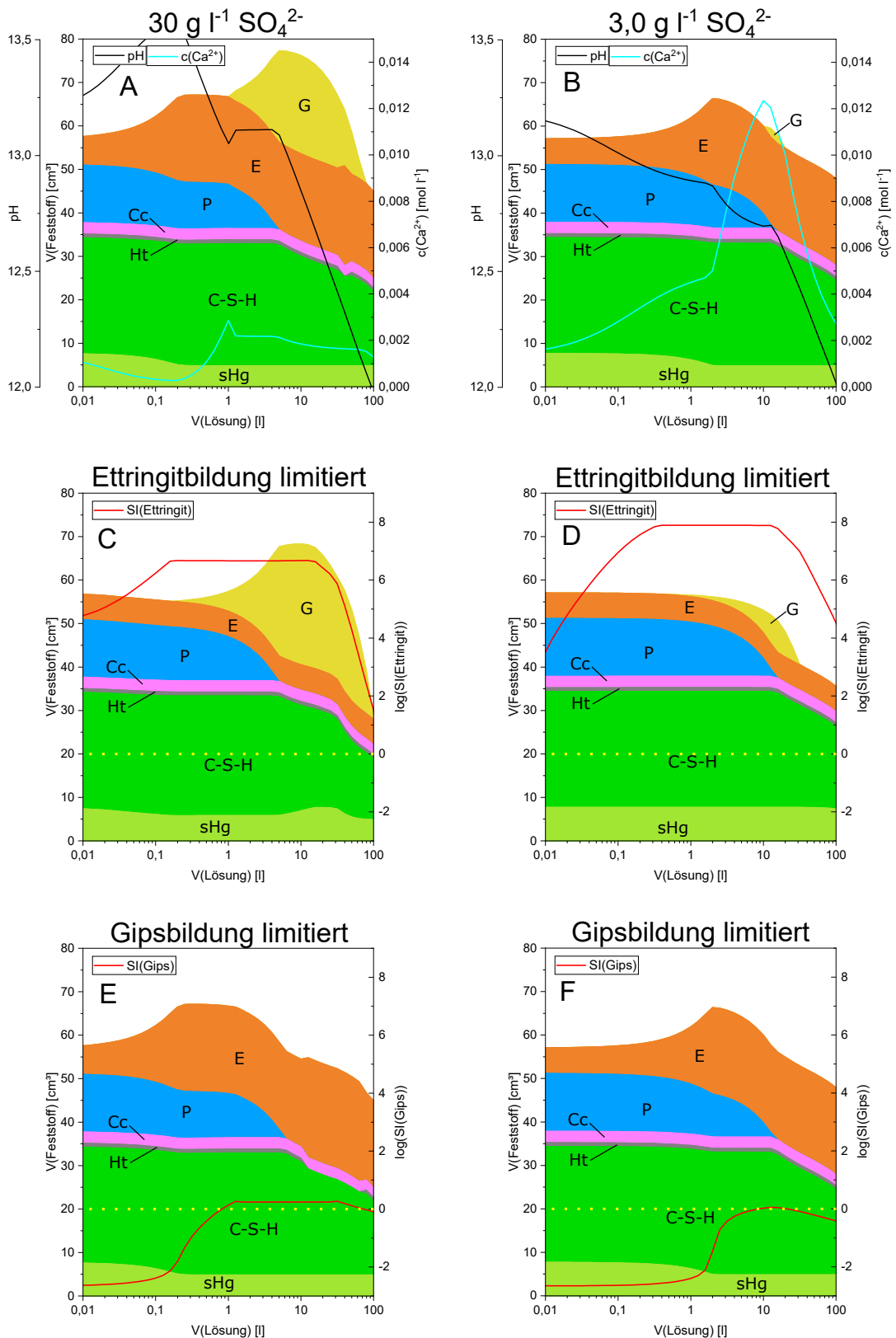


Abbildung 51 Thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand für Zementstein aus PC L (SR 0) nach Angriff zunehmend größerer Mengen Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bzw. $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Der pH-Wert (schwarz) und die Konzentration von Ca^{2+} (blau) in der Porenlösung sind in den Diagrammen (A) und (B) als Kurven dargestellt. Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Ettringit wurden durch Begrenzung der maximalen Ettringitmenge auf die Menge des primären Ettringit modelliert (C, D). Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Gips wurden durch Unterdrückung der Gipskristallisation modelliert (E, F). Ein Sättigungsindex von $\text{SI} = 0$ wird durch eine Punktlinie hervorgehoben. sHg: Hydrogrosular; Ht: Hydrotalkit; Cc: Calcit; P: Portlandit; E: Ettringit; G: Gips.

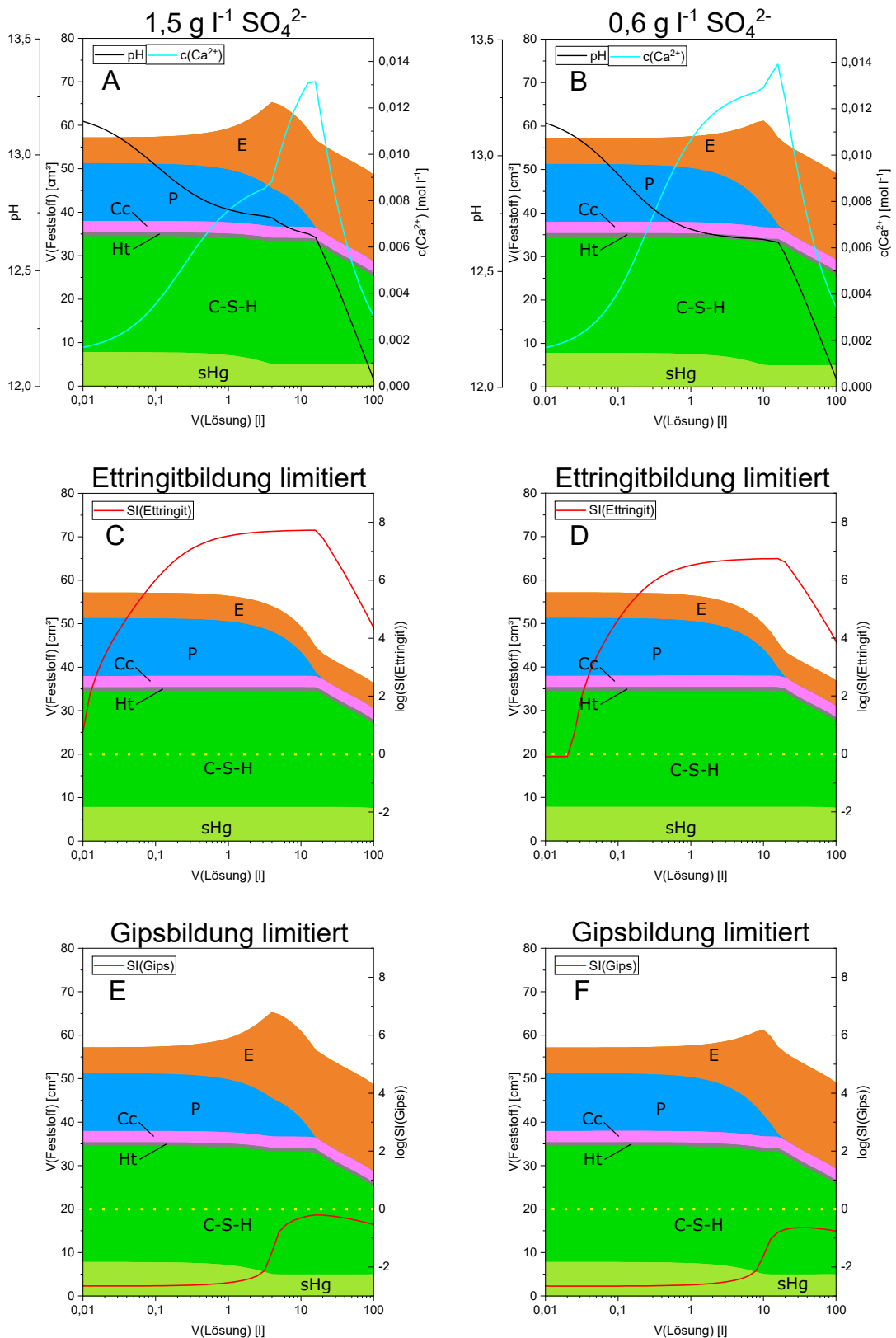


Abbildung 52 Thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand für Zementstein aus PC L (SR 0) nach Angriff zunehmend größerer Mengen Natriumsulfatlösung ($1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bzw. $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Der pH-Wert (schwarz) und die Konzentration von Ca^{2+} (blau) in der Porenlösung sind in den Diagrammen (A) und (B) als Kurven dargestellt. Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Ettringit wurden durch Begrenzung der maximalen Ettringitmenge auf die Menge des primären Ettringit modelliert (C, D). Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Gips wurden durch Unterdrückung der Gipskristallisation modelliert (E, F). Ein Sättigungsindex von $\text{SI} = 0$ wird durch eine Punktlinie hervorgehoben. sHg: Hydrogrosular; Ht: Hydrotalkit; Cc: Calcit; P: Portlandit; E: Ettringit; G: Gips.

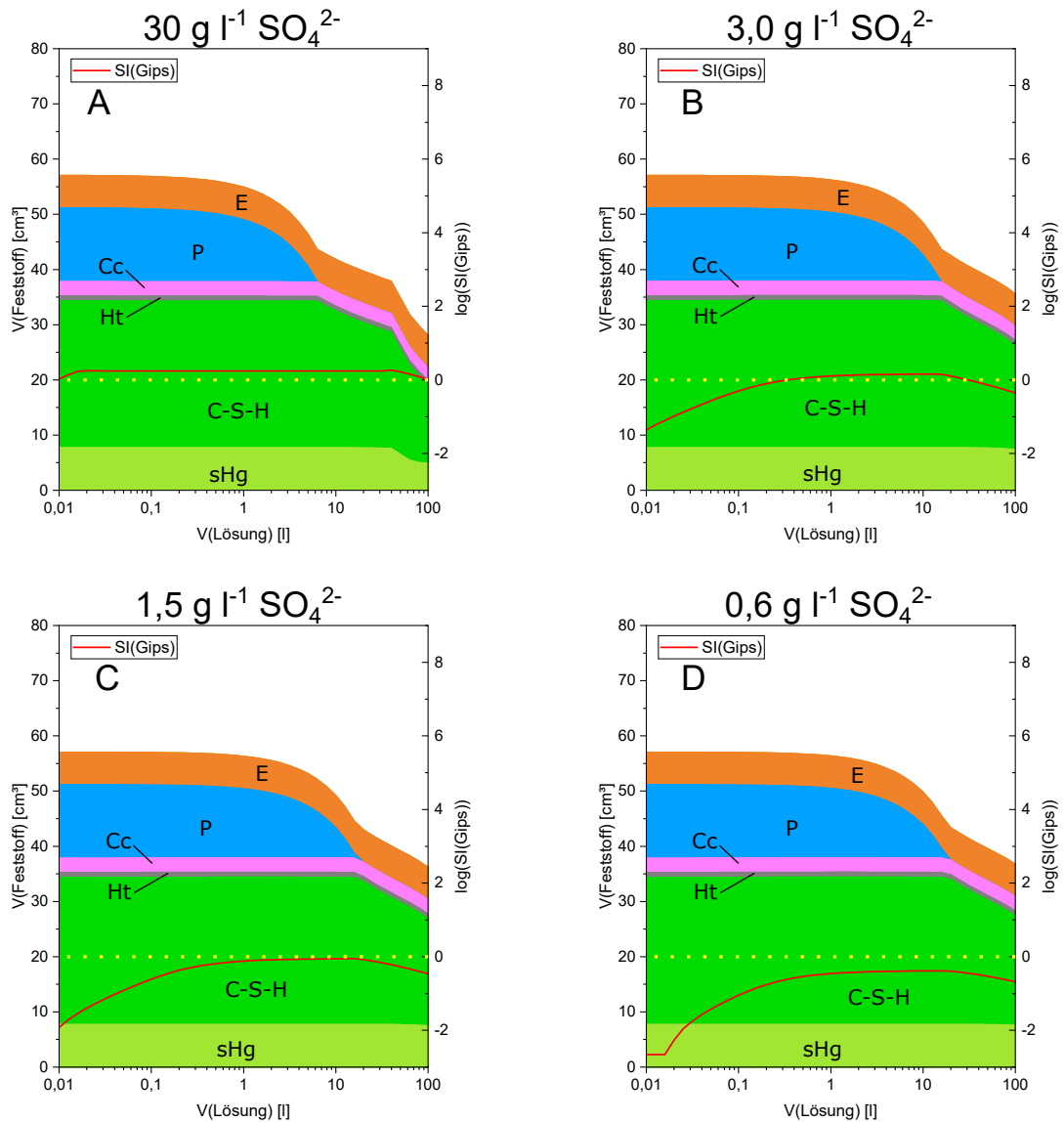


Abbildung 53 Thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand für Zementstein aus PC L (SR 0) nach Angriff zunehmend größerer Mengen Natriumsulfatlösung ($3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bzw. $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Der Sättigungsindizes (rote Kurven) von Gips wurden für ein System modelliert, in welchem die Bildung von sekundärem Ettringit kinetisch unterdrückt wird, indem der maximale Ettringitgehalt analog zur Modellierung des Sättigungsindex von Ettringit auf den primären Ettringitgehalt beschränkt ist. Ein Sättigungsindex von $\text{SI} = 0$ wird durch eine Punktlinie hervorgehoben. sHg: Hydrogrossular; Ht: Hydrotalkit; Cc: Calcit; P: Portlandit; E: Ettringit; G: Gips.

5.2.1.2 C₃A-Gehalt und Expansionsdruck

Zementsteinhohlzylinder, die mit Portlandzement mit hohem C₃A-Gehalt (12 M.-%, OPC H) hergestellt wurden, zeigten bei allen verwendeten Sulfatkonzentrationen eine signifikante freie Dehnung, welche zur Zerstörung der Proben führte (Abb. 54, B und Abb. 55, B). Nach Lagerung in hochkonzentrierter Natriumsulfatlösung (30,0 g l⁻¹ SO₄²⁻) erfolgte das Bruchversagen bereits nach einer Lagerungsdauer von 21 d. Bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen versagten die Hohlzylinder nach einer Lagerungsdauer von etwa 30 d – 40 d (3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻ und 1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻) bzw. nach etwa 70 d (0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻). Die relative Dehnung der Probekörper war zum Zeitpunkt des Bruchversagens etwa gleich groß und war damit nicht von der Sulfatkonzentration abhängig. Der Expansionsdruck von Hohlzylindern mit einer Vorspannung von 3 MPa erreichte nach Lagerung in 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻ und 1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻ ein Maximum nach einer Lagerungsdauer von etwa 50 d, wobei die Höchstwerte etwa 4 MPa – 8 MPa über der Vorspannung betragen (Abb. 55, A). Die höchsten beobachteten Einzelmessungen betragen 8,0 MPa (3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻) bzw. 8,2 MPa (1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻), was unter Berücksichtigung der Verfahrensungenauigkeit mit den beobachteten Maximaldrücken von MÜLLAUER für Feinmörtelhohlzylinder aus einem ähnlichen Bindemittel nach Lagerung in 1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻ korreliert [Müllauer 2013]. Aufgrund der schnellen Zerstörung der Proben aus OPC H muss davon ausgegangen werden, dass die Maxima der Expansionsdrücke nicht für alle Einzelproben zuverlässig erfasst werden, da im Bereich hoher Dehnungsraten ein Messintervall von 7 d zu lang war, was die hohe Streuung der Maximalwerte erklären kann. Nach Lagerung in 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻ erreichte der Expansionsdruck ein Maximum von etwa 3 MPa über der Vorspannung nach einer Lagerungsdauer von etwa 100 d (Abb. 55, A), was zur Zerstörung der Proben führte.

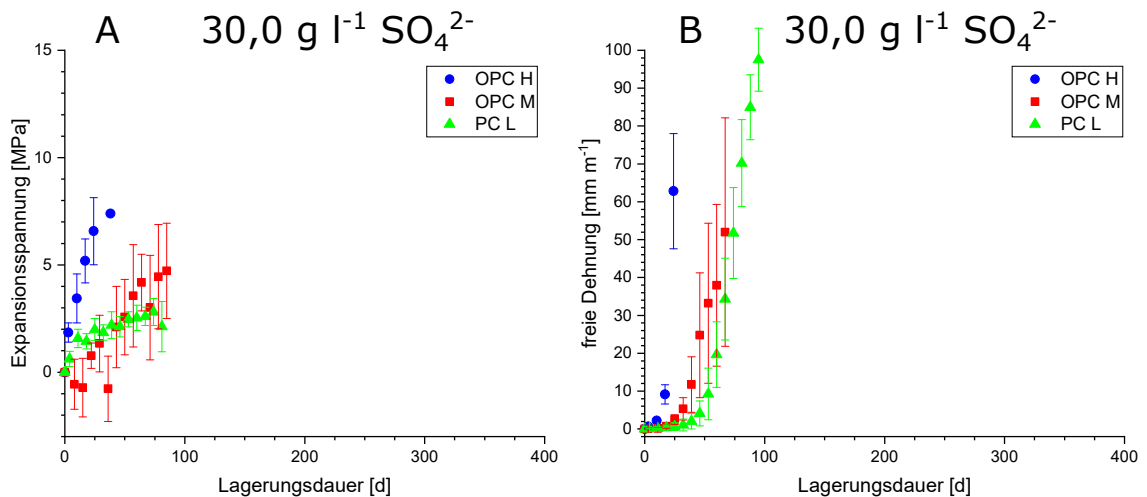


Abbildung 54 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Zementsteinhohlzylindern aus Portlandzement mit unterschiedlichen C₃A-Gehalt (OPC H: 12 M.-%, OPC M: 6,5 M.-%, PC L: 0 M.-%; Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach Lagerung in hochkonzentrierter Natriumsulfatlösung (30,0 g l⁻¹ SO₄²⁻) bis zum Bruchversagen der Proben (alle Proben von OPC H und OPC M sowie Proben aus PC L mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung) bzw. bis zum Ende der Messbarkeit der Proben im verwendeten Messrahmen (PC L, ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung).

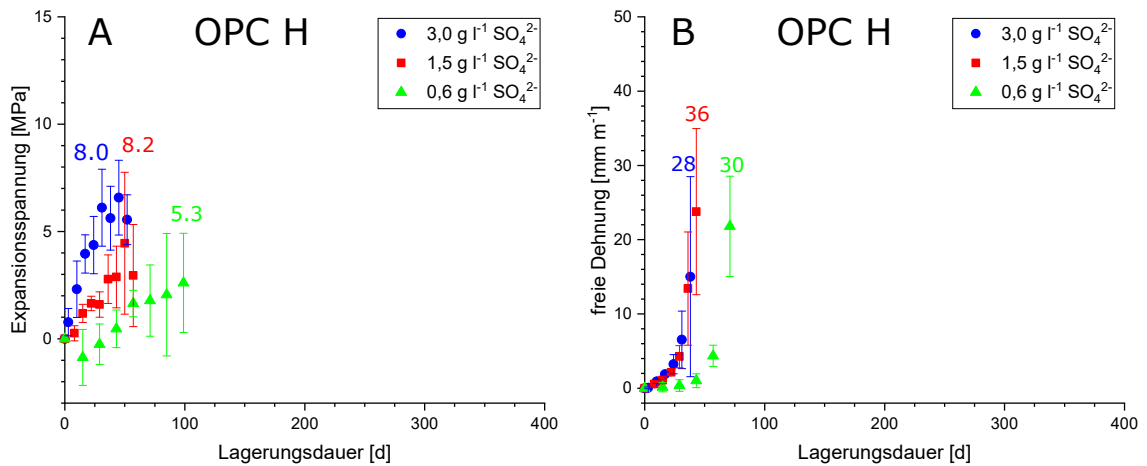


Abbildung 55 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Zementsteinhohlzylindern aus OPC H (12 M.-% C_3A , Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen ($3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bis zum Bruchversagen der Proben. Die höchsten Durchschnittswerte geben aufgrund der schnellen Schädigungsrate der Proben die maximalen Beträge wahrscheinlich nur unzureichend wieder, weshalb die höchsten Einzelwerte zusätzlich als farbige Zahlen eingetragen sind.

LA-ICP-MS-Profile des Schwefelgehalts von Hohlzylinderquerschnitten (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung), welche mit OPC H hergestellt wurden, zeigten zum Zeitpunkt des Bruchversagens eine ähnliche Verteilung des Schwefelgehalts unabhängig von der Sulfatkonzentration der Lagerungslösung (Abb. 56). Das Bruchversagen erfolgte nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ jedoch etwa 30 d später als bei Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Abb. 55, B), was bedeutet, dass die niedrigere Sulfatkonzentration sich vor allem in einem späteren Erreichen der sekundären Ettringitbildung in einer bestimmten Probentiefe der Hohlzylinder äußert. Zum Zeitpunkt des Bruchversagens wiesen die Hohlzylinder unabhängig von der Sulfatkonzentration der Lagerungslösung damit die gleiche Tiefe der Ettringitbildungsfront auf (Abb. 56), was in vergleichbaren freien Dehnungen zum Zeitpunkt des Bruchversagens resultierte (Abb. 55, B). Diese Beobachtung ist ein Hinweis darauf, dass bei Proben aus diesem C_3A -reichen Portlandzement die Zerstörung der Probekörper dann einsetzt, wenn die Ettringitbildungsfront eine bestimmte Probentiefe erreicht. Dies korreliert mit Beobachtungen anderer Autoren, nach denen der durch die Ettringitbildung ausgeübte Expansionsdruck den mechanischen Widerstand des ungeschädigten Probenkerns überwinden muss [Yu u. a. 2013].

Zementsteinhohlzylinder, die mit Portlandzement mit mittlerem C_3A -Gehalt (6,5 M.-%, OPC M) hergestellt wurden, zeigten nach Lagerung in allen verwendeten Sulfatkonzentrationen eine freie Dehnung, welche qualitativ der freien Dehnung von Hohlzylindern aus OPC H sehr ähnelt und sich vor allem darin unterschied, dass das Auftreten von hohen Dehnungen und daraus folgendem Bruchversagen der Hohlzylinder aus OPC M zeitlich verzögert stattfand. In hochkonzentrierter Natriumsulfatlösung ($30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) erfolgte das Bruchversagen bereits nach einer Lagerungsdauer von etwa 70 d (Abb. 54, B). Die höchsten Dehnungen bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen wurden nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ nach etwa 110 d erreicht und bei Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ nach etwa 170 d (Abb. 57, B). Wie bei Hohlzylindern aus OPC H verläuft

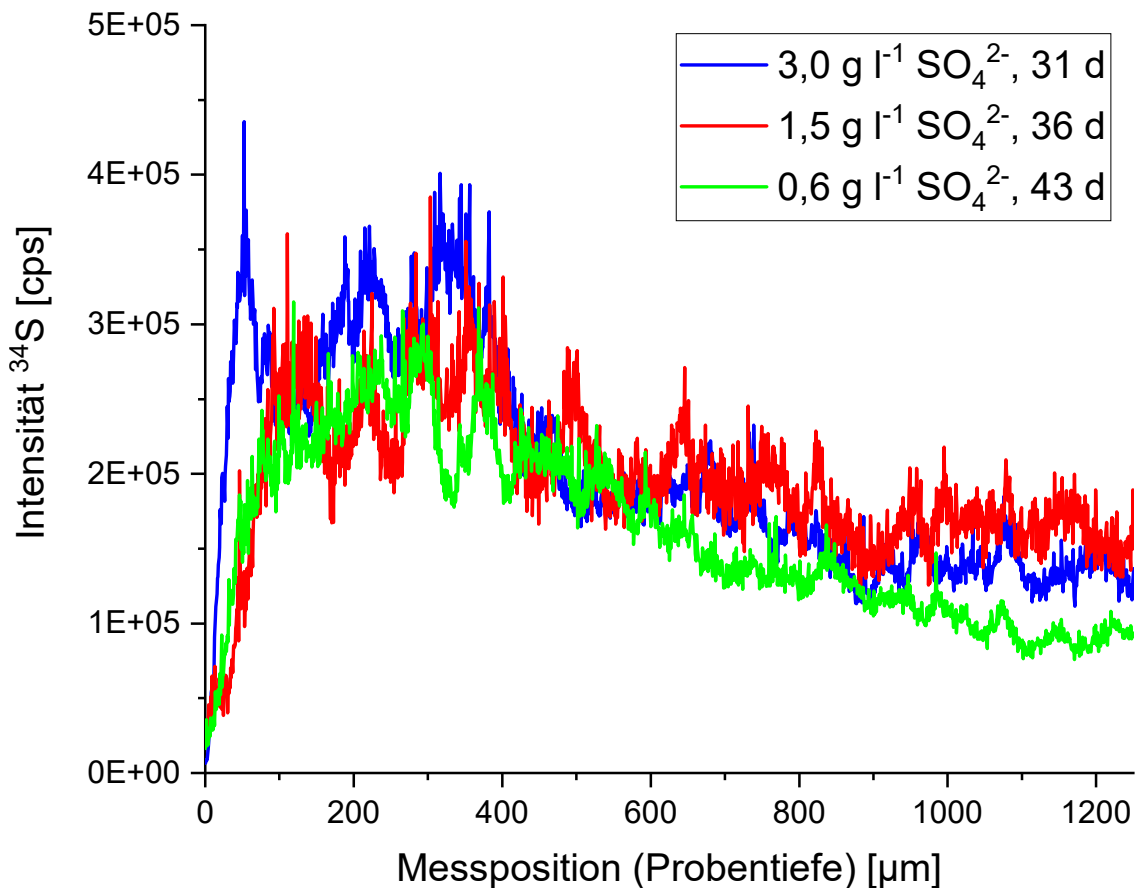


Abbildung 56 LA-ICP-MS-Profile des Schwefelgehalts im Feststoff im Querschnitt eines Zementsteinhohlzylinders (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus OPC H (12 M.-% C₃A, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) zum Zeitpunkt des Bruchversagens nach Lagerung in Natriumsulfatlösung (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻). Die angegebene Probestiefe bezieht sich auf den Abstand zur konvexen Außenfläche der Hohlzylinder.

die Dehnung Proben bei Lagerung in 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻ und 1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻ innerhalb der Messungenauigkeit identisch. Bei Lagerung in 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻ wurden höhere Dehnungen zwar erst zeitlich versetzt erreicht, die Höchstwerte stimmten jedoch wie auch bei OPC H mit den höchsten beobachteten Dehnungen bei Lagerung in 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻ und 1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻ überein. Dies weist darauf hin, dass die höchste freie Dehnung maßgeblich von der Hohlzylindergeometrie beeinflusst sein könnte. Höhere Dehnungsraten der Hohlzylinder ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung traten erstmals bei einem Expansionsdruck von etwa 4 MPa auf (Abb. 57, A und B), was mit Daten von MÜLLAUER ET AL. korreliert, nach denen zum Zeitpunkt des Erreichens dieses Expansionsdrucks in gleichartig gelagerten Hohlzylindern ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung hohe Dehnungsraten auftraten [Müllauer u. a. 2013]. Die maximalen Expansionsdrücke wurden für Hohlzylinder aus OPC M bei Lagerung in 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻ und 1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻ nach einer Lagerungsdauer von etwa 180 d erreicht (7 MPa – 11 MPa, Abb. 57, A), womit sich die maximalen Expansionsdrücke bei diesen Sulfatkonzentrationen nicht signifikant von den bei Proben aus OPC H beobachteten unterscheiden. Innerhalb der Verfahrensungenauigkeit korrelieren diese Beobachtungen mit MÜLLAUER, welcher für Portlandzemente mit 11,7 M.-% und 7,6 M.-% zwar tendenziell niedrigere Expansionsspannungen bei Proben mit niedrigerem

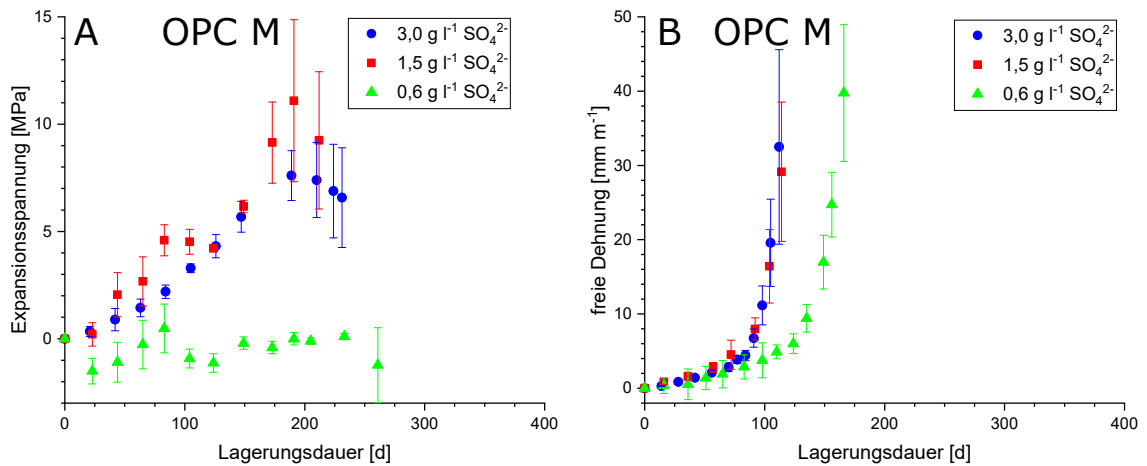


Abbildung 57 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Zementsteinhohlzylindern aus OPC M (6,5 M.-% C₃A, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻) bis zum Bruchversagen der Proben. Das Dehnungsverhalten nach Lagerung in 3,0 g l⁻¹ und 1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻ war sehr ähnlich, während nach Lagerung in 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻ der Kristallisationsdruck die Vorspannung nicht überschritt.

C₃A-Gehalt feststellte, aber ebenfalls keine signifikante Differenz der maximalen Expansionsspannungen bei diesen unterschiedlichen C₃A-Gehalten messen konnte [Müllauer 2013, Tab. 5-8, S. 107]. Diese Beobachtungen werfen wie schon die Beobachtung der freien Dehnung die Frage auf, inwiefern die mit dem vorliegenden Hohlzylinderversuch erzeugten Maximalwerte vor dem Bruchversagen der Proben maßgeblich durch die Probengeometrie beeinflusst sein könnten. Die mit OPC M hergestellten Zementsteinhohlzylinder mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung, welche in 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻ gelagert wurden, zeigten nach etwa 260 d ein Bruchversagen aller Proben, ohne dabei jedoch Expansionsdrücke oberhalb der Vorspannung von 3 MPa gezeigt zu haben (Abb. 57, A).

Die LA-ICP-MS-Profile des Schwefelgehalts von Querschnitten aus Zementsteinhohlzylindern, die mit OPC M hergestellt wurden, zeigten nach einer Lagerungsdauer von 90 d eine Anreicherung von Schwefel unterhalb der Probenoberfläche, die mit steigender Sulfatkonzentration der Lagerungslösung ausgeprägter ausgebildet waren (Abb. 58). Wie für eine diffusionsgesteuerten Sulfateintrag zu erwarten, sank der Schwefelgehalt im Feststoff jeweils zum Probeninneren hin ab. Ein Absinken des Schwefelgehalts war auch unmittelbar unterhalb der Probenoberfläche erkennbar, was wahrscheinlich auf die Auslaugung von Ca²⁺ und daraus resultierende Lösung von Ettringit und/oder Gips zurückzuführen war. Die thermodynamische Modellierung des Gleichgewichtszustandes bei Einwirken einer großen Menge Lagerungslösung (Abb. 49, A, B und Abb. 50, A, B) stimmt mit dieser Beobachtung überein. Der Ettringitgehalt an der unmittelbaren Oberfläche könnte auch durch Carbonatisierung reduziert worden sein [Kunther u. a. 2013a], was ebenfalls zum absinkenden Schwefelgehalt des Feststoffs beigetragen haben könnte.

Das Einsetzen höherer Dehnungen und Expansionsspannungen in Hohlzylindern aus OPC H nach einer kürzeren Lagerungsdauer als bei Proben aus OPC M war aufgrund des höheren C₃A-Gehalts von OPC H erwartet worden, da der erhöhte C₃A-Gehalt

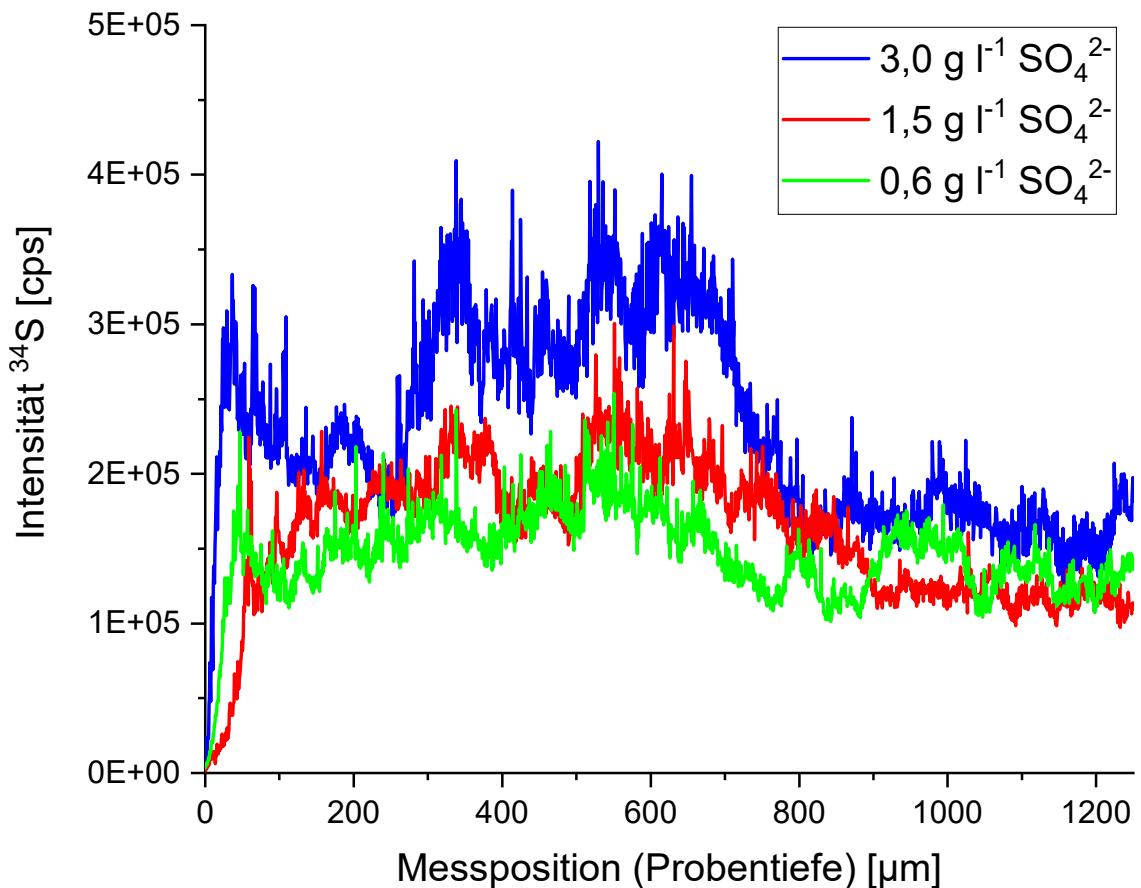


Abbildung 58 LA-ICP-MS-Profile des Schwefelgehalts im Feststoff im Querschnitt eines Zementsteinhohlzylinders (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus OPC M (6,5 M.-% C_3A , Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösung ($3,0 \text{ g l}^{-1}$, $1,5 \text{ g l}^{-1}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die angegebene Probertiefe bezieht sich auf den Abstand zur konvexen Außenfläche der Hohlzylinder.

zu einer höheren Verfügbarkeit von gelöstem Aluminium führt [Gollop u. a. 1995]. Die Bildung von sekundärem Ettringit erfordert neben Ca^{2+} und SO_4^{2-} das Vorhandensein von $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ in der Porenlösung und die Bildung von Ettringit in kleinen Poren ist die Hauptursache für die Entstehung von Expansionsdrücken beim externen Sulfatangriff [Müllauer u. a. 2013]. Sobald die Kristallisation von Ettringit unter räumlich begrenzten Bedingungen einsetzt, ist der daraus resultierende Kristallisationsdruck proportional zum Sättigungsindex der Porenlösung in Bezug auf Ettringit (Gl. 3.4, [Correns 1949; Scherer 2004]). Der maximal mögliche Expansionsdruck, welcher von kleinen Poren ausgehend auf die Bindemittelmatrix wirkt, wird demzufolge (bei konstanter Temperatur) durch die Konzentrationen von Ca^{2+} , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ und SO_4^{2-} in der Porenlösung bestimmt, wobei die Konzentration von Ca^{2+} mit der höchsten Gewichtung eingeht (vgl. Gl. 3.1). Das schnellere Einsetzen höherer Dehnungsraten korreliert mit einer kürzeren Lagerungsdauer bis zum Bruchversagen der Probekörper infolge der Bildung makroskopischer Risse. Interessanterweise wurde bei Hohlzylindern, die mit OPC H oder OPC M hergestellt wurden, jeweils eine innerhalb der Verfahrensungenauigkeit gleich hohe freie Dehnung zum Zeitpunkt des Bruchversagens nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ beobachtet wie nach Lagerung in höheren Sulfatkonzentrationen (Abb. 55, B und Abb. 57, B). Der gemessene maximale Expansionsdruck war jedoch bei höheren Sulfatkonzentrationen höher. Im Fall

von Proben aus OPC M war der Expansionsdruck nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ offenbar nicht ausreichend hoch, um die Vorspannung von 3 MPa zu überwinden (Abb. 57, A), während dies bei Proben aus OPC H noch beobachtet wurde (Abb. 55, A). Dies bedeutet, dass der Eintrag von SO_4^{2-} aus der Lagerungslösung mit $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ zwar sowohl bei Hohlzylindern aus OPC H als auch OPC M zur Bildung von Ettringit und der daraus resultierenden Dehnung führte, aber im Fall von OPC M die Übersättigung der Porenlösung in Bezug auf Ettringit aufgrund des geringeren gelösten $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ nicht ausreichte, um Expansionsdrücke größer als 3 MPa zu erzeugen. Der höhere K_2O -Gehalt von OPC M (1,14 M.-% gegenüber 0,84 M.-% in OPC H) könnte ebenfalls zu einer Verminderung der Stabilität von Ettringit geführt haben [Damidot u. a. 1993b], wodurch die Expansionsdrücke in Proben aus OPC M ebenfalls vermindert worden sein könnten. Die maximale freie Dehnung war in diesem Fall gleich groß (wenn auch bei OPC M zeitlich versetzt), der maximale Expansionsdruck hingegen nicht. Da Elemente von Bauwerken aufgrund ihres Eigengewichts und ggf. ihrer Auflast einem Szenario mit signifikanter Dehnungsbehinderung entsprechen, weisen diese Ergebnisse darauf hin, dass die Verwendung von Laborprobekörpern mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung gegenüber Laborproben ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung einen Mehrwert für die Interpretation und Übertragung der Ergebnisse von Laborversuchen in die Baupraxis liefern könnte. Die verwendeten Hohlzylinder sind aufgrund ihrer geringen Wandstärke von 2,5 mm ein Beispiel für eine Zementsteinprobe mit äußerst geringer Dehnungsbehinderung durch ihre eigene Festigkeit, da bereits nach einigen Wochen Lagerung in Natriumsulfatlösung das Verhältnis von geschädigten äußeren Bereichen zum ungeschädigten Kern der Probe größer ist als z.B. bei Flachprismen. Dies kann erklären, warum die Beträge der relativen Dehnung [mm m^{-1}] im Fall von Hohlzylindern mindestens eine Größenordnung größer sind als die relativen Dehnungen von Flachprismen (z.B. Abb. 57, B für Hohlzylinder versus Abb. 21, A für Flachprismen) und auch größer sind als die relativen Dehnungen, welche für Prismen mit isometrischem Querschnitt beschrieben werden (z.B. [Suma u. a. 2018]). Dieses Probenverhalten wird in der Literatur zum externen Sulfatangriff auch als "Größeneffekt" bezeichnet [Planel u. a. 2006].

Das Dehnungsverhalten von Zementsteinhohlzylindern, welche mit C_3A -freiem Portlandzement (PC L) hergestellt wurden, unterschied sich für die verwendeten Sulfatkonzentrationen fundamental vom Dehnungsverhalten von Proben aus C_3A -haltigen Portlandzementen (OPC H und OPC M). In hochkonzentrierter Natriumsulfatlösung ($30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) war nach einer Lagerungsdauer von etwa 100 d die Längenänderung der Hohlzylinder ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung nicht mehr messbar, da der Messbereich des verwendeten Messrahmens überschritten wurde, ohne dass es zum Bruchversagen der Hohlzylinder kam (Abb. 54, B). Bei Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ war nach einer Lagerungsdauer von etwa 120 d eine Dehnung der Hohlzylinder ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung messbar, welche sich fortsetzte und nach etwa 200 d ein Plateau erreichte (Abb. 59, B). Diese freie Dehnung war auch bei Feinmörtelhohlzylindern aus PC L messbar, welche ebenfalls nach einer Lagerungsdauer von etwa 200 d nicht weiter anstieg (Abb. 60, B). Eine Bildung von

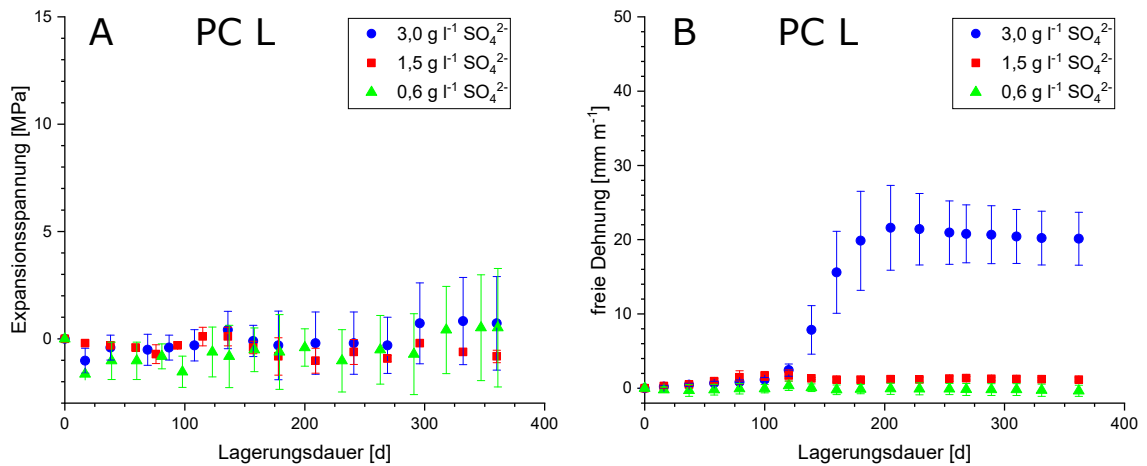


Abbildung 59 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Zementsteinhohlzylindern aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen ($3,0 \text{ g l}^{-1}$, $1,5 \text{ g l}^{-1}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) bis zum Ende des Beobachtungszeitraums nach 365 d. Nur nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ konnte eine freie Dehnung der Proben beobachtet werden. Die Expansionsspannungen lagen innerhalb des Beobachtungszeitraums nie oberhalb der Vorspannung von 3 MPa.

makroskopischen Rissen und Bruchversagen wurde bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen trotz der Dehnung bis zum Ende des Beobachtungszeitraums (365 d) nicht beobachtet, da die Bildung von Ettringit und Gips offenbar nicht ausreichte, um Expansionsspannungen zu erzeugen, die die Festigkeit des Zementsteingefüges überschreiten. Lediglich nach Lagerung in hochkonzentrierter Natriumsulfatlösung ($30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) erfolgte nach einer Lagerungsdauer von etwa 80 d ein Bruchversagen der Hohlzylinder mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung, wobei die dabei gemessenen Expansionsspannungen etwa 3 MPa betragen (Abb. 54, A). Trotz der beobachteten freien Dehnung wurden bei Hohlzylindern mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung innerhalb des Beobachtungszeitraums bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen keine Expansionsspannungen gemessen, welche über die Vorspannung von 3 MPa hinausgehen (Abb. 59, A). Hohlzylinder aus PC L zeigten außerdem während des gesamten Beobachtungszeitraums weder eine freie Dehnung noch Expansionsdruck über der Vorspannung bei Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Abb. 59). Bei Feinmörtelhohlzylindern aus PC L war während des Beobachtungszeitraums ebenfalls keine Expansionsspannung beobachtbar, welche die Vorspannung überschritt (Abb. 60, A). Die Ergebnisse bestätigen die Beobachtungen, nach denen die Lagerung von Probekörpern, welche mit SR-Portlandzement hergestellt wurden, in hochkonzentrierten Sulfatlösungen zu Schadensbildern führen kann, welche aus der Praxiserfahrung nicht im gleichen Maße bekannt sind [Lipus 2018; Rickert 2016].

Im Gegensatz zu Proben OPC H und OPC M zeigten die Schwefelprofile (LA-ICP-MS) von Querschnitten aus Zementsteinhohlzylindern, die mit C_3A -freiem PC L hergestellt wurden, Probenbereiche mit erhöhtem Schwefelgehalt, welche sowohl zum Probeninneren als auch zum Probenäußeren scharf abgegrenzt waren (Abb. 61). Diese Bereiche mit erhöhtem Schwefelgehalt waren sowohl nach Lagerung $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ feststellbar, wobei die Schwefelanreicherung mit Höhe der Sulfatkonzentration zunahm. Es konnte außerdem beobachtet werden, dass der Schwefelgehalt

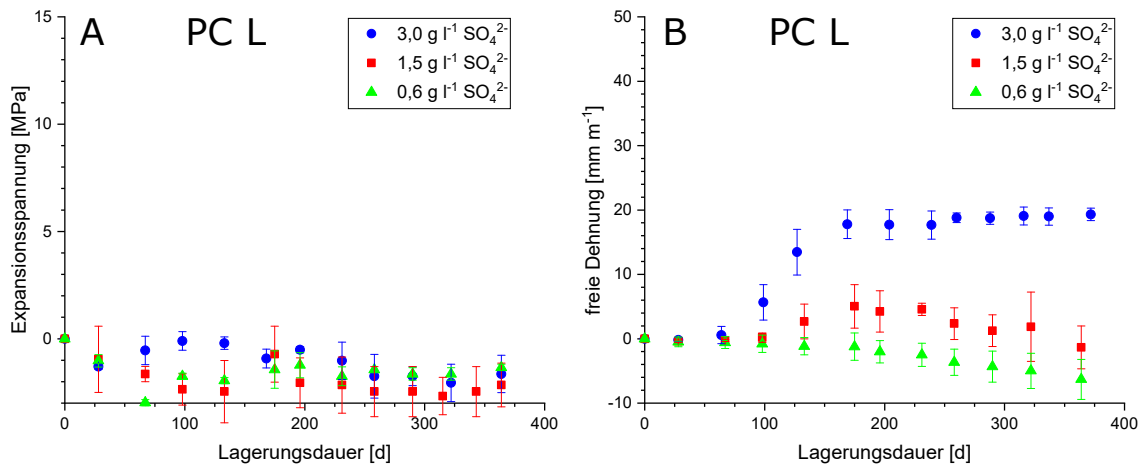


Abbildung 60 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Feinmörtelhohlzylindern aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen ($3,0 \text{ g l}^{-1}$, $1,5 \text{ g l}^{-1}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) bis zum Ende des Beobachtungszeitraums nach 365 d. Nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und in geringerem Maße auch nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ konnte eine freie Dehnung der Proben beobachtet werden. Die Expansionsspannungen lagen innerhalb des Beobachtungszeitraums nie oberhalb der Vorspannung von 3 MPa.

unmittelbar unterhalb der Probenoberfläche wieder auf den primären Schwefelgehalt des ungeschädigten Probenkerns abfiel, was darauf hinweist, dass die Prozesse, welche zur Anreicherung von Schwefel im Feststoff führten, infolge der fortschreitenden Einwirkung der Lagerungslösung vollständig umkehrbar sein könnten. Die XRD-Analyse von Durchschnittsproben aus Hohlzylindern, welche mit PC L hergestellt wurden, zeigten, dass der Sulfateintrag in diese Proben nach einer Lagerungsdauer von 90 d zur Bildung von Gips führte (Abb. 62). Die Bildung von sekundärem Gips könnte damit zur Dehnung der Hohlzylinder ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ geführt haben (Abb. 59, B). Die Bildung von sekundärem Gips wurde für alle verwendeten Lagerungslösungen ($3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) nach einer Lagerungsdauer von 90 d beobachtet. Der Gipsanteil nahm dabei der Peakintensität und -form nach mit der Sulfatkonzentration zu (Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung: 2,4 M.-% ($3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), 2,1 M.-% ($1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) bzw. 1,2 M.-% ($0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$)). Die Bildung von Gips bei $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ schien jedoch nicht zu einer Dehnung der Hohlzylinder geführt zu haben, wobei der Grad der Dehnungsbehinderung keinen Einfluss hatte (Abb. 59). Für den Gleichgewichtszustand nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ sagte die thermodynamische Modellierung einen Sättigungsindex von Gips von etwa Null vorher (Abb. 52, A), was darauf hinweist, dass Gipsbildungen, welche in der Literatur bei ähnlichen Sulfatkonzentrationen beobachtet wurden (z.B. [Planel u. a. 2006]), je nach chemischer Zusammensetzung des Bindemittels thermodynamisch stabil sein könnten. Da die thermodynamische Modellierung des Gleichgewichtszustands (Abb. 52, B) und die Beobachtungen anderer Autoren [Bellmann u. a. 2006] keine Gipsbildung nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ erwarten ließen, könnte die beobachtete Gipsbildung möglicherweise ein lokaler und kinetisch kontrollierter Prozess sein. Die Bildung von sekundärem Gips und die Auswirkungen auf das Zementsteingefüge werden in Kap. 5.2.1.3 näher betrachtet. Die Menge an (sekundärem) Ettringit scheint von der Lagerungskonzentration nicht beeinflusst worden zu sein, was darauf hinweist, dass die Menge des sekundären Ettringits

bei diesem Bindemittel während der ersten drei Monate des Sulfateintrags durch das Angebot an gelöstem $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ limitiert gewesen sein müsste (Abb. 62, 67 und 68). Die thermodynamische Modellierung ergab, dass die Menge an sekundärem Ettringit nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ im Gleichgewichtszustand höher sein müsste als nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Abb. 51, A, B und Abb. 52, A, B), was darauf hinweist, dass die thermodynamisch mögliche Menge an Ettringit nicht erreicht wurde. Dies liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass die absolute Ettringitmenge durch die reduzierte Verfügbarkeit von $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ in Proben aus PC L während des Beobachtungszeitraums kinetisch limitiert wurde. XRD-Messungen zu verschiedenen Lagerungszeitpunkten ergaben, dass sekundärer Gips erstmals nach einer Lagerungsdauer von 42 d in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Abb. 67) bzw. 63 d in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Abb. 68) detektiert wurde, während der Portlanditgehalt sank, bis Portlandit nach einer Lagerungsdauer von etwa 200 d nicht mehr nachweisbar war (Abb. 69 und Abb. 70). Das Fehlen von Portlandit nach einer Lagerungsdauer von etwa 200 d (Abb. 66) fällt zeitlich mit dem Erreichen des Dehnungsmaximums bei Proben aus PC L ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ zusammen (Abb. 59, B), was darauf hinweist, dass die Bildung von sekundärem Gips im Beobachtungszeitraum durch die Menge von Portlandit limitiert war. Gleichzeitig zur sekundären Gipsbildung war auch eine Erhöhung des Ettringitgehalts beobachtbar (Abb. 67 und Abb. 68), was bedeutet, dass die sekundäre Ettringitbildung in Zementstein aus PC L (SR 0) zwar im Vergleich zu Proben aus C₃A-haltigen Bindemitteln in geringerem Ausmaß stattfand, aber nicht vollständig unterdrückt wurde. Der Vergleich mit den freien Dehnungen dieser Hohlzylinder (Abb. 59, B) zeigt, dass diese verminderte sekundäre Ettringitbildung nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ offenbar nicht in der Lage war, Kristallisationsdrücke zu erzeugen, welche die Zugfestigkeit der Zementsteinmatrix überschreiten. Die unveränderten Hauptreflexe von C₄AF (Abb. 62) weisen darauf hin, dass während der ersten 90 d der Lagerung nur wenig Eisen aus C₄AF mobilisiert werden kann. Dies könnte möglicherweise erklären, warum die Reflexe von Ettringit keine Hinweise auf die Bildung von Fe-Ettringit (vgl. [Möschner u. a. 2009]) enthalten. Des Weiteren könnte so erklärt werden, warum im Gegensatz zum modellierten Gleichgewichtszustand (angenommene Zusammensetzung von Hydrogrossular: C₃(A,F)S_{0,84}H_{4,32} [Dilnesa u. a. 2014a]) noch keine nachweisbaren Mengen Hydrogrossular gebildet wurden. Die untersuchten Röntgendiffraktogramme zeigten bis zu einer Lagerungsdauer von 200 d unabhängig von der Lagerungsdauer keine Reflexe, welche eisenhaltigen Hydrogrossularen zugeschrieben werden [Copeland u. a. 1960; Dilnesa u. a. 2014b; Gollop u. a. 1994] und auch keine Reflexe der Endglieder der Mischreihe (Grossular, Hibschit, Katoit; PDF-2 2001). Die mögliche Bildung von Hydrogrossular bei Raumtemperatur war umstritten [Greene 1960], wurde in neueren Untersuchungen jedoch auch bei der Hydratation einiger C₃A-ermer Portlandzemente beobachtet [Dilnesa u. a. 2014b; Gollop u. a. 1994]. Das hier beschriebene Fehlen von Hydrogrossular könnte wiederum bedeuten, dass das im Gleichgewichtszustand in Hydrogrossular zu bindende Ca²⁺ stattdessen möglicherweise für die Bildung von sekundärem Gips zur Verfügung gestanden haben könnte, während gleichzeitig das Angebot an gelöstem $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ für

die Bildung von sekundärem Ettringit reduziert wurde. Dies könnte erklären, warum bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen der Lagerungslösung in Zementstein aus SR-Portlandzement (PC L) andere Gipsbildungsmechanismen beobachtbar sein können als in Zementstein aus C₃A-haltigem Portlandzement (OPC H und OPC M). So zeigt der Vergleich mit Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus OPC M nach einer Lagerungsdauer von 90 d, dass selbst nach Lagerung in 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻ in Proben aus PC L höhere Gipsmengen beobachtbar waren als in Proben aus OPC M nach Lagerung in 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻ (Abb. 71). Da der SR-Portlandzement PC L zudem ein geringeres Alkaliäquivalent aufweist als die Portlandzemente OPC M und OPC H (PC L: 0,40 M.-%; OPC M: 1,24 M.-%; OPC H: 0,80 M.-%; vgl. Tab. 3), wurde für den Gleichgewichtszustand der Porenlösung in Zementstein aus PC L außerdem ein niedrigerer pH-Wert thermodynamisch vorhergesagt (PC L: Abb. 52, A, B; OPC M: Abb. 50, A, B; OPC H: Abb. 48, A, B). Der verringerte pH-Wert der Porenlösung würde die Bildung von sekundärem Gips zusätzlich begünstigen [Bellmann u. a. 2006; Liu u. a. 2015].

[XRD-Messungen, welche die unerwartete Bildung von Gips bei Proben nach Lagerung in 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻ zeigten, wurden mit mehreren unterschiedlichen Arten der Probenpräparation wiederholt (Trockenmahlung, Mahlung per Hand in Quarzmörser, Mahlung per Hand in Quarzmörser von feuchten Proben unmittelbar aus dem Lagerungsbehälter ohne jeglichen Lösungsmittelkontakt), um Artefakte der herkömmlichen Probenpräparation (maschinelle Mahlung in Isopropanol) auszuschließen. Der Befund, dass in Zementstein aus PC L nach Lagerung in 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻ sekundärer Gips gebildet werden kann, wurde unabhängig von der Präparationsart bestätigt. Vollständige Diffraktogramme von Zementsteinproben aus PC L (Präparation mittels Mahlung in Isopropanol) sind in Abb. 63, Abb. 64 und Abb. 65 dargestellt.]

Das bei Proben aus OPC H und OPC M generell beobachtete Muster eines schwefelreichen Bereichs, dessen Maximum unterhalb der Probenoberfläche liegt (Abb. 56 und Abb. 58), korreliert mit Schwefelprofilen anderer Autoren, welche mittels REM/EDX gemessen wurden (z.B. [Yu u. a. 2013]). Der flache, exponentielle Abfall des Schwefelgehalts zum Probeninneren weist darauf hin, dass Ettringit gebildet wird, sobald zusätzliches SO₄²⁻ in die Porenlösung eingetragen wurde und der Ettringitgehalt mit zunehmender Lagerungsdauer in dieser Probentiefe dann schrittweise ansteigt. Die Schwefelprofile von Proben, welche mit PC L (SR 0) hergestellt wurden, unterscheiden sich von den Schwefelprofilen der Proben aus anderen Bindemitteln darin, dass der schwefelreiche Bereich unterhalb der Probenoberfläche sowohl zum Probeninneren als auch zum Probenrand hin scharf begrenzt sind (Abb. 61). Da im Vergleich zur Bildung von Ettringit für die Gipsbildung höhere Sulfatkonzentrationen erforderlich sind [Bellmann u. a. 2006; Lothenbach u. a. 2010], könnte diese Beobachtung darauf hinweisen, dass sekundärer Gips im Gegensatz zu sekundärem Ettringit infolge des Sulfateintrags nicht graduell, sondern erst bei Überschreiten einer bestimmten Mindestkonzentration an Sulfat (welche nicht notwendigerweise mit der Mindestkonzentration für eine thermodynamisch stabile

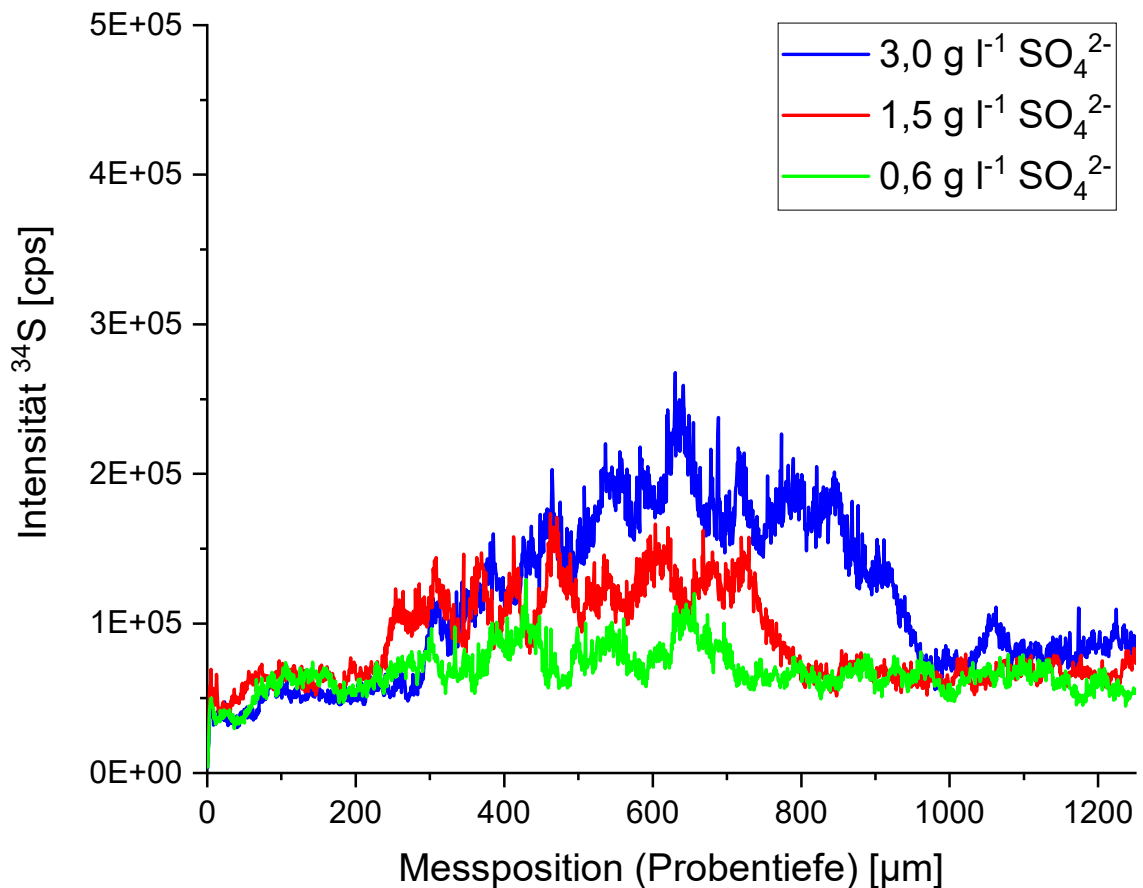


Abbildung 61 LA-ICP-MS-Profile des Schwefelgehalts im Feststoff im Querschnitt eines Zementsteinhohlzylinders (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösungen ($3,0 \text{ g l}^{-1}$, $1,5 \text{ g l}^{-1}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die angegebene Probentiefe bezieht sich auf den Abstand zur konvexen Außenfläche der Hohlzylinder.

Gipsbildung übereinstimmen muss) erfolgt. Da die Bildung von Ettringit bei Proben aus dem C_3A -freiem PC L durch die Immobilisierung des Aluminiums kinetisch gehemmt wird [Gollop u. a. 1995], war bei Proben aus PC L der Prozess der sekundären Gipsbildung wahrscheinlich so dominant, dass die Schwefelprofile des Feststoffs eine andere Gestalt als die Schwefelprofile von Proben aus OPC H und OPC M angenommen haben. Die Schwefelkonzentration von Proben aus OPC H und OPC M war unmittelbar unterhalb der Probenoberfläche, d.h. zwischen Probenoberfläche und Schwefelmaximum, noch größer als im nicht geschädigten Kern (Abb. 56 und Abb. 58), was darauf hinweist, dass infolge der zunehmenden Auslaugung von Ca^{2+} zwar sekundärer Ettringit wieder gelöst wurde, der Ettringitgehalt aber dennoch über dem Gehalt an primärem Ettringit blieb. Dieses Verhalten korreliert mit den Ergebnissen der thermodynamischen Modellierung des Gleichgewichtszustandes, nach denen bei Einwirken großer Mengen an Natriumsulfatlösung der gesamte Ettringitgehalt nach Erreichen eines Maximums wieder abnimmt, aber trotzdem noch über dem Gehalt an primärem Ettringit (vgl. Kap. 4.4) verbleibt (Abb. 47, Abb. 48, Abb. 49 und Abb. 50, jeweils A, B). Bei Proben aus C_3A -freiem Portlandzement (PC L) konnte hingegen beobachtet werden, dass der Schwefelgehalt im Feststoff zwischen Probenoberfläche und Schwefelmaximum wieder auf das Niveau des ungeschädigten Probenkerns abnahm (Abb. 61). Diese Schwefelverteilung könnte möglicherweise dadurch

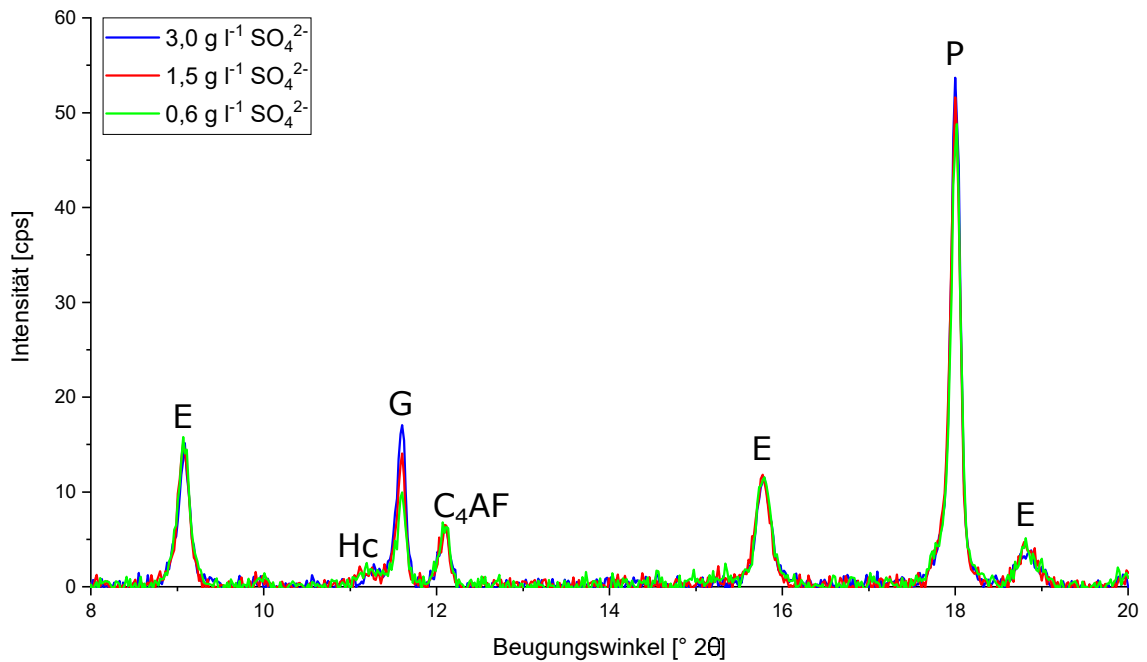
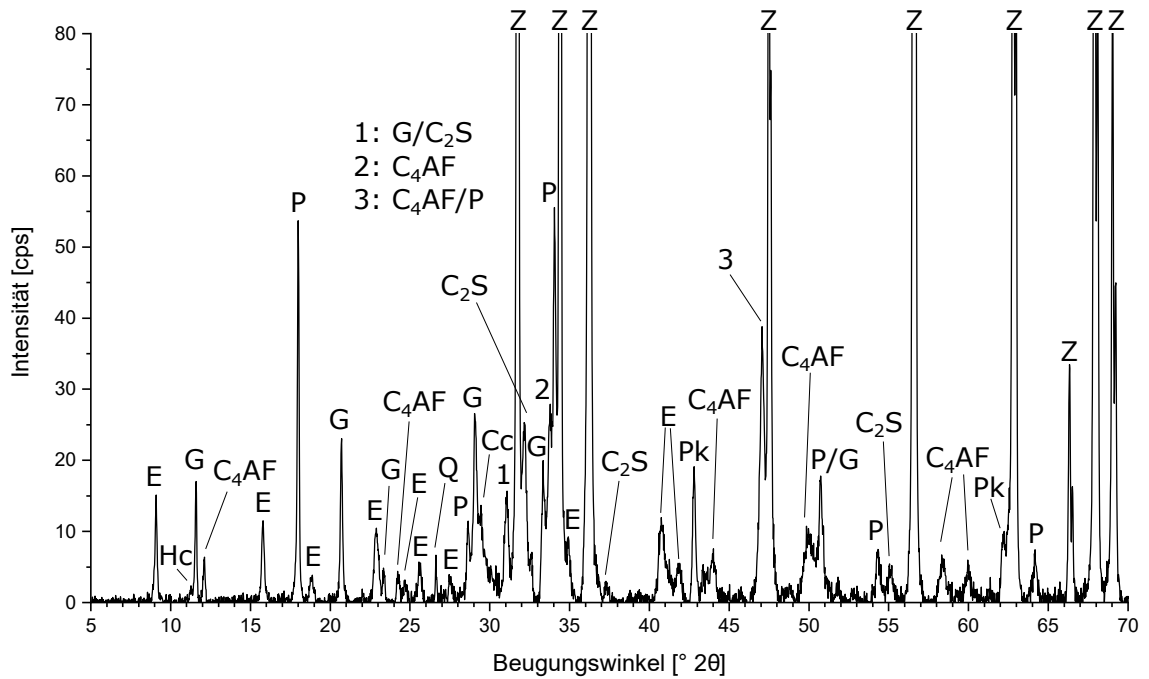


Abbildung 62 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösungen ($3,0 \text{ g l}^{-1}$, $1,5 \text{ g l}^{-1}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Sekundärer Gips wurde bei allen drei Sulfatkonzentrationen detektiert, wobei der Gipsgehalt mit der Sulfatkonzentration zunahm, während die Gehalte anderer Phasen nicht beeinflusst wurden. E: Ettringit; Hc: Hemicarbonat; G: Gips; P: Portlandit.

erklärt werden, dass der im Bereich des Schwefelmaximums vorliegende sekundäre Gips im Gegensatz zu sekundärem Ettringit in Proben aus C_3A -haltigem Portlandzement (OPC H und OPC M) infolge der Ca^{2+} -Auslaugung wieder vollständig gelöst wird und dadurch der Schwefelgehalt aus dem (unveränderten) Gehalt an primärem Ettringit bestimmt wird. Die thermodynamische Modellierung des Gleichgewichtszustandes für Proben aus C_3A -freiem Portlandzement (PC L) sagt bei Einwirken größerer Mengen Lagerungslösung die Bildung von sekundärem Ettringit vorher, dessen Menge über der Menge an primärem Ettringit liegen würde (Abb. 51 und Abb. 52, jeweils A, B). Der thermodynamischen Betrachtung zufolge müssten die Schwefelverteilungen in Proben aus C_3A -freiem und C_3A -haltigem Portlandzement im Gleichgewichtszustand daher qualitativ ähnlich sein. Die abweichende Schwefelverteilung in Proben aus C_3A -freiem PC L ist daher ein Indiz dafür, dass die Bildung von sekundärem Ettringit während des Beobachtungszeitraums aufgrund der niedrigen Verfügbarkeit von gelöstem $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ derart kinetisch gehemmt wird, dass die Schwefelverteilung fast ausschließlich durch die Bildung von sekundärem Gips bestimmt wird. Die Annahme, dass die Schwefelverteilung in Zementsteinproben aus PC L nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ von der Bildung von sekundärem Gips und der anschließenden Auslaugung von Ca^{2+} und der damit verbundenen Lösung von Gips bestimmt wird, wird durch eine Betrachtung der Massenänderung von Zementsteinhohlzylindern aus PC L gestützt. Die Masse der Probekörper sank unabhängig von der Sulfatkonzentration der Lagerungslösung mutmaßlich infolge der Auslaugung von Ca^{2+} stetig und unabhängig vom Grad der Dehnungsbehinderung (Abb. 72). Nur bei Hohlzylindern ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung wurde bei Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ zwischen einer Lagerungs-

PC L, freie Dehnung (Feder), 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻, 90 d



PC L, freie Dehnung (Feder), 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻, 198 d

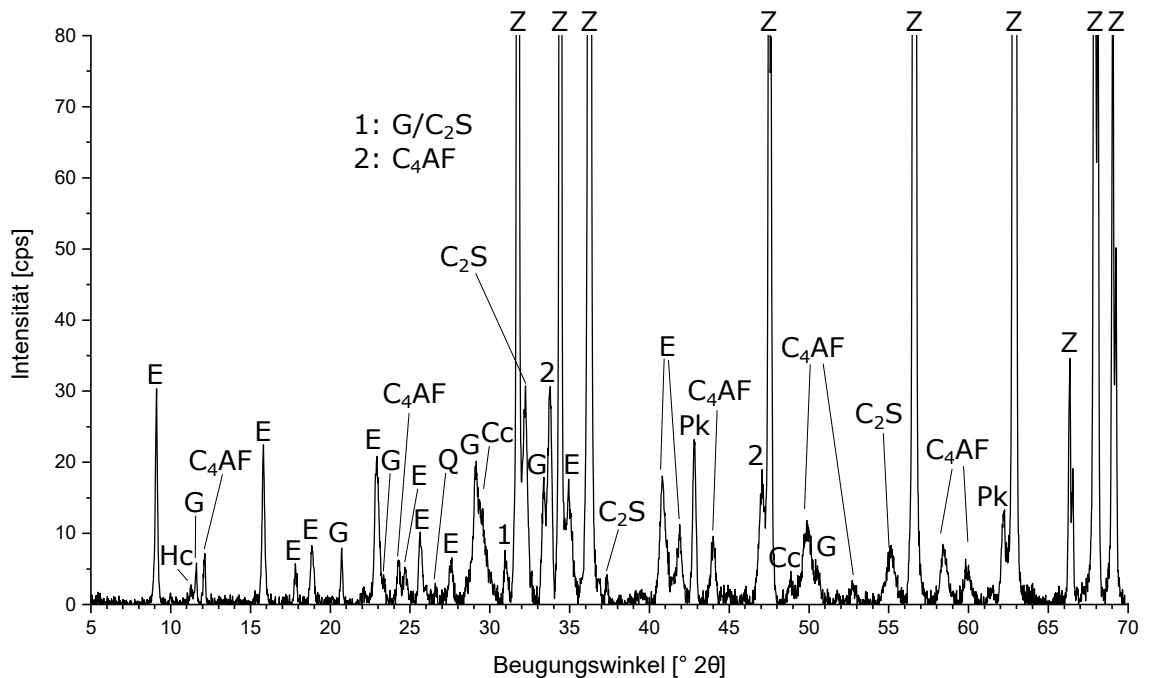
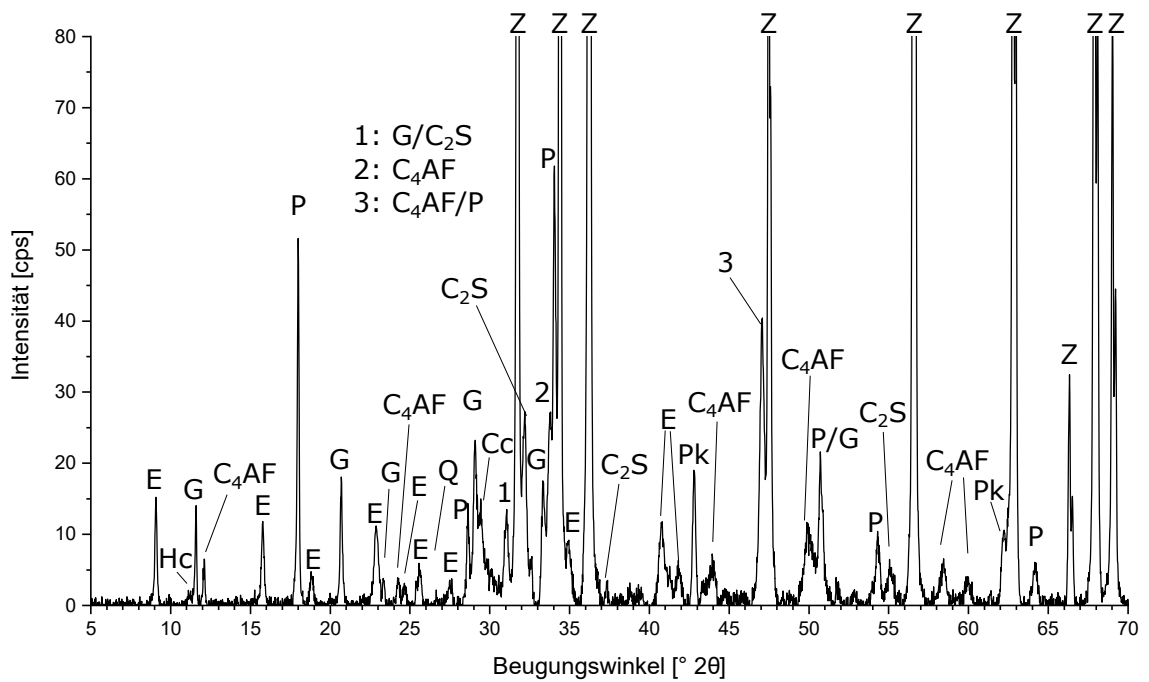


Abbildung 63 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 90 d bzw. 198 d in Natriumsulfatlösung (3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻). Sekundärer Gips wurde jeweils anhand von mindestens fünf Beugungswinkeln detektiert. E: Ettringit; Hc: Hemicarbonat; G: Gips; P: Portlandit; Q: Quarz; Cc: Calcit; Pk: Periklas; Z: Zinkit (interner Standard).

PC L, freie Dehnung (Feder), 1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻, 90 d



PC L, freie Dehnung (Feder), 1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻, 198 d

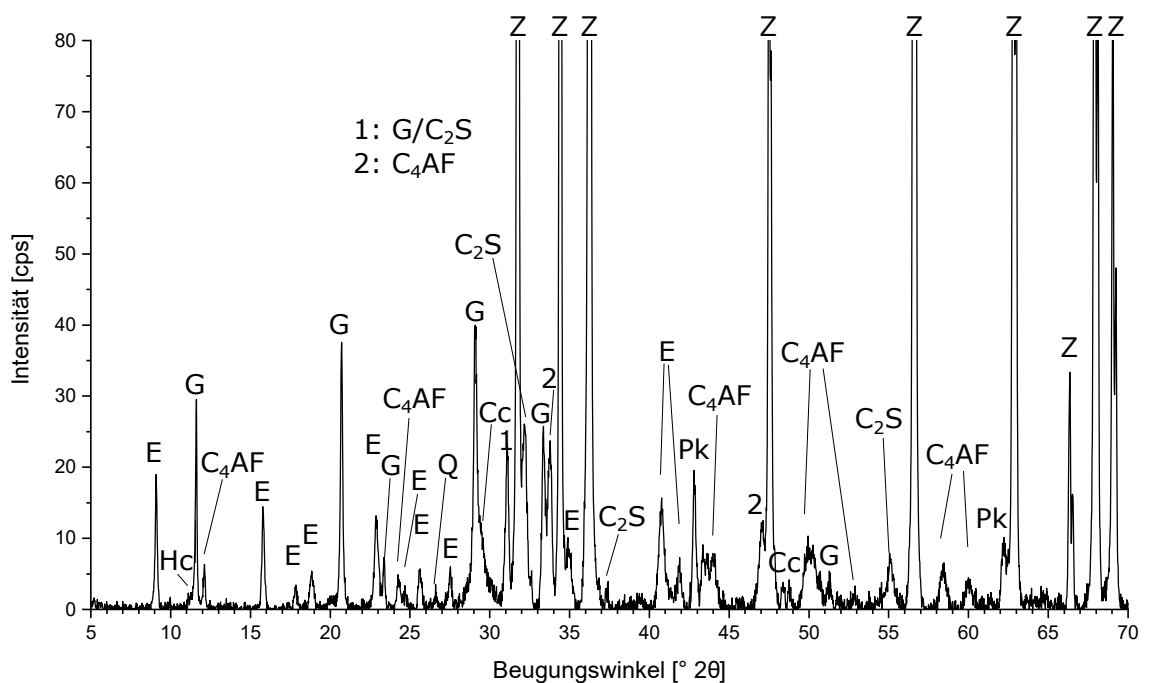
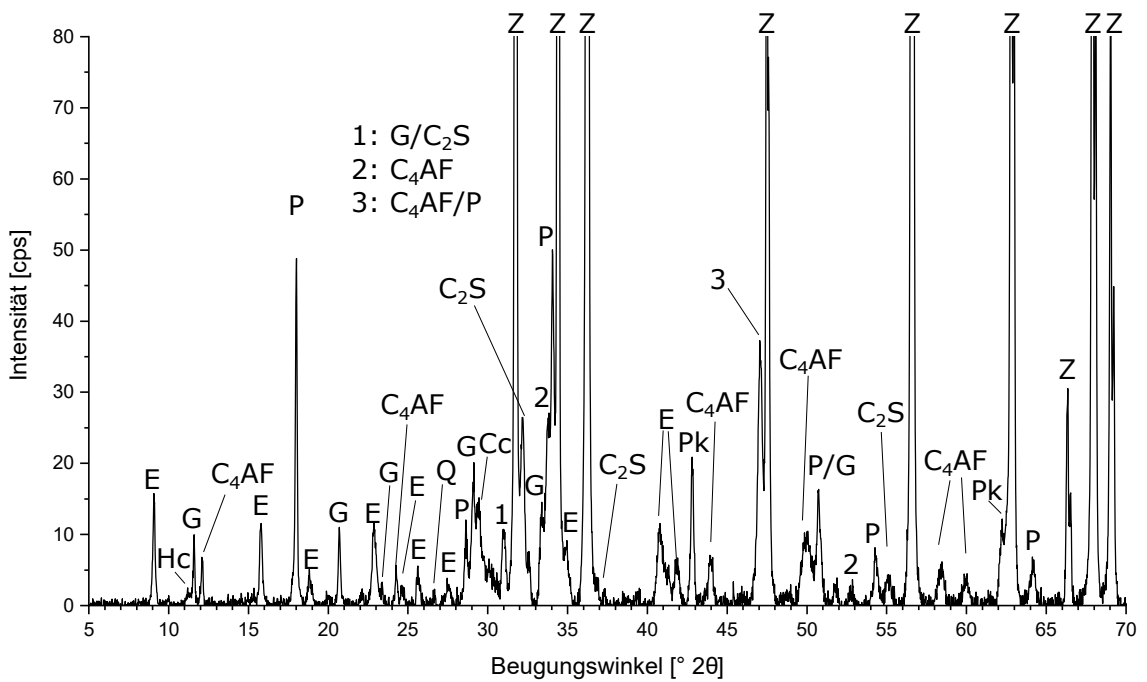


Abbildung 64 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 90 d bzw. 198 d in Natriumsulfatlösung (1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻). Sekundärer Gips wurde jeweils anhand von mindestens fünf Beugungswinkeln detektiert. E: Ettringit; Hc: Hemicarbonat; G: Gips; P: Portlandit; Q: Quarz; Cc: Calcit; Pk: Periklas; Z: Zinkit (interner Standard).

PC L, freie Dehnung (Feder), 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻, 90 d



PC L, freie Dehnung (Feder), 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻, 198 d

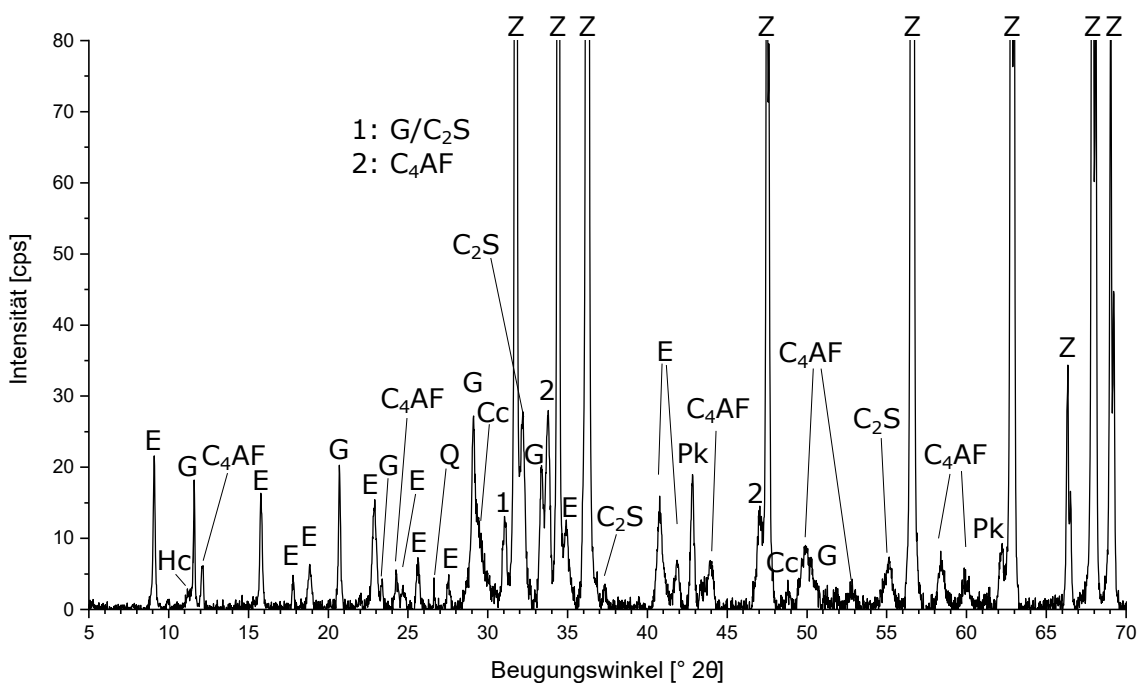


Abbildung 65 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 90 d bzw. 198 d in Natriumsulfatlösung (0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻). Sekundärer Gips wurde jeweils anhand von mindestens fünf Beugungswinkeln detektiert. E: Ettringit; Hc: Hemicarbonat; G: Gips; P: Portlandit; Q: Quarz; Cc: Calcit; Pk: Periklas; Z: Zinkit (interner Standard).

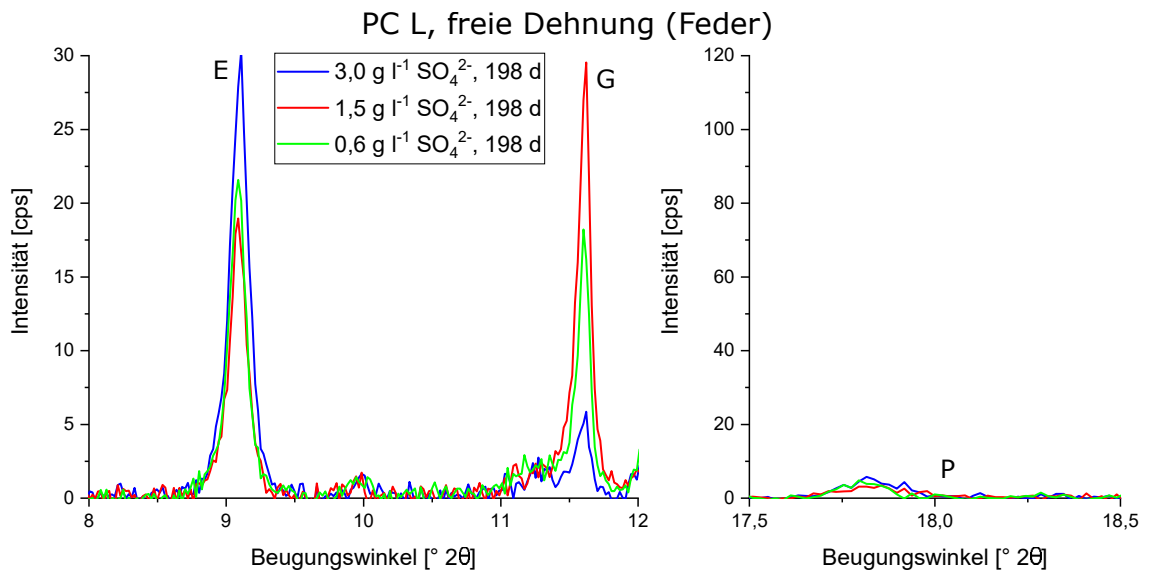


Abbildung 66 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 198 d in Natriumsulfatlösungen (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻). Nach Lagerung in 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻ war das Verhältnis von Ettringit zu Gips in Richtung Ettringit verschoben. E: Ettringit; G: Gips; P: Portlandit.

dauer von 120 d bis 200 d eine geringfügige Massenzunahme festgestellt (Abb. 72, B), was zeitlich mit der Bildung von sekundärem Gips (Abb. 62) und der daraus resultierenden Dehnung (Abb. 59, B) korreliert.

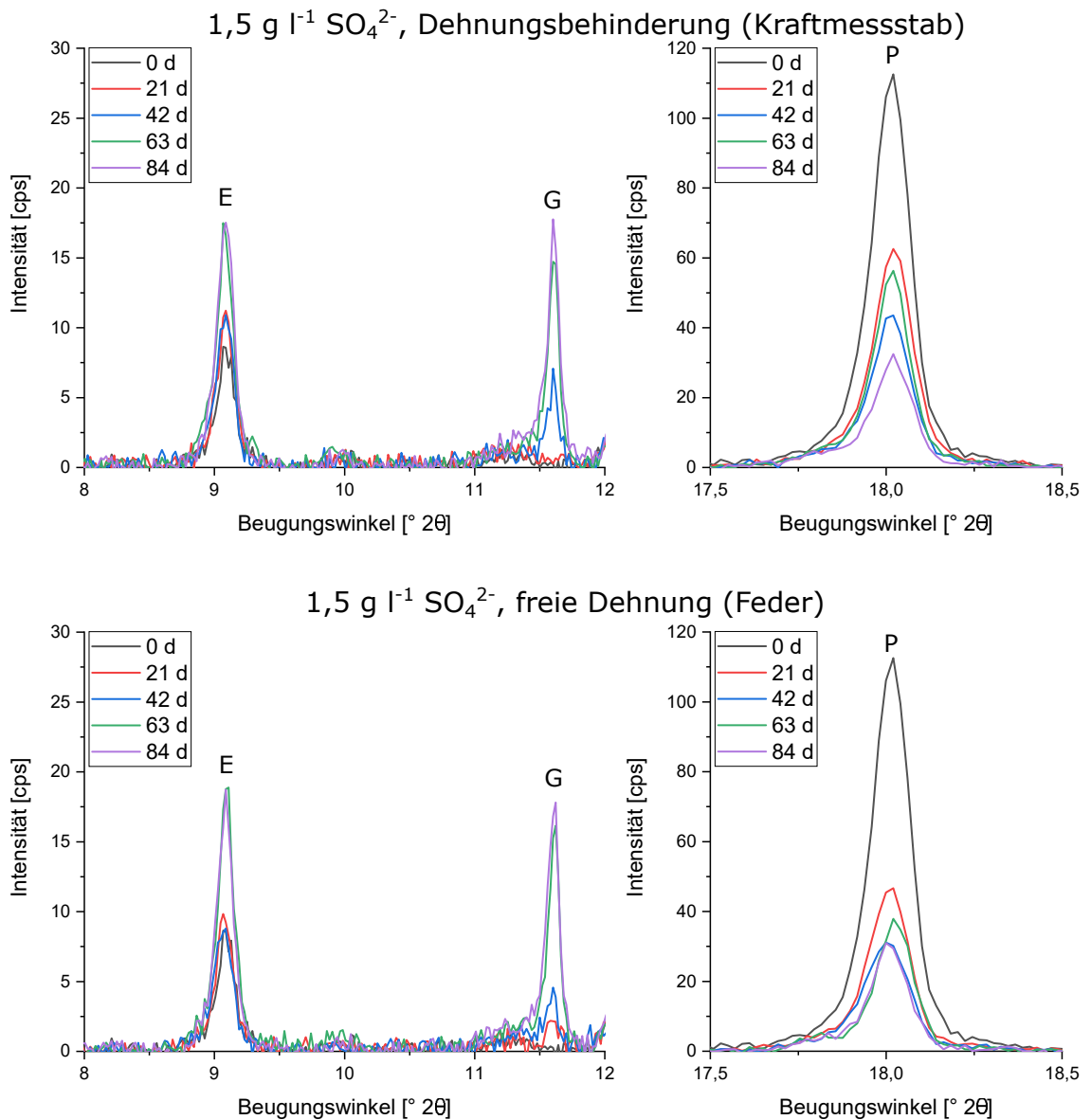


Abbildung 67 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach unterschiedlichen Lagerungsdauern in Natriumsulfatlösung (1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻). Die Bildung von sekundärem Gips und sekundärem Ettringit ist bei gleichzeitiger Abnahme des Portlanditgehalts beobachtbar. E: Ettringit; G: Gips; P: Portlandit.

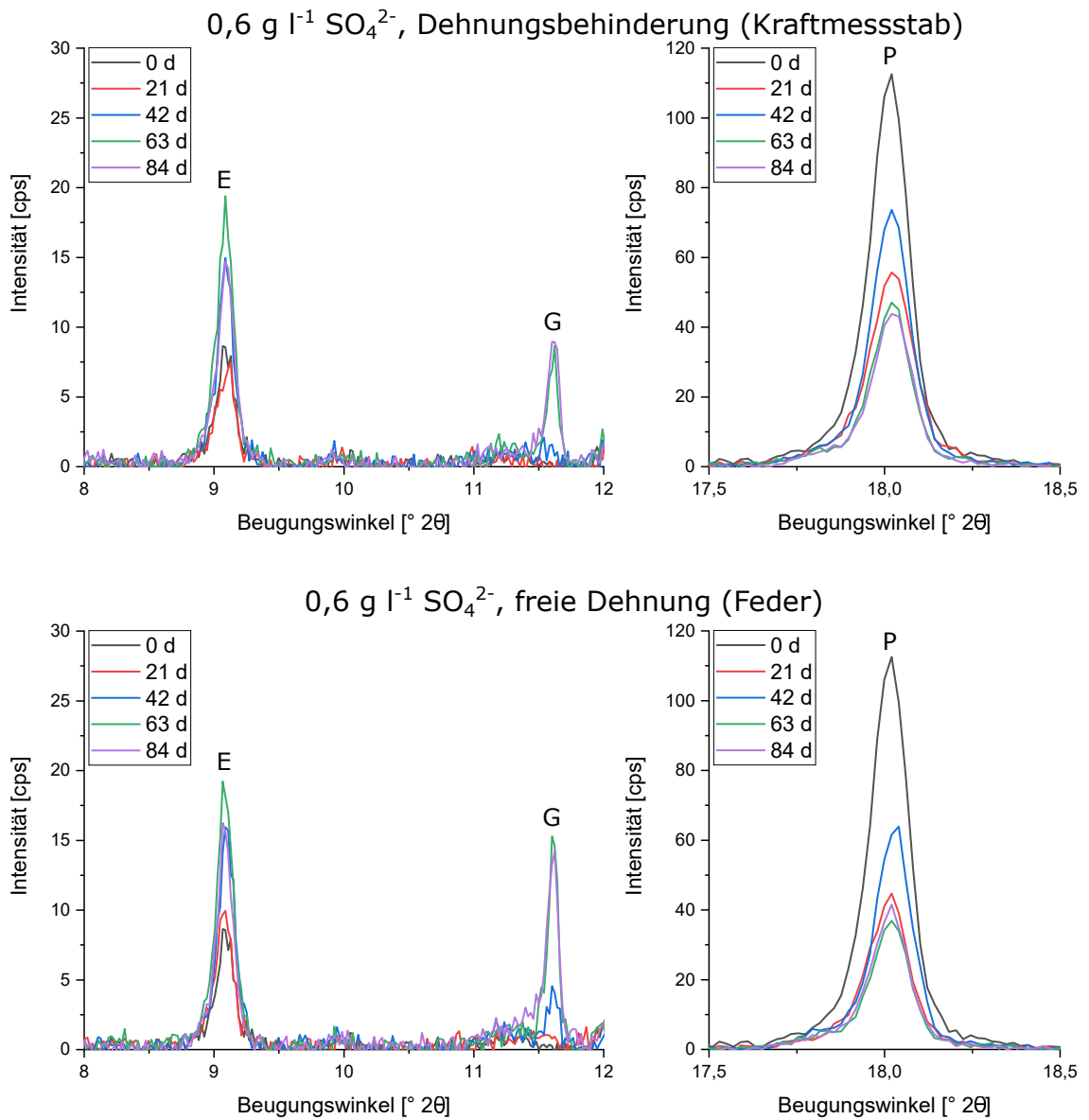


Abbildung 68 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach unterschiedlichen Lagerungsdauern in Natriumsulfatlösung ($0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die Bildung von sekundärem Gips und sekundärem Ettringit ist bei gleichzeitiger Abnahme des Portlanditgehalts beobachtbar. E: Ettringit; G: Gips; P: Portlandit.

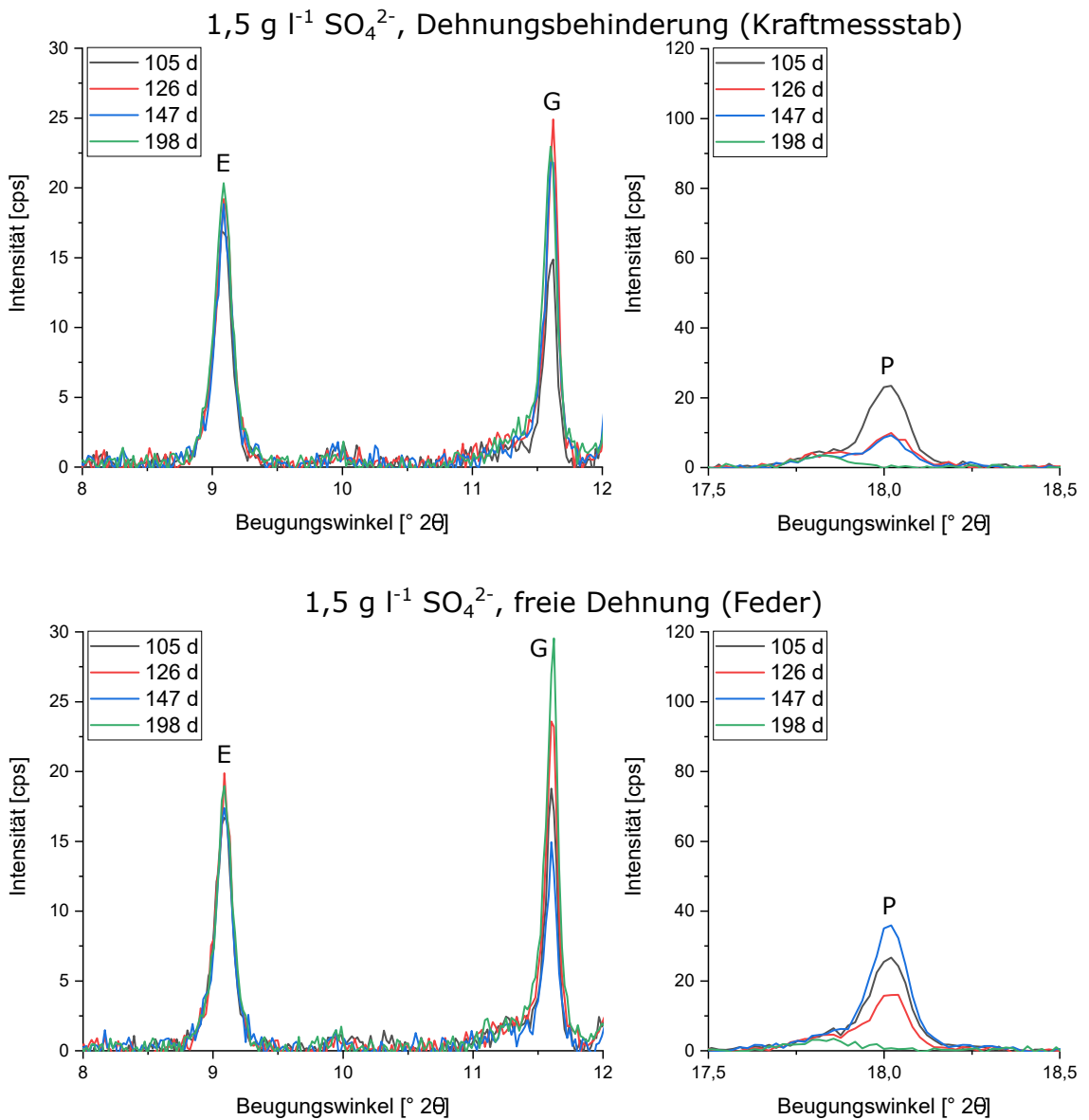


Abbildung 69 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach unterschiedlichen Lagerungsdauern in Natriumsulfatlösung (1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻). Nach einer Lagerungsdauer von etwa 200 d ist unabhängig vom Grad der Dehnungsbehinderung kein Portlandit mehr nachweisbar. E: Ettringit; G: Gips; P: Portlandit.

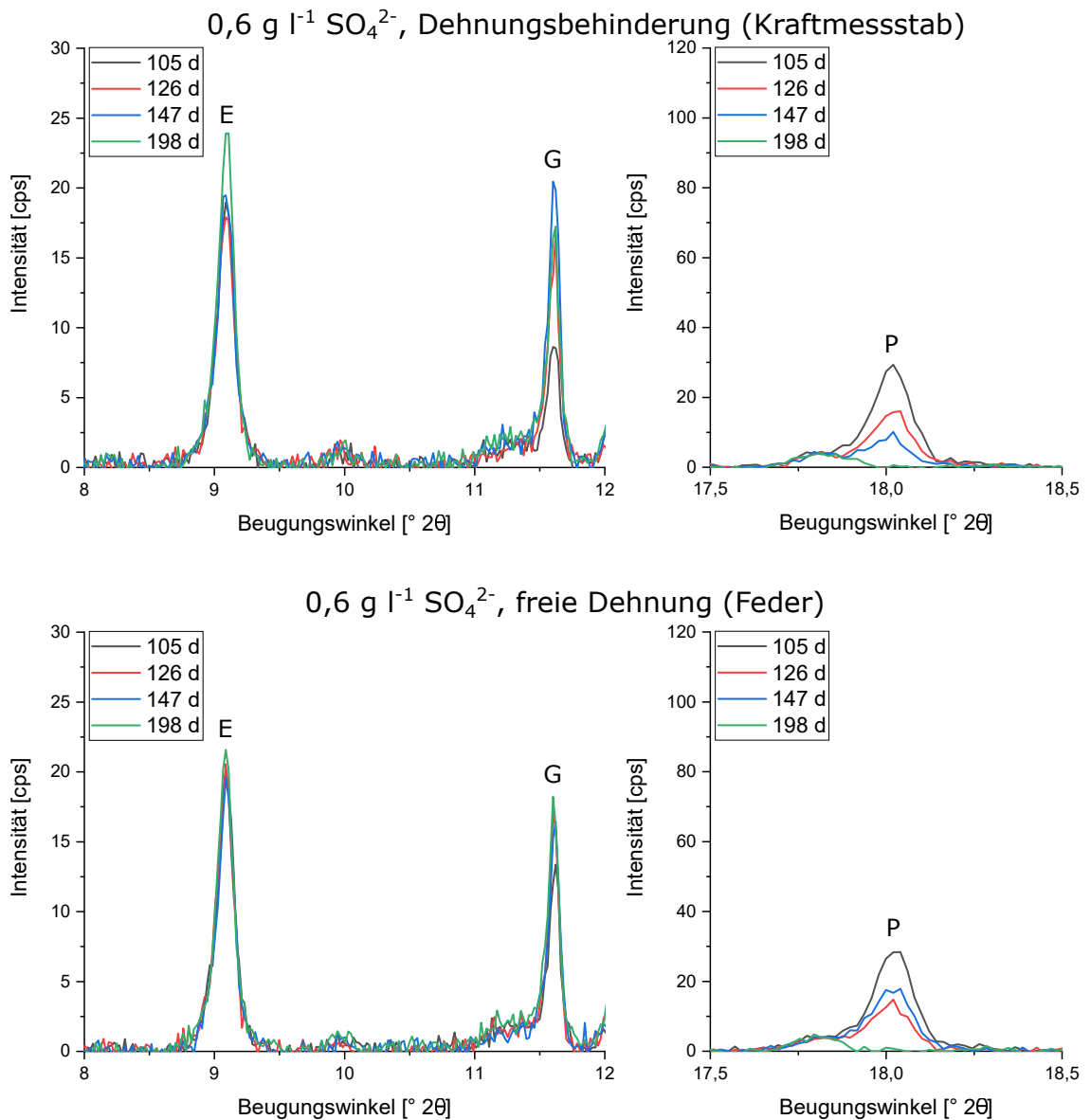


Abbildung 70 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach unterschiedlichen Lagerungsdauern in Natriumsulfatlösung ($0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Nach einer Lagerungsdauer von etwa 200 d ist unabhängig vom Grad der Dehnungsbehinderung kein Portlandit mehr nachweisbar. E: Ettringit; G: Gips; P: Portlandit.

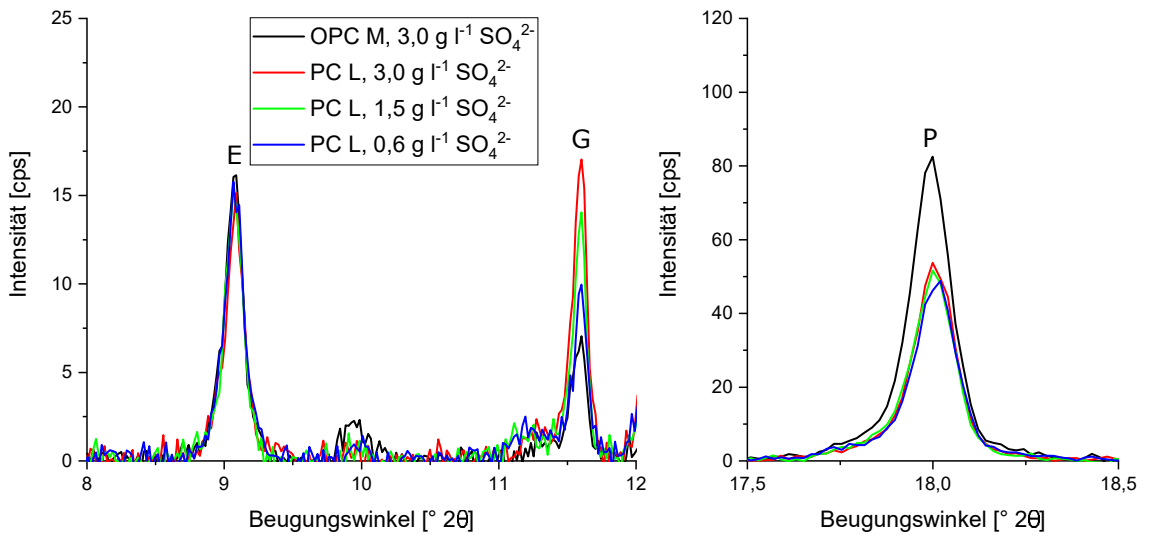


Abbildung 71 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung) aus OPC M (6,5 M.-% C₃A, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5), Lagerungskonzentration 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻ sowie aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösungen (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻). Nach Lagerung in 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻ wurde in Zementstein aus PC L mehr sekundärer Gips gebildet als in Zementstein aus OPC M. E: Ettringit; G: Gips; P: Portlandit.

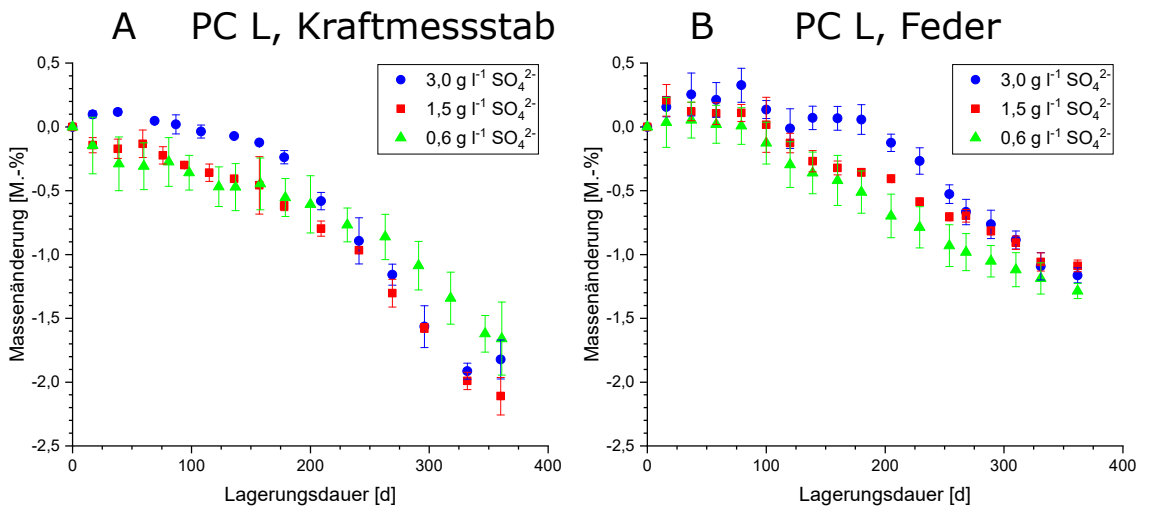


Abbildung 72 Änderung der Masse von Zementsteinhohlzylindern aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung durch einen Kraftmessstab (A) und ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (B) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻) bis zum Ende des Beobachtungszeitraums nach 365 d. Nur nach Lagerung in 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻ konnte bei Proben ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung eine geringfügige Massenzunahme nach einer Lagerungsdauer von 120 d bis 200 d beobachtet werden.

5.2.1.3 Der Beitrag von Gips zum Expansionsdruck

REM/EDX-Untersuchungen an polierten Dünnschliffen aus Querschnitten von Zementsteinhohlzylindern, welche mit PC L (SR 0) hergestellt wurden, zeigten innerhalb eines schwefelreichen Bereichs in den äußeren Bereichen der Querschnitte die Bildung einer calcium- und schwefelhaltigen Phase, welche keine signifikanten Mengen Aluminium enthält (höchstwahrscheinlich Gips) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Abb. 73). Diese Gipsbildungen traten in einer Zone auf, in welcher in den LA-ICP-MS-Profilen eine erhöhte Schwefelkonzentration im Feststoff nachweisbar war (Abb. 61). Nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ wurden in Zementsteinhohlzylindern, welche mit PC L (SR 0) hergestellt wurden, Gipsbildungen ebenfalls mittels XRD in Durchschnittsproben detektiert (vgl. Abb. 62 und Kap. 5.2.1.2). Probekörpern ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung zeigten in diesen Lagerungsversuchen eine Dehnung (Abb. 59, B). In Proben mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung durch einen Kraftmessstab konnten während des Beobachtungszeitraums jedoch keine signifikanten Dehnungen beobachtet werden (Abb. 59, A), was darauf hinweist, dass der durch die Gipsbildung verursachte Kristallisationsdruck bei dieser Sulfatkonzentration nicht die Vorspannung von 3 MPa überschreiten konnte. Die thermodynamische Modellierung des Gleichgewichtszustandes aus Zementstein aus PC L, welcher mit einer zunehmenden Menge Natriumsulfatlösung ($3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) im Gleichgewicht steht, ergab, dass der Sättigungsindex ($\text{SI} = \log(Q/K)$) von Gips bei dieser Lagerungskonzentration maximal $\text{SI}(\text{Gips}) = 0,158$ betragen kann (Abb. 51, C), was einer Übersättigung von $Q/K = 1,439$ entspricht. Der daraus resultierende mögliche Kristallisationsdruck kann mittels der CORRENS-Gleichung (Gl. 3.4) abgeschätzt werden [Correns 1949; Scherer 2004]. Für das Volumen der Elementarzelle V_E von Gips ($494,4 \text{ \AA}^3$ [Cole u. a. 1974]) beträgt das molare Volumen V_C von Gips $298 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Gl. 5.2, N_A : AVOGADRO-Konstante, $[\text{mol}^{-1}]$).

$$V_C = V_E \cdot N_A \quad (5.2)$$

Daraus ergibt sich nach Gl. 3.4 für die Bildung von Gips in Zementstein aus PC L nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ ein maximaler Kristallisationsdruck von 2,99 MPa. Diese Abschätzung korreliert mit der Beobachtung, dass die Gipsbildung unter diesen Lagerungsbedingungen keine über die Vorspannung von 3 MPa hinausgehende Expansionsspannung verursachen konnte (Abb. 59, A). Da der Vergleich der mittels LA-ICP-MS gemessenen Schwefelverteilung mit den Ergebnissen der thermodynamischen Modellierung darauf hinweist, dass die Bildung von sekundärem Ettringit in Proben aus PC L während des Beobachtungszeitraums kinetisch vermindert wird, ist die Dehnung der Hohlzylinder aus PC L ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung nach Lagerung in $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ oder $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ wahrscheinlich auch auf die Bildung von thermodynamisch stabilem Gips zurückzuführen. Dieser Gipsbildungsmechanismus I kann demzufolge zu einem Kristallisationsdruck führen, welcher die Zugfestigkeit des Zementsteins überschreiten und so zu Dehnungen der

Probekörper führen kann. Bei ausreichender Verfügbarkeit von gelöstem $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ würde hingegen die Bildung von sekundärem Ettringit die Dehnung bestimmen, da die potentiellen Kristallisationsdrücke der Ettringitbildung höher einzuschätzen sind ([Müllauer u. a. 2013] und Kap. 5.2.1.2). Nach der Kristallisationsdrucktheorie kann das Wachstum eines kugelförmigen Kristalls mit dem Radius r durch einen externen Druck σ unterdrückt werden, wobei dieser Druck proportional zum Oberflächenenergie des Kristalls ist (Gl. 3.6 [Scherer 1999; Scherer 2004]). Für eine Oberflächenenergie von Gips von $0,37 \text{ J m}^{-2}$ [Dundon u. a. 1923] kann damit ein Porenradius von $\geq 250 \text{ nm}$ abgeschätzt werden, bei welchem das Wachstum von Gipskristallen bei diesem Kristallisationsdruck von 3 MPa möglich ist. Dies bedeutet, dass Gipsbildungsmechanismus I wahrscheinlich in den Mesoporen der Zementsteinmatrix stattfindet, was ihn von der sekundären Ettringitbildung unterscheiden würde, welche bereits in kleineren Porendurchmessern stattfinden und dort zur Entstehung von Expansionsspannungen führen kann [Müllauer u. a. 2013]. Der Expansionsdruck, welcher in Proben aus PC L nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ beobachtet wurde, ist bedeutend kleiner als die Expansionsdrücke, welche in Proben aus OPC H und OPC M aus der Bildung von sekundärem Ettringit resultierten (Abb. 55, A und Abb. 57, A). Dies weist darauf hin, dass die freie Dehnung von Proben im Labormaßstab möglicherweise nicht zwangsläufig mit Dehnungen in realen Bauwerken unter Praxisbedingungen korreliert, da einerseits Stahlbetonbauteile höhere Zugfestigkeiten aufweisen und andererseits die Auflast realer Bauwerke eine zusätzliche Dehnungsbehinderung darstellt. Dies könnte erklären, warum in Laborversuchen mit Proben aus C_3A -freiem Portlandzement (SR 0) freie Dehnungen beobachtet werden konnten, obwohl der Sulfatwiderstand dieser Bindemittel unter Praxisbedingungen bewährt ist [Lipus 2018].

In Beton oder Mörtel kann eine Dehnung der Bindemittelmatrix zur teilweisen Ablösung der Matrix von Gesteinskorn Grenzen sowie Rissen in der Matrix führen [Goltermann 1995], was in ähnlicher Weise auch im Fall der späten Ettringitbildung (DEF) beobachtet werden kann [Scrivener u. a. 1993; Taylor u. a. 2001]. Die aus der Ablösung resultierenden Hohlräume entlang der Gesteinskorn Grenzen können dann wiederum als Kristallisationsraum für weiteren sekundären Gips zur Verfügung stehen. Eine solche Gipsbildung entlang der ITZ wurde sowohl unter Laborbedingungen als auch in der Praxis beobachtet [Bonen u. a. 1993; El-Hachem u. a. 2012]. Der Kristallisationsdrucktheorie zufolge kann diese ITZ-gebundene Gipsbildung wahrscheinlich nicht wesentlich zur Gefügeschädigung beitragen, da der Kristallisationsdruck umgekehrt proportional zum Durchmesser des Kristallisationsraums ist (vgl. Gl. 3.6) und für makroskopische Risse mit Durchmessern von mehreren Mikrometern im Vergleich zur Gipsbildung in Mesoporen nur noch sehr geringe Beträge erreichen kann. Dieser Zusammenhang korreliert mit Studien, welche der morphologisch ähnlichen Bildung von sekundärem Ettringit entlang der ITZ infolge der späten Ettringitbildung (DEF) ebenfalls keine signifikante treibende Wirkung zuschreiben [Scrivener u. a. 1993]. Die ITZ-gebundene sekundäre Gipsbildung wird daher in dieser Arbeit als Gipsbildungsmechanismus II bezeichnet, um sie von der matrixgebundenen sekundären Gipsbildung in Mesoporen (Gipsbildungsmechanismus I) zu unterscheiden,

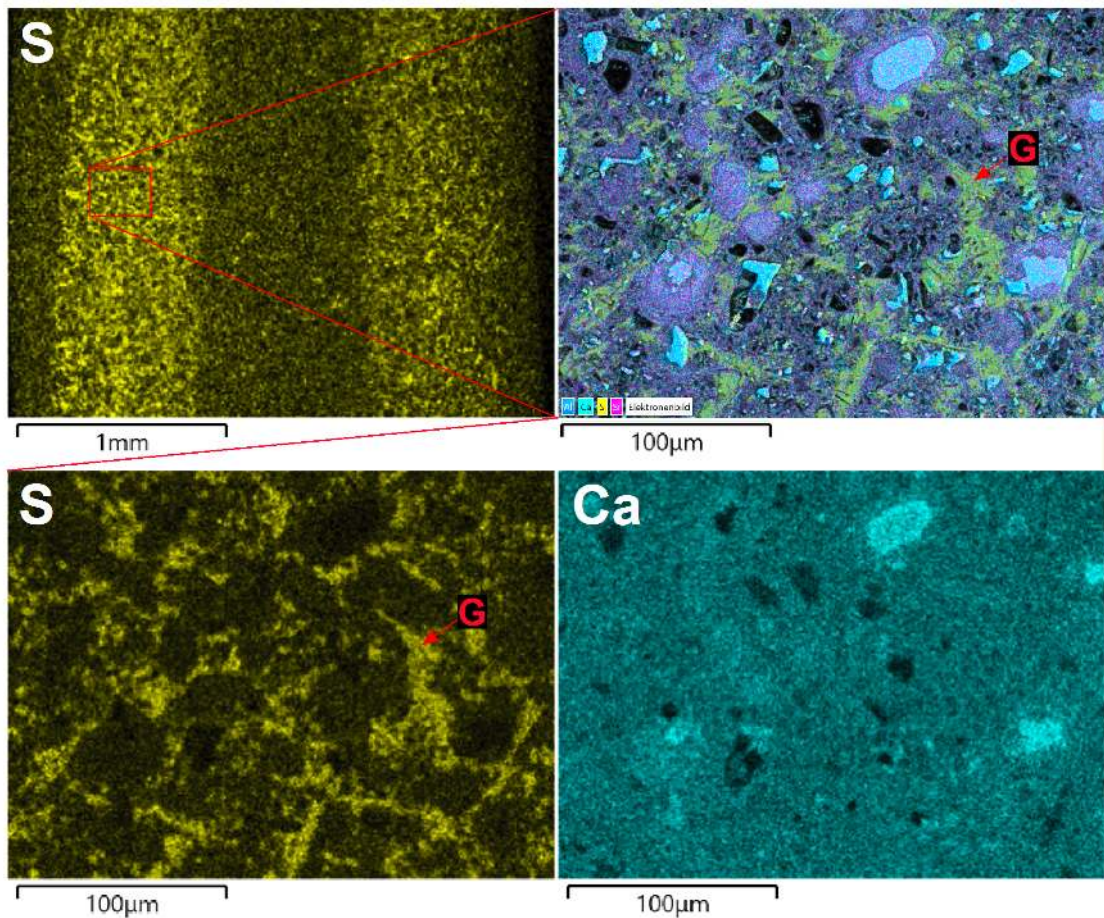


Abbildung 73 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Zementsteinhohlzylinders (PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösung ($3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die konvexe Außenfläche befindet sich am linken Bildrand der Schwefel-Übersichtskarte. Der Sulfateintrag hat in einem scharf abgegrenzten Probentiefenbereich zur Ausbildung von Gipsanreicherungen geführt. Separate EDX-Elementkarten und Überlagerungsbild aus Rückstreuerelektronenbildern mit EDX-Elementverteilungen. G: Gips.

welche wahrscheinlich zur Dehnung der Bindemittelmatrix führen kann. Die Existenz eines sekundären Gipsbildungsmechanismus, welcher nicht maßgeblich zur Dehnung von zementbasierten Proben beiträgt, korreliert auch mit Untersuchungsergebnissen, nach denen keine direkte Proportionalität zwischen der Gesamtmenge an sekundärem Gips und der Dehnung der Probekörper besteht, da nur ein Teil des sekundären Gipses unter räumlich beschränkten Bedingungen kristallisiert [Kunther u. a. 2013b].

Mittels Röntgendiffraktometrie konnten Gipsbildungen in Proben aus PC L (C_3A -frei) auch nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ nachgewiesen werden (Abb. 67), was mit den Beobachtungen der REM/EDX-Untersuchungen korreliert, nach denen eine schwefel- und calciumreiche Phase ohne signifikanten Aluminiumgehalt detektiert werden konnte (Abb. 74). Die EDX-Elementkarten aus dem Übergangsbereich zwischen den schwefelreichen Zonen und dem ungeschädigten Probekern zeigten, dass Gips vorzugsweise in unmittelbarer Nähe einer calciumreichen Phase gebildet wurde, welche höchstwahrscheinlich Portlandit

war (Abb. 74). Diese Art von Gipsbildung in unmittelbarer Nähe von Portlandit wurde auch nach einer Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ beobachtet (Abb. 68 und Abb. 78). Die Ausbildung von gipsverfüllten Risshorizonten in der Zementsteinmatrix konnte bei diesen niedrigen Sulfatkonzentrationen jedoch nicht beobachtet werden (Abb. 75). Eine Bildung von sekundärem Gips wurde für diese vergleichsweise niedrigen Sulfatkonzentrationen nicht für den thermodynamischen Gleichgewichtszustand modelliert (Abb. 52, A, B). Für andere Portlandzemente ergaben thermodynamische Berechnungen anderer Autoren ebenfalls kein Auftreten von stabilem Gips im Gleichgewichtszustand bei Sulfatkonzentrationen von *leq* $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ Bellmann u. a. 2006. Dies ist ein Indiz dafür, dass sekundäre Gipsbildungen bei Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ wahrscheinlich kinetisch kontrolliert und damit metastabil sind. Die Verwendung des C₃A-freien Portlandzements PC L (SR 0) führt zu einer Bindemittelmatrix, in welcher die Bildung von sekundärem Ettringit durch die begrenzte Verfügbarkeit von gelöstem $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ im Vergleich zu herkömmlichem C₃A-haltigem Portlandzement teilweise unterdrückt wird. Der pH-Wert der Natriumsulfatlösung mit $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ beträgt 7,18 und der pH-Wert der Natriumsulfatlösung mit $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ beträgt 7,15. Sobald diese Lagerungslösungen von außen über offene Poren mit der Porenlösung des Zementsteins in Kontakt stehen, diffundieren Na^+ und SO_4^{2-} in die Porenlösung, während gleichzeitig vor allem Ca^{2+} aus der Porenlösung in die umgebende Lagerungslösung transportiert wird. Letztendlich führt der Ausgleich der Konzentrationsgradienten [Mainguy u. a. 2000] aller gelösten Spezies zwischen Lagerungslösung und Porenlösung zu einem Absinken des pH-Werts der Porenlösung, was auch durch die thermodynamische Modellierung der Gleichgewichtszustände bestätigt wird (Abb. 47, 48, 49, 50, 51, 52). Etwaige temporäre Erhöhungen des pH-Werts durch den Eintrag von Na^+ und SO_4^{2-} (vgl. [Köhler 2009]) müssten in einem dafür angepassten Transport-Reaktions-Modell abgebildet werden. Gerade für den Fall dünnwandiger Hohlzylinder mit einem hohen Porenanteil aufgrund eines hohen w/b-Werts kann jedoch angenommen werden, dass Diffusionsprozesse im Vergleich zu größeren Probekörpern oder gar realen Bauteilen wahrscheinlich zeitraffend abgebildet werden. Durch ein Absinken des pH-Werts steigt die Löslichkeit von Portlandit, da es sich bei dieser Phase um eine BRØNSTED-Base handelt. Die erhöhte Löslichkeit von Portlandit infolge der Absenkung des pH-Werts könnte in unmittelbarer Umgebung der Portlanditkristalle zu einer erhöhten Ca^{2+} -Konzentration in der Porenlösung führen. Ein derartiger Zusammenhang wird auch für den thermodynamischen Gleichgewichtszustand modelliert, wie in den Ca^{2+} -Konzentrationskurven in Abb. 51 (A, B) und Abb. 52 (A, B) erkennbar wird. In einem realen Zementstein wird der Gleichgewichtszustand innerhalb praxisrelevanter Zeiträume nicht erreicht, da die Reaktionsraten der physikochemischen Vorgänge durch Transportprozesse bestimmt werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass in einem realen Zementstein die aus der Absenkung des pH-Werts resultierende erhöhte Löslichkeit von Portlandit in unmittelbarer Nähe der Portlanditkristalle vorübergehend zu einem erhöhten Ca^{2+} -Angebot in der Porenlösung führen kann, welches wahrscheinlich wesentlich größer als die für den Gleichgewichtszustand modellierte Ca^{2+} -Konzentration sein könnte, da Ca^{2+} nicht beliebig schnell transportiert oder chemisch

gebunden werden kann. Zumindest während der ersten Monate der Lagerung in Natriumsulfatlösung kann daher wahrscheinlich die erhöhte Ca^{2+} -Konzentration in der Porenlösung in Zementstein aus PC L aufgrund des geringen gelösten $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ nicht über die Bildung von sekundärem Ettringit bis zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration reduziert werden. Die thermodynamische Modellierung weist außerdem darauf hin, dass bei niedrigeren Sulfatkonzentrationen der Lagerungslösung die Aufkonzentration von Ca^{2+} in der Umgebung von Portlandit sogar noch ausgeprägter sein könnte (Abb. 52, A, B), da die niedrigere Sulfatkonzentration die mögliche Bildung von sekundärem Ettringit noch weiter reduziert und darüber hinaus der pH-Wert der Porenlösung im Vergleich zu höheren Sulfatkonzentrationen etwas niedriger ist, was die Löslichkeit von Portlandit weiter erhöhen würde. Die Freisetzung von Ca^{2+} aus Portlandit infolge des sinkenden pH-Werts geht mit einem steilen Anstieg des Sättigungsindex von Gips einher (Abb. 52, E, F). In einem Modellsystem, in welchem die größtmögliche Ettringitmenge auf die Menge des primären Ettringits beschränkt wurde (vgl. Kap. 4.4), war der Anstieg des Sättigungsindex von Gips noch ausgeprägter, da extern eingetragenes Sulfat nicht in sekundärem Ettringit gebunden werden kann (Abb. 53). Zusammen mit der Annahme, dass in einem realen Zementstein aus SR 0 Portlandzement die Aufkonzentration von Ca^{2+} in unmittelbarer Nähe von Portlandit noch ausgeprägter ist als im Gleichgewichtszustand, kann der Sulfateintrag, welcher zum Anstieg des Sättigungsindex von Gips führt, wahrscheinlich während der ersten Monate der Lagerung auch bei niedrigeren Sulfatkonzentrationen zu einer räumlich begrenzten Bildung von sekundärem Gips in unmittelbarer Nähe von Portlandit führen, wenn die Menge an sekundärem Ettringit nicht ausreicht, um das höhere Angebot an Ca^{2+} zu binden. Diese Annahme korreliert auch mit Befunden anderer Autoren, nach denen die Menge von sekundärem Gips in Zementstein ansteigt, wenn der pH-Wert einer Lagerungslösung mit $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ abgesenkt wird [Liu u. a. 2015]. Ein Vergleich zu XRD-Ergebnissen für Zementstein aus OPC M (6,5 M.-% C_3A) zeigte, dass das Verhältnis von sekundärem Ettringit zu sekundärem Gips in Zementstein aus PC L nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Richtung Gips verschoben war und selbst nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ in Zementstein aus PC L mehr Gips gebildet wurde als in Zementstein aus OPC M nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Abb. 71). Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass in Zementstein aus Portlandzement mit geringem C_3A -Gehalt die Bildung von sekundärem Gips kinetisch kontrollierten Mechanismen folgen könnte, welche in Zementstein aus C_3A -reichem Portlandzement thermodynamisch und kinetisch nicht begünstigt sind.

Eine kinetisch kontrollierte sekundäre Gipsbildung in unmittelbarer Nähe von Portlandit wird durch die Ergebnisse der REM/EDX-Elementkartierungen gestützt, welche sowohl nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Abb. 74) als auch in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Abb. 78) im Bereich des Schwefelgehaltmaximums der Hohlzylinderquerschnitte mutmaßliche Gipsbildungen zeigten. Die Elementkarten wiesen außerdem darauf hin, dass die sekundäre Gipsbildung bei diesen Sulfatkonzentrationen offensichtlich streng auf den vormaligen Kristallisationsraum von Portlandit beschränkt war (Abb. 76 und Abb. 78). In der Fachsprache der

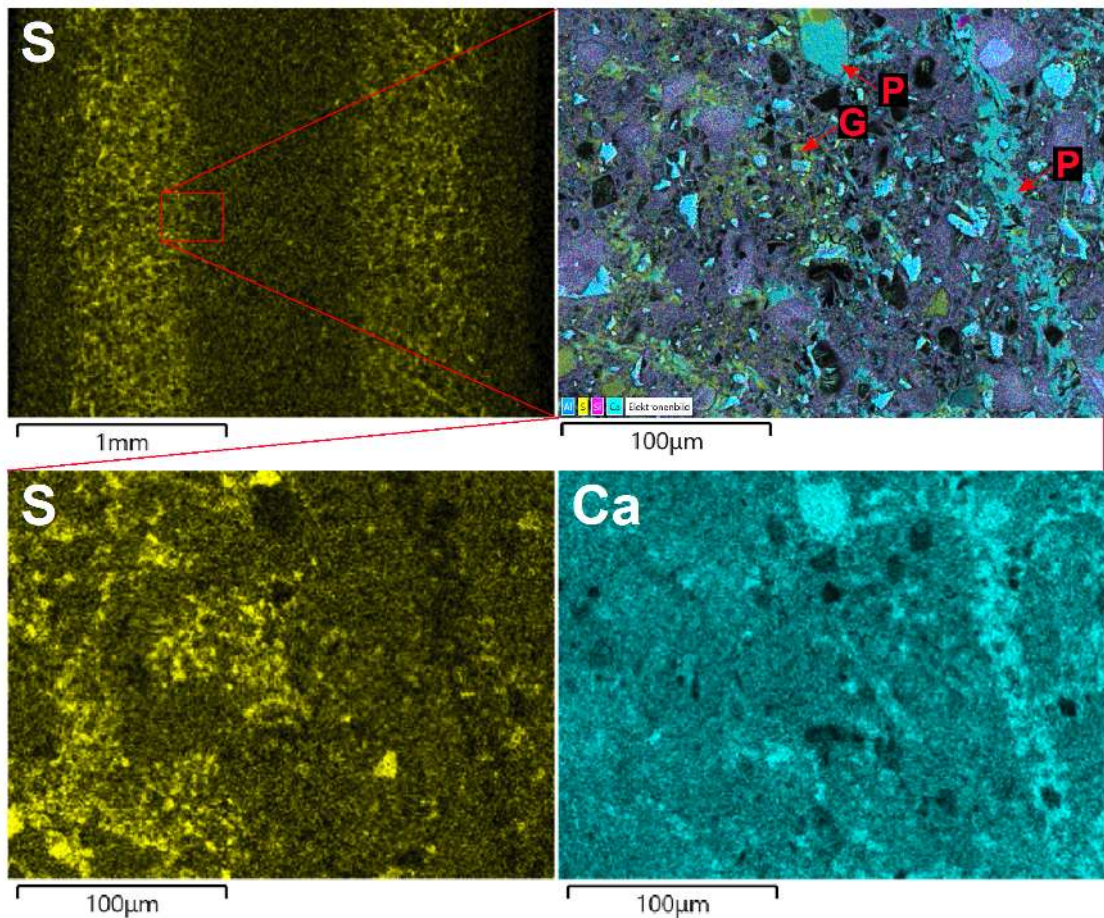


Abbildung 74 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Zementsteinhohlzylinders (PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösung ($1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die konvexe Außenfläche befindet sich am linken Bildrand der Schwefel-Übersichtskarte. Der Sulfateintrag hat in einem scharf abgegrenzten Probentiefenbereich zur Ausbildung von Gipsanreicherungen geführt, welche in unmittelbarer Nähe von Portlandit gebildet wurden. Separate Elementkarten und Überlagerungsbild aus Rückstreuerelektronenbildern mit EDX-Elementverteilungen. G: Gips; P: Portlandit.

Mineralogie kann ein derartiger Bildungsmechanismus nach BLUM als “Verdrängungs-Pseudomorphose von Gips nach Portlandit” bezeichnet werden (für die Definition und Klassifizierung von Pseudomorphosen sei auf [Blum 1843] und [Strunz 1982] verwiesen). Bei dieser Art von Mechanismus wäre die sekundäre Gipsbildung nicht in der Lage, signifikante Arbeit gegen die Bindemittelmatrix zu verrichten und Kristallisationsdrücke zu erzeugen, da die Kristallneubildung (hier Gips) streng auf den Kristallisationsraum der ursprünglichen Phase (hier Portlandit) beschränkt wäre, denn zur Erzeugung von Kristallisationsdrücken müsste Gips thermodynamisch stabil, d.h. mit einem positiven Sättigungsindex, vorliegen (vgl. Gl. 3.4). Ein solcher Gipsbildungsmechanismus III wird durch die Ergebnisse der Lagerungsversuche an Hohlzylindern aus PC L ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung gestützt, da in diesen Lagerungsversuchen innerhalb des Beobachtungszeitraums keine freie Dehnung nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ beobachtet werden konnte (Abb. 59, B). XRD-Untersuchungen zeigten die Bildung von sekundärem Gips und Ettringit nach 42 d ($1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, Abb. 67) bzw. 63 d ($0,6 \text{ g l}^{-1}$

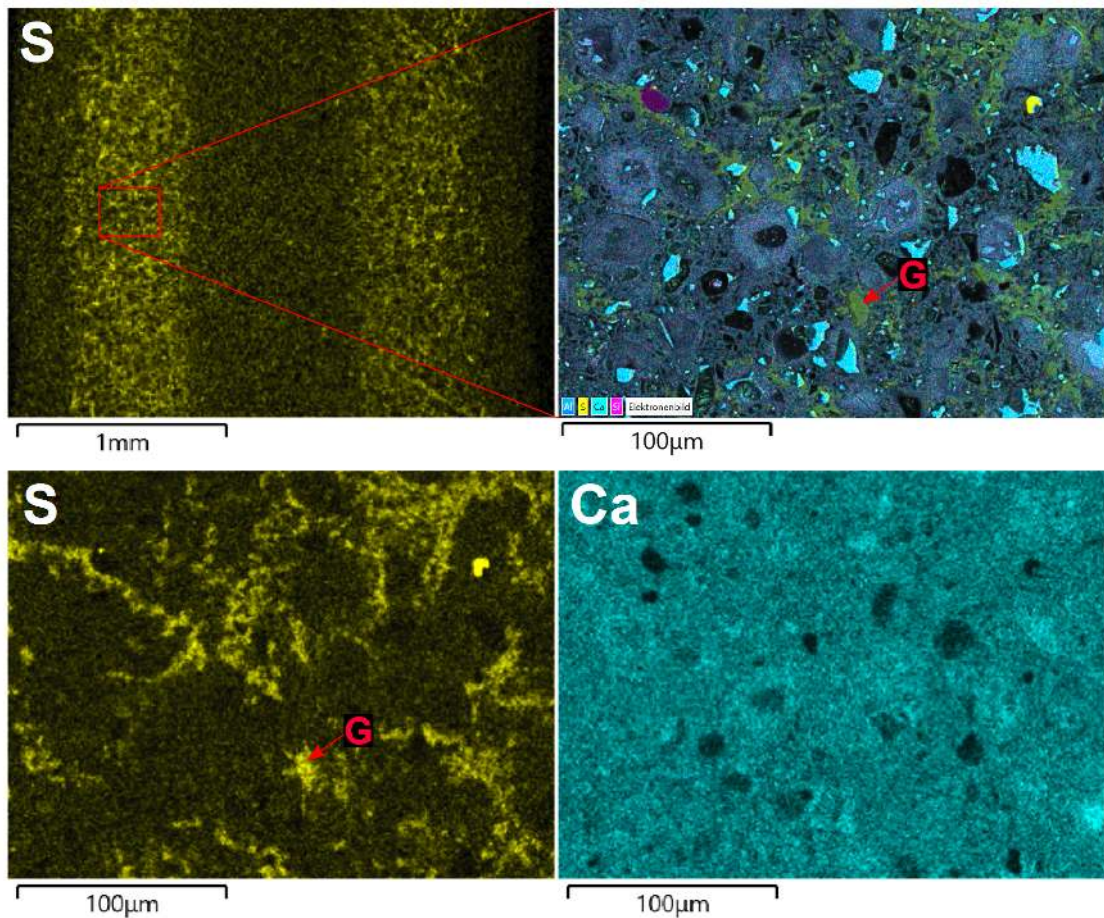


Abbildung 75 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Zementsteinhohlzylinders (PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösung ($1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die konvexe Außenfläche befindet sich am linken Bildrand der Schwefel-Übersichtskarte. Die Gipsanreicherungen bildeten bei dieser Lagerungskonzentration keine Risschizonte in der Zementsteinmatrix aus. Separate Elementkarten und Überlagerungsbild aus Rückstreuerelektronenbildern mit EDX-Elementverteilungen. G: Gips.

SO_4^{2-} , Abb. 68) sowohl bei Hohlzylindern ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung als auch bei Proben mit Dehnungsbehinderung durch einen Kraftmessstab, was ebenfalls darauf hinweist, dass die sekundäre Gipsbildung bei diesen niedrigen Sulfatkonzentrationen (Gipsbildungsmechanismus III) keine signifikante Arbeit gegen die Bindemittelmatrix verrichten muss. Diese Beobachtung ist ein weiteres Indiz für eine mögliche Verdrängungs-Pseudomorphose von Gips nach Portlandit, da bei diesem Mechanismus durch Beschränkung der Gipsbildung auf den Kristallisationsraum von Portlandit keine Arbeit gegen die umliegende Bindemittelmatrix verrichtet werden müsste. Es wäre hierbei unerheblich, ob eine gekoppelte Lösungs-Fällungsreaktion von Portlandit zu Gips mit einer Vergrößerung des spezifischen Volumens einhergehen würde, da die Umwandlung von Portlandit zu Gips im Rahmen der Verdrängungs-Pseudomorphose nicht stöchiometrisch erfolgen muss, d.h. eine bestimmte Menge Portlandit könnte anteilig zu einer geringeren Menge Gips führen, welche dann den Kristallisationsraum von Portlandit ausfüllt. Das überschüssige Ca^{2+} aus Portlandit könnte entweder in der Porenlösung gelöst vorliegen oder später in

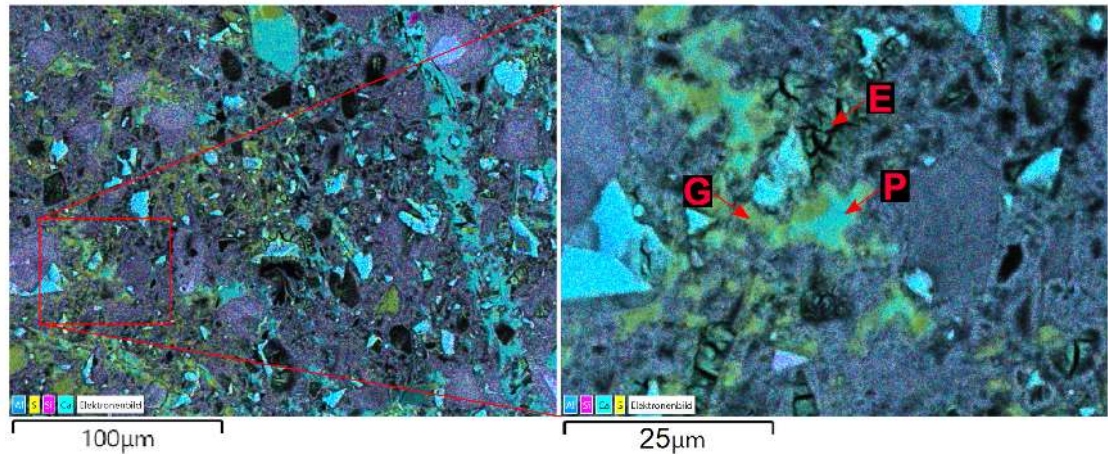


Abbildung 76 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Zementsteinhohlzylinders (PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösung ($1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Sekundärer Gips wurde in unmittelbarer Nähe von Portlandit gebildet und füllte dessen Kristallisationsraum aus. Portlandit-Relikte sind in den Gipsanreicherungen noch teilweise vorhanden. Separate Elementkarten und Überlagerungsbild aus Rückstreuelektronenbildern mit EDX-Elementverteilungen. E: Ettringit; G: Gips; P: Portlandit.

den umliegenden C-S-H-Phasen eingebaut werden, wobei REM/EDX-Untersuchungen an polierten Dünnschliffen zunächst keine Anzeichen einer Erhöhung des Ca/Al-Verhältnisses in der Bindemittelmatrix in Nachbarschaft der sekundären Gipsbildungen gefunden haben. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass ein Einbau von gelöstem Ca^{2+} in die Bindemittelmatrix offenbar kinetisch nicht begünstigt wird, sondern die fortschreitende Auslaugung von Ca^{2+} schneller einsetzt. Ein derartiger Prozess korreliert mit den Ergebnissen der thermodynamischen Modellierung, nach welchen ein Einwirken größerer Mengen an Natriumsulfatlösung unabhängig von der Sulfatkonzentration in Proben aus PC L zunächst zu einer Zunahme der Ca^{2+} -Konzentration in der Porenlösung führt, welche bei Einwirken größerer Lösungsmengen aber wieder rasch absinkt (Abb. 51, A, B und Abb. 52, A, B). Des Weiteren zeigte die elektronenmikroskopische Untersuchung, dass Gips unmittelbar unterhalb der Probenoberfläche fehlt und daher dort wahrscheinlich wieder gelöst wurde (Abb. 77 und Abb. 79). Die Lösung von Gips hinterließ Hohlräume, was zu einer Zunahme der im Elektronenbild sichtbaren Porosität führte. Ettringit, welcher aufgrund des Aluminiumgehalts und seines nadeligen Habitus identifiziert wurden, schien unterhalb der Probenoberfläche stabiler zu sein als Gips (Abb. 79), was auch durch die Ergebnisse der thermodynamische Modellierung gestützt wird (Abb. 51, A, B und Abb. 52, A, B).

Die REM/EDX-Untersuchungen und LA-ICP-MS-Profile des Schwefelgehalts im Feststoff zeigten, dass der mögliche Gipsbildungsmechanismus III auf einen eng begrenzten Probeniefenbereich unterhalb der Probenoberfläche der dünnwandigen Hohlzylinder begrenzt ist. Dies bedeutet, dass diese Art von Gipsbildung möglicherweise bei größeren Probenabmessungen oder auch realen Bauteilen in Durchschnittsproben nicht oder nur bedingt nachweisbar sein könnte. Die Relevanz dieser Pseudomorphosen bei niedriger Sulfatkonzentration ist daher für Praxisbedingungen wahrscheinlich sehr gering, insbesondere da diese

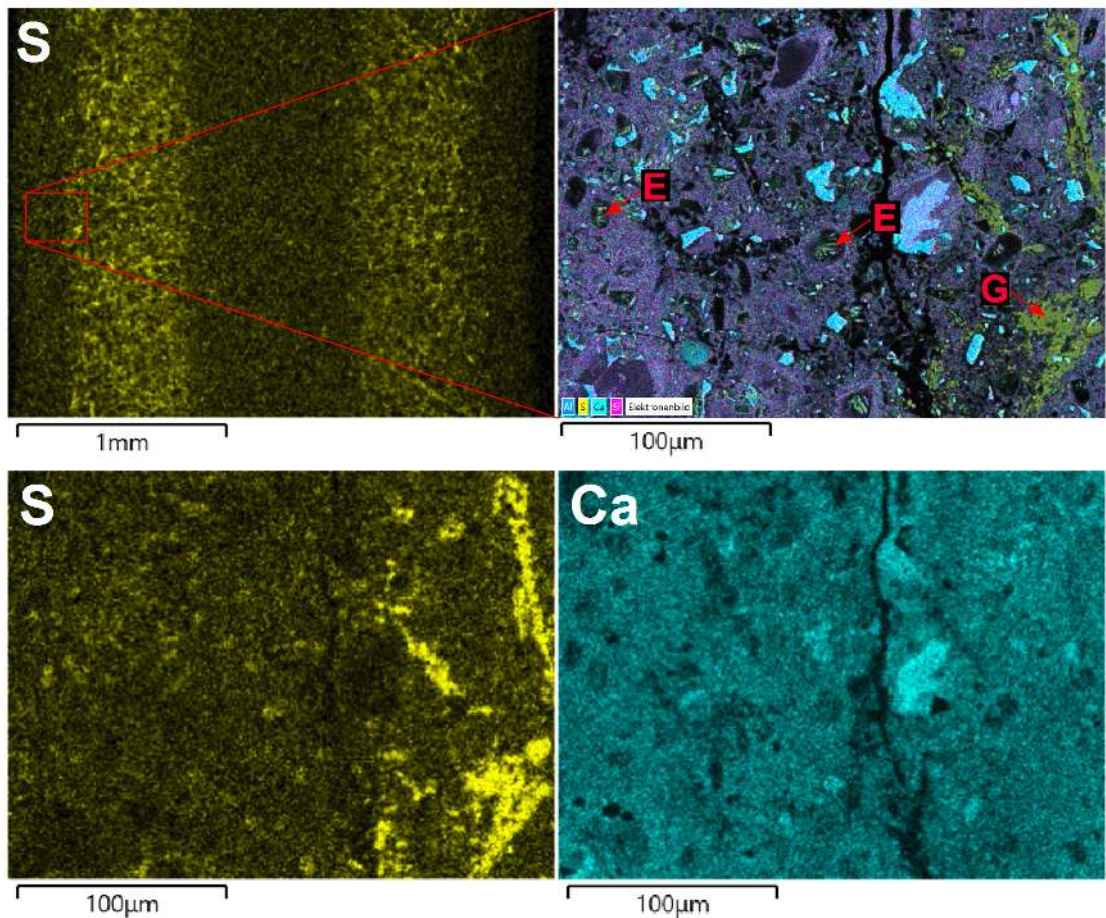


Abbildung 77 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Zementsteinhohlzylinders (PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösung ($1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die konvexe Außenfläche befindet sich am linken Bildrand der Schwefel-Übersichtskarte. Unmittelbar unterhalb der Probenoberfläche ist sekundärer Gips nicht mehr beobachtbar, was wahrscheinlich auf die Lösung von Gips infolge der Auslaugung von Ca^{2+} zurückzuführen ist. Separate Elementkarten und Überlagerungsbild aus Rückstreuelektrenbildern mit EDX-Elementverteilungen. E: Ettringit; G: Gips.

Art der Gipsbildung höchstwahrscheinlich keine Treiberscheinungen hervorrufen kann. Metastabiler Gips könnte sich im weitere Verlauf der Lagerung wieder auflösen, wenn das Gesamtsystem sich weiter dem thermodynamischen Gleichgewicht annähert (Abb. 52), weshalb das Auftreten der Verdrängungs-Pseudomorphosen von Gips nach Portlandit auf die frühen Phasen des externen Sulfatangriffs beschränkt sein könnte und die Kenntnis dieses Mechanismus daher eher für die Interpretation von Laborstudien relevant sein könnte. Zum Probeninneren wird die Zone der Verdrängungs-Pseudomorphosen vom mangelnden Angebot an gelöstem Ca^{2+} aufgrund des höheren pH-Werts und der damit einhergehenden geringeren Löslichkeit von Portlandit beschränkt. Zur Probenoberfläche hin wird die Zone der Verdrängungs-Pseudomorphosen durch die Auslaugung von Ca^{2+} und damit einhergehende höhere Löslichkeit von Gips limitiert. Ob die dadurch neu entstehende offene Porosität (vgl. Abb. 79) die Permeabilität der Bindemittelmatrix für andere angreifende gelöste Stoffe, beispielsweise im Rahmen eines kombinierten chemischen

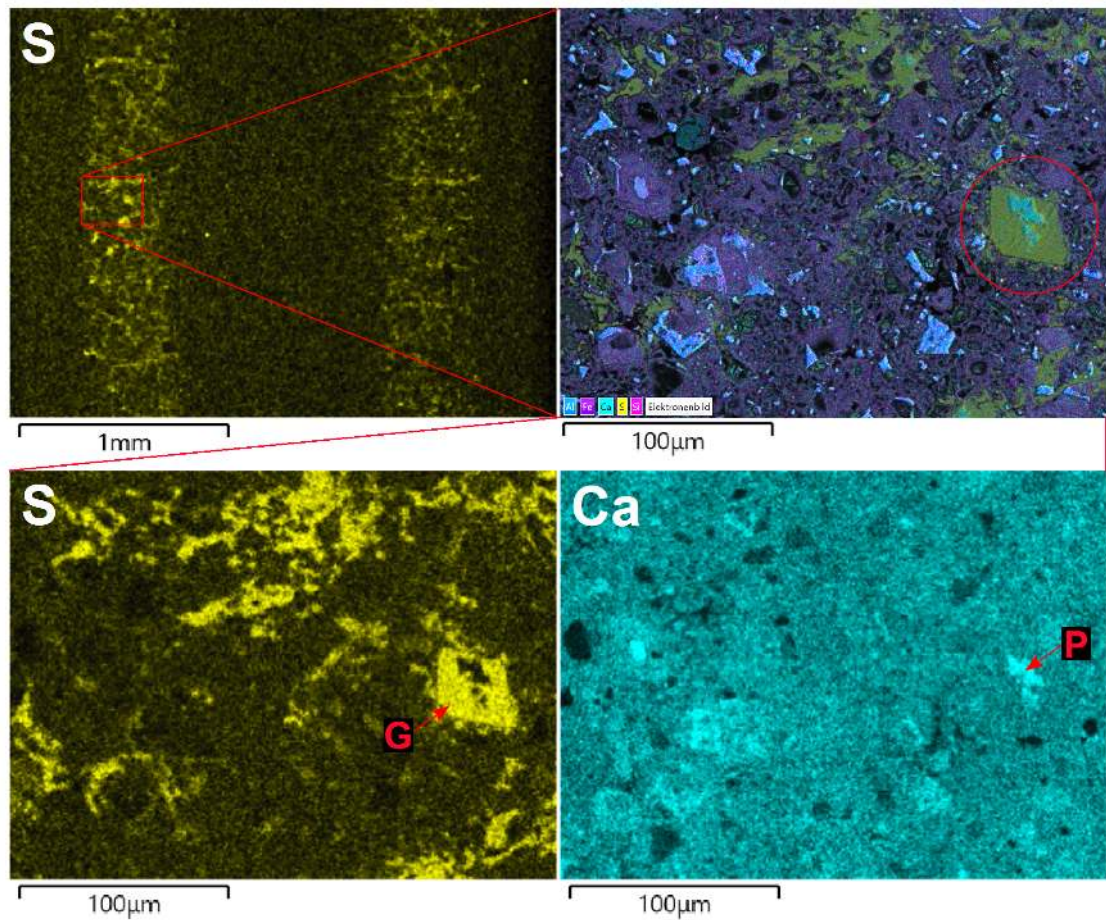


Abbildung 78 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Zementsteinhohlzylinders (PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösung ($0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die konvexe Außenfläche befindet sich am linken Bildrand der Schwefel-Übersichtskarte. Infolge des Sulfateintrags konnte sich sekundärer Gips wahrscheinlich als Verdrängungs-Pseudomorphose nach Portlandit bilden. Separate Elementkarten und Überlagerungsbild aus Rückstreuerelektronenbildern mit EDX-Elementverteilungen. G: Gips; P: Portlandit.

Angriffs von Sulfat und kalklösender Kohlensäure, erhöht, kann auf Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht geklärt werden.

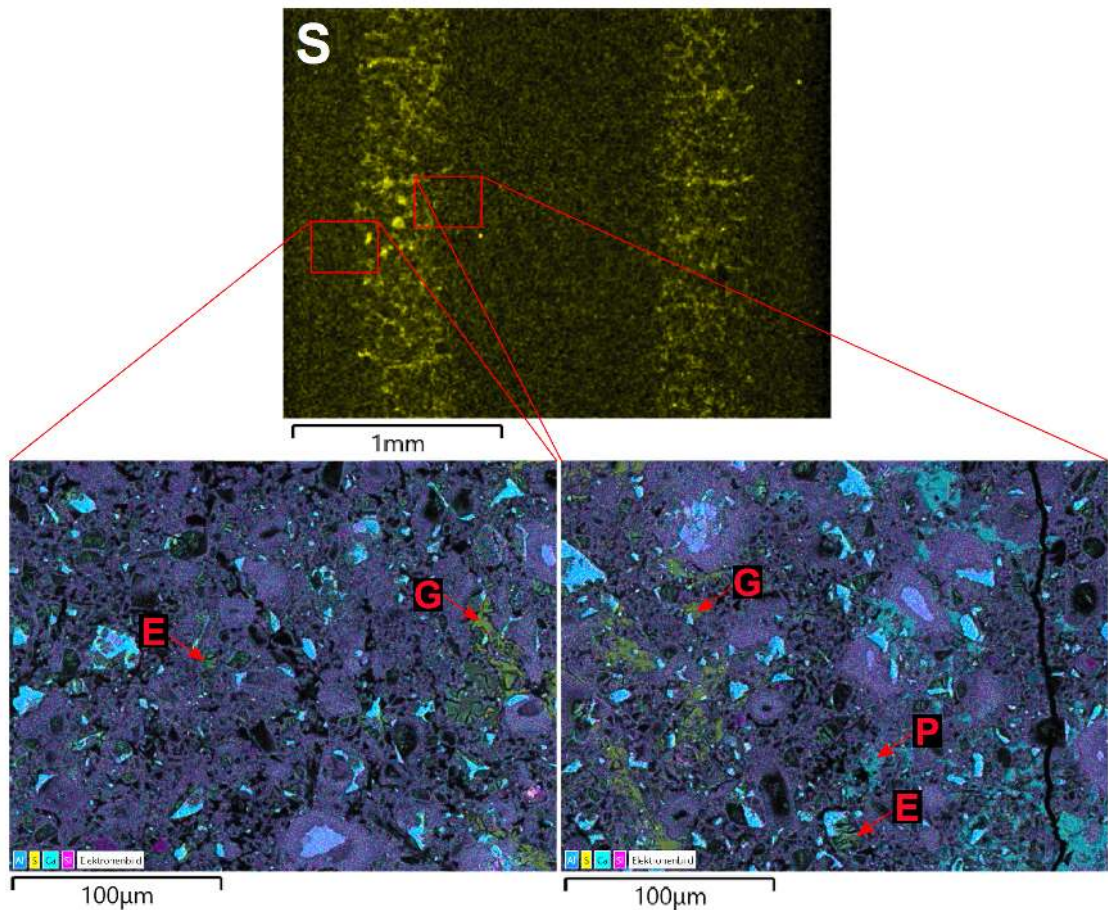


Abbildung 79 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Zementsteinhohlzylinders (PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5), Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösung ($0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die konvexe Außenfläche befindet sich am linken Bildrand der Schwefel-Übersichtskarte. Gips wurde in einem scharf abgegrenzten Probtiefenbereich beobachtet, während (primärer) Ettringit auch außerhalb des schwefelreichen Probenbereichs vorhanden war. Die Lösung von Gips zur Probenoberfläche hin führte zur Ausbildung neuer offener Porosität. Separate Elementkarten und Überlagerungsbild aus Rückstreuelektronenbildern mit EDX-Elementverteilungen. E: Ettringit; G: Gips; P: Portlandit.

5.2.2. Einfluss praxisnaher Sulfatkonzentrationen auf die Expansionsspannung - Hochofenzement

Die thermodynamische Modellierung des Gleichgewichtszustand bei Einwirken einer größer werdenden Menge einer Natriumsulfatlösung auf Zementstein aus Hochofenzement (36 M.-% Hüttensand, "36_GGBS") zeigte, dass eine sekundäre Ettringitbildung zu erwarten ist, jedoch bei keiner der betrachteten Sulfatkonzentrationen ($30,0 \text{ g l}^{-1}$, $3,0 \text{ g l}^{-1}$, $1,5 \text{ g l}^{-1}$ und $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) ein Stabilitätsbereich von Gips erreicht wird (Abb. 81, A, B und Abb. 82, A, B). Dies kann durch die im Vergleich zu Zementstein aus Portlandzement aus einem niedrigeren Portlanditgehalt resultierende niedrigere Ca^{2+} -Konzentration in der Porenlösung erklärt werden, welche auch bei $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ ausreichend durch die Bildung von sekundärem Ettringit gepuffert werden kann. Die Modellierungsergebnisse für Zementstein aus Hochofenzement mit 65 M.-% Hüttensand ("65_GGBS") stimmen qualitativ mit denen für Hochofenzement mit 36 M.-% Hüttensand überein, wobei der Portlanditgehalt noch geringer ist, wodurch bei Einwirken einer Natriumsulfatlösung das Ca^{2+} -Angebot in der Porenlösung noch geringer wird (Abb. 83, A, B und Abb. 84, A, B). Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen wahrscheinlich keine Gipsbildungsmechanismen wirksam werden können und jede Dehnung durch sekundäre Ettringitbildung verursacht werden.

Lagerungsversuche an Zementsteinhohlzylindern aus Hochofenzement (36 M.-% Hüttensand) zeigten, dass nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen mit praxisnahen Sulfatkonzentrationen Kristallisationsdrücke auftreten können, welche nach einer Lagerungsdauer von etwa 250 d ($3,0 \text{ g l}^{-1}$ und $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) bzw. etwa 370 d ($0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) zur Zerstörung der Probekörper durch makroskopische Rissbildung führten. Die messbaren Expansionsspannungen (Abb. 85, A) betrugen zum Versagenszeitpunkt etwa 3 MPa – 6 MPa ($3,0 \text{ g l}^{-1}$ und $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) bzw. 3 MPa ($0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Hohlzylinder ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung versagten nach einer Lagerungsdauer von etwa 110 d ($3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), 180 d ($1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) bzw. 210 d ($0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), wobei die Beträge der freien Dehnung dabei jeweils etwa gleich groß waren (Abb. 85, B). Die im Vergleich zu Probekörpern aus Portlandzement geringeren beobachteten maximalen Expansionsspannungen könnten auf eine deutlich verringerte Häufigkeit von Poren mit Porendurchmessern von 10 nm – 50 nm (Abb. 80) zurückzuführen sein, da die Kristallisation von Ettringit in diesen Poren zu höheren Expansionsspannungen von bis zu 8 MPa führen könnte [Müllauer u. a. 2013]. Die Kristallisation in Poren mit kleineren Durchmessern würde zu noch höheren Expansionsspannungen führen, würde aber auch erheblich höhere Übersättigungen der Porenlösung gegenüber Ettringit erfordern. Aufgrund der verminderten Verfügbarkeit von gelöstem Ca^{2+} in der Porenlösung von Zementstein aus Hochofenzement ist eine solche Übersättigung jedoch nicht zu erwarten. Die Ergebnisse bestätigen damit den Befund, dass das niedrige Ca/Si-Verhältnis von Hochofenzement zu geringen Kristallisationsdrücken von Ettringit führt [Kunther u. a. 2015] somit auch für praxisnahe Sulfatkonzentrationen.

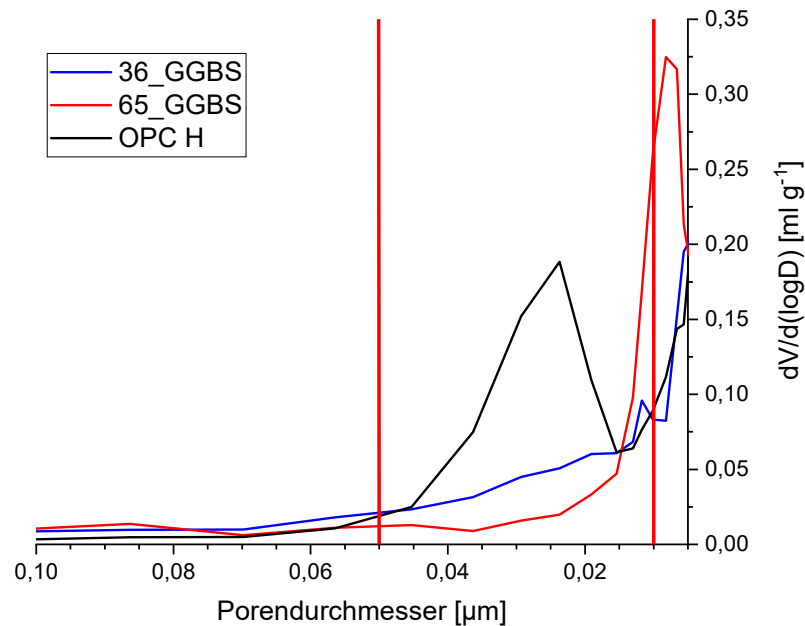


Abbildung 80 Porendurchmesserverteilung (Quecksilberdruckporosimetrie) von Zementstein aus OPC H, 36_GGBS und 65_GGBS (jeweils in einem Alter von 90 d, OPC H nach Lagerung in gesättigter Calciumhydroxidlösung, 36_GGBS und 65_GGBS nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ noch ohne Auftreten einer freien Dehnung). Der für den Aufbau eines gefügenderstörenden Expansionsdrucks relevante Porendurchmesserbereich von 10 nm – 50 nm ist rot markiert.

Die XRD-Ergebnisse der Untersuchung von Durchschnittsproben aus Zementstein aus Bindemittel 36_GGBS zeigten, dass nach einer Lagerungsdauer von 90 d in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ im Vergleich zu Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1}$ oder $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ geringfügig mehr Ettringit gebildet wurde (Abb. 89). Der Portlanditgehalt war Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ leicht vermindert, was darauf hinweist, dass wahrscheinlich Ca^{2+} aus Portlandit für die Ettringitbildung mobilisiert wurde. Der Vergleich mit XRD-Ergebnissen von Hohlzylindern aus 36_GGBS ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung zum Zeitpunkt des Bruchversagens zeigte, dass der Ettringitgehalt proportional zur Sulfatkonzentration der Lagerungslösung war (Abb. 90), was mit den Ergebnissen der thermodynamischen Modellierung übereinstimmt (Abb. 81, A, B und Abb. 82, A, B). Nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ könnten darüber hinaus geringe Mengen Gips gebildet worden sein, welcher in diesem Fall jedoch höchstwahrscheinlich metastabil wäre (vgl. Abb. 81, B). Der Befund ist jedoch unsicher, da sich der Hauptreflex von Gips teilweise mit dem Hauptreflex von Hydrotalkit überlagert und Nebenreflexe von Gips nicht signifikant nachweisbar waren. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1}$ und $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ ein höherer Gehalt an Monosulfat vorlag, während Hemicarbonat abgebaut wurde (Abb. 90). Nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ war dies nicht beobachtbar.

Feinmörtelhohlzylinder aus Hochofenzement (36 M.-% Hüttensand) zeigten bis zum Ende des Beobachtungszeitraums (500 d) zwar kein Bruchversagen infolge einer makroskopischen Rissbildung, allerdings konnten auch bei diesen Probekörpern Expansionsspannungen von 3 MPa – 6 MPa ($3,0 \text{ g l}^{-1}$ und $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) bzw. 2 MPa ($0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) gemessen werden (Abb. 86, A). Bis zum Ende des Beobachtungszeitraums konnten bei Probekörpern ohne

zusätzliche Dehnungsbehinderung freie Dehnungen beobachtet werden (etwa 50 mm m^{-1} bei $3,0 \text{ g l}^{-1}$ und $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bzw. 30 mm m^{-1} bei $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), die jedoch nicht zum Versagen der Probekörper führten (Abb. 86, B).

Bei Lagerungsversuchen mit Hohlzylindern aus Hochofenzement mit 65 M.-% Hüttensand konnte erwartungsgemäß kein Bruchversagen bis zum Ende des Beobachtungszeitraums festgestellt werden. Sowohl bei Zementsteinhohlzylindern als auch Feinmörtelhohlzylindern aus diesem Bindemittel konnte jedoch eine geringfügige freie Dehnung (etwa 10 mm m^{-1}) nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ beobachtet werden (Abb. 87, B und Abb. 88, B). Bei Zementsteinhohlzylindern (65 M.-% Hüttensand) war nach einer Lagerungsdauer von etwa 400 d in einer Natriumsulfatlösung mit $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ eine Expansionsspannung von etwa 3 MPa messbar, welche bis zum Ende des Beobachtungszeitraums nach 500 d konstant blieb (Abb. 87, A).

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an Durchschnittsproben aus Hochofenzementstein (65_GGBS) zeigten nach einer Lagerungsdauer von 90 d in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ einen im Vergleich zu Proben aus Lagerung bei niedrigeren Sulfatkonzentrationen leicht erhöhten Gehalt an Monosulfat bei gleichzeitig verringerten Gehalten an Hemicarbonat und Portlandit (Abb. 91). XRD-Untersuchungen an Zementstein nach einer Lagerungsdauer von 365 d zeigten, dass bei allen verwendeten Sulfatkonzentrationen neben Ettringit vor allem Monosulfat gebildet wird (Abb. 92), da das limitierte Angebot an gelöstem Ca^{2+} wahrscheinlich die Bildung von Monosulfat begünstigt, welches im Vergleich zu Ettringit weniger Ca^{2+} pro Formeleinheit bindet. Die Bildung von Monosulfat wurde im thermodynamischen Modell für den Gleichgewichtszustand nicht prominent vorhergesagt, allerdings ist bekannt, dass die Stabilität von Monosulfat in thermodynamischen Modellierungen aufgrund der üblicherweise verwendeten thermodynamischen Stabilitätsdaten für Hydrogrosular unterschätzt werden kann [Feng u. a. 2016].

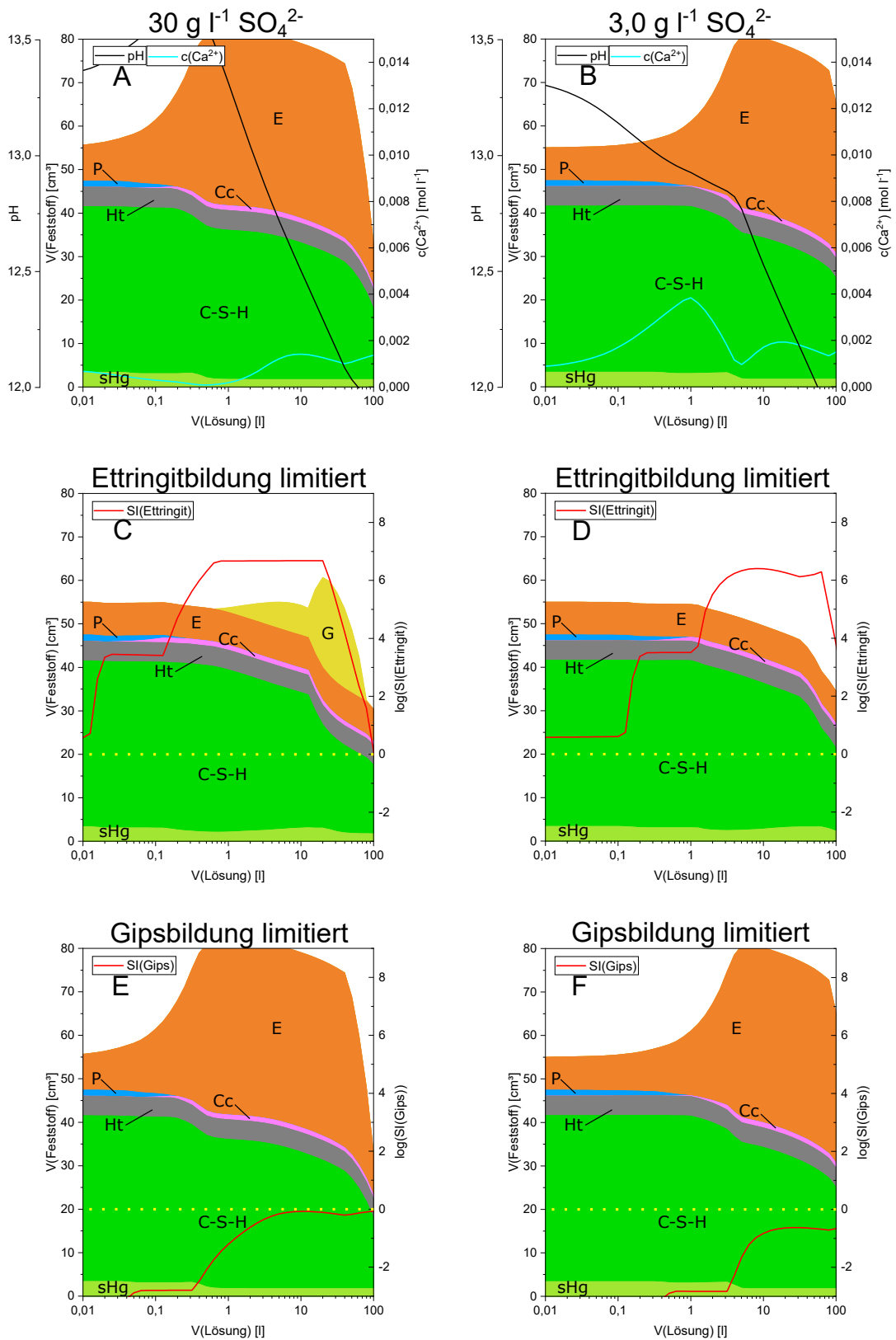


Abbildung 81 Thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand für Zementstein aus Hochofenzement (36 M.-% Hüttensand) nach Angriff zunehmend größerer Mengen Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bzw. $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Der pH-Wert (schwarz) und die Konzentration von Ca^{2+} (blau) in der Porenlösung sind in den Diagrammen (A) und (B) als Kurven dargestellt. Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Ettringit wurden durch Begrenzung der maximalen Ettringitmenge auf die Menge des primären Ettringit modelliert (C, D). Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Gips wurden durch Unterdrückung der Gipskristallisation modelliert (E, F). Ein Sättigungsindex von $\text{SI} = 0$ wird durch eine Punktlinie hervorgehoben. sHg; Hydrogrossular; Ht; Hydrotalkit; Cc; Calcit; P; Portlandit; E; Ettringit; G; Gips.

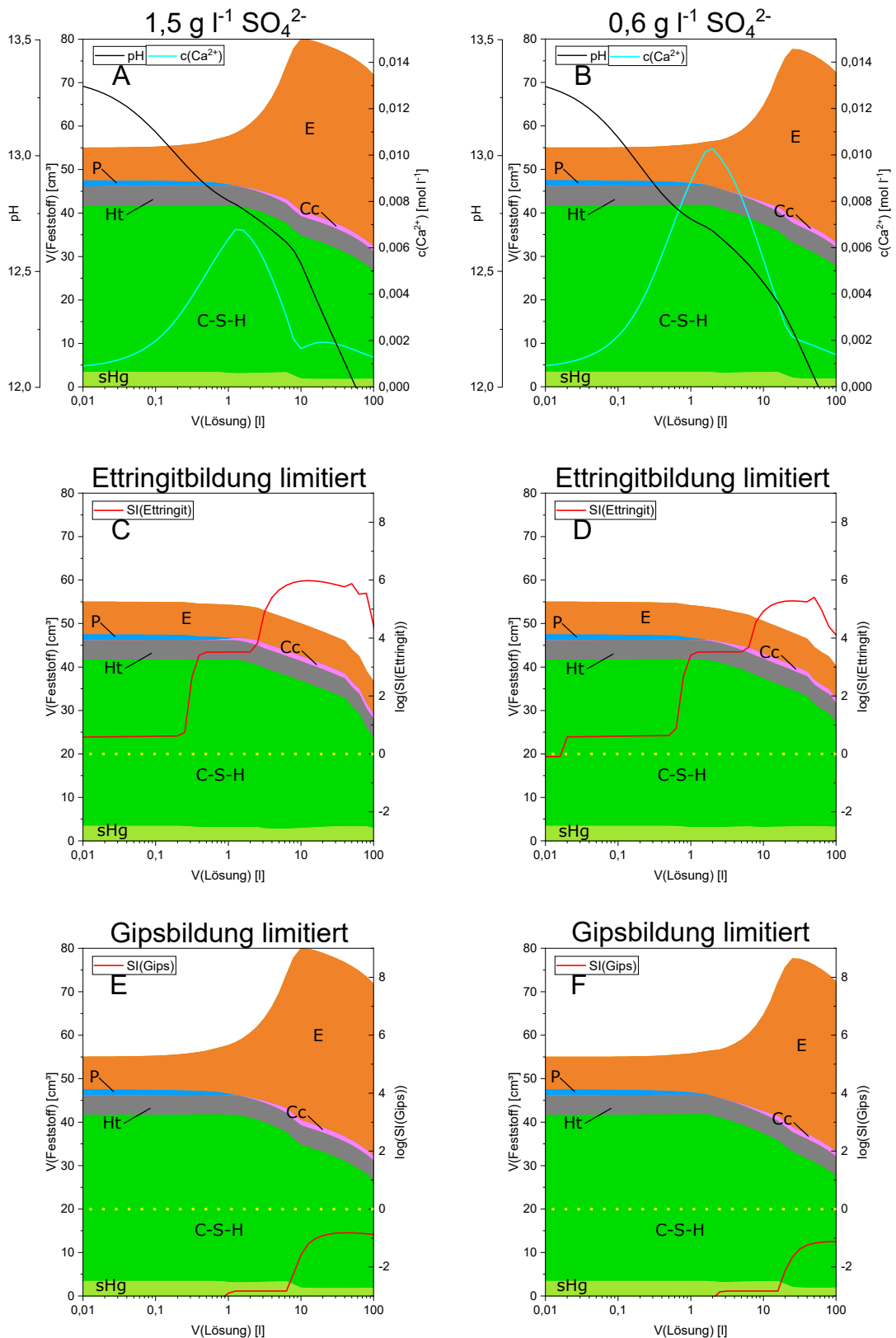


Abbildung 82 Thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand für Zementstein aus Hochofenzement (36 M.-% Hüttensand) nach Angriff zunehmend größerer Mengen Natriumsulfatlösung ($1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bzw. $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Der pH-Wert (schwarz) und die Konzentration von Ca^{2+} (blau) in der Porenlösung sind in den Diagrammen (A) und (B) als Kurven dargestellt. Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Ettringit wurden durch Begrenzung der maximalen Ettringitmenge auf die Menge des primären Ettringit modelliert (C, D). Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Gips wurden durch Unterdrückung der Gipskristallisation modelliert (E, F). Ein Sättigungsindex von $\text{SI} = 0$ wird durch eine Punktlinie hervorgehoben. sHg; Hydrogrossular; Ht; Hydrotalkit; Cc; Calcit; P; Portlandit; E; Ettringit; G; Gips.

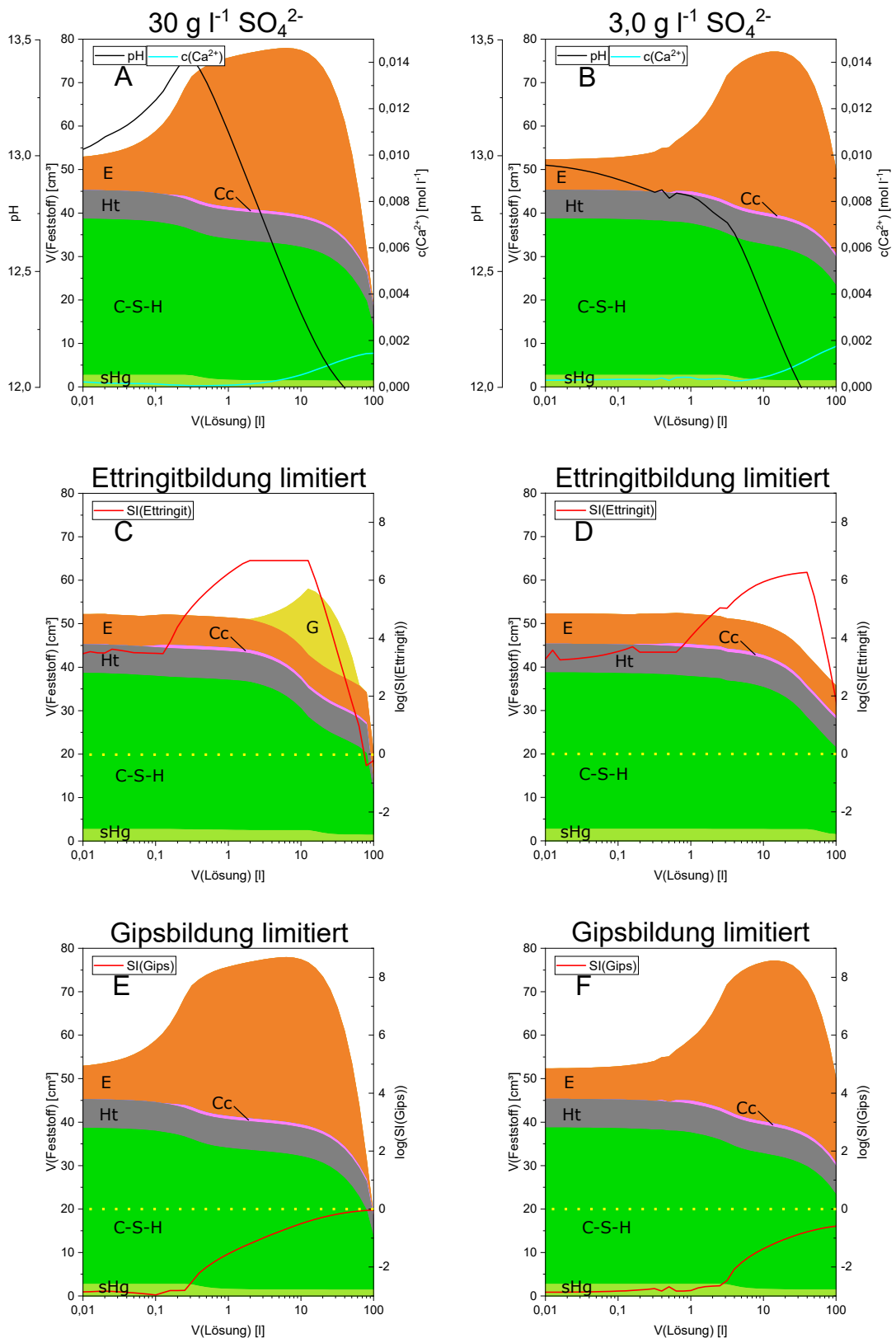


Abbildung 83 Thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand für Zementstein aus Hochofenzement (65 M.-% Hüttensand) nach Angriff zunehmend größerer Mengen Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bzw. $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Der pH-Wert (schwarz) und die Konzentration von Ca^{2+} (blau) in der Porenlösung sind in den Diagrammen (A) und (B) als Kurven dargestellt. Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Ettringit wurden durch Begrenzung der maximalen Ettringitmenge auf die Menge des primären Ettringit modelliert (C, D). Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Gips wurden durch Unterdrückung der Gipskristallisation modelliert (E, F). Ein Sättigungsindex von $\text{SI} = 0$ wird durch eine Punktlinie hervorgehoben. sHg; Hydrogrossular; Ht; Hydrotalkit; Cc; P; Portlandit; E; Ettringit; G; Gips.

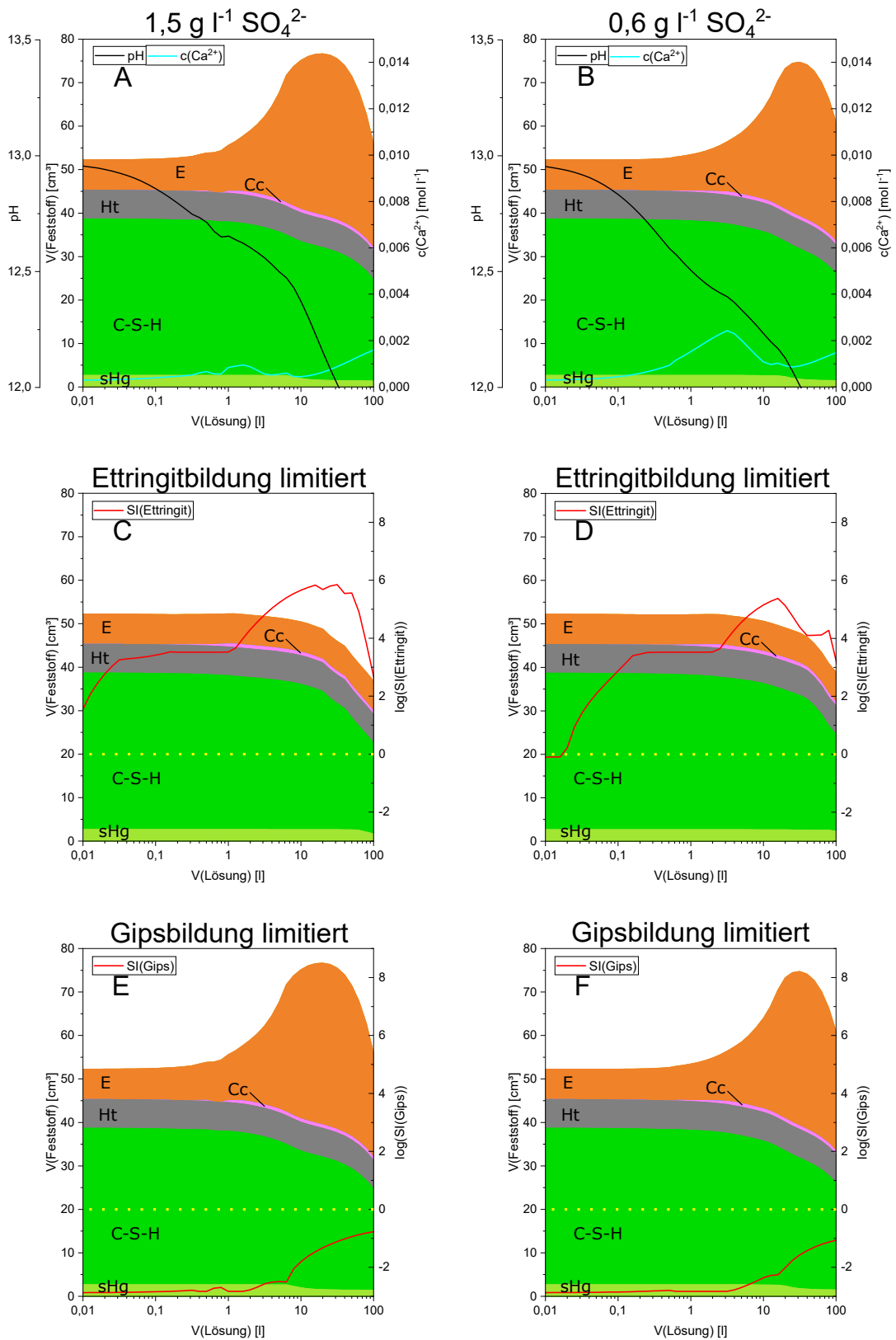


Abbildung 84 Thermodynamische Modellierung des Phasenbestandes im Gleichgewichtszustand für Zementstein aus Hochofenzement (65 M.-% Hüttensand) nach Angriff zunehmend größerer Mengen Natriumsulfatlösung ($1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ bzw. $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Der pH-Wert (schwarz) und die Konzentration von Ca^{2+} (blau) in der Porenlösung sind in den Diagrammen (A) und (B) als Kurven dargestellt. Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Ettringit wurden durch Begrenzung der maximalen Ettringitmenge auf die Menge des primären Ettringit modelliert (C, D). Die Sättigungsindizes (rote Kurven) von Gips wurden durch Unterdrückung der Gipskristallisation modelliert (E, F). Ein Sättigungsindex von $\text{SI} = 0$ wird durch eine Punktlinie hervorgehoben. sHg; Hydrogrosular; Ht; Hydrotalkit; Cc; P; Portlandit; E; Ettringit; G; Gips.

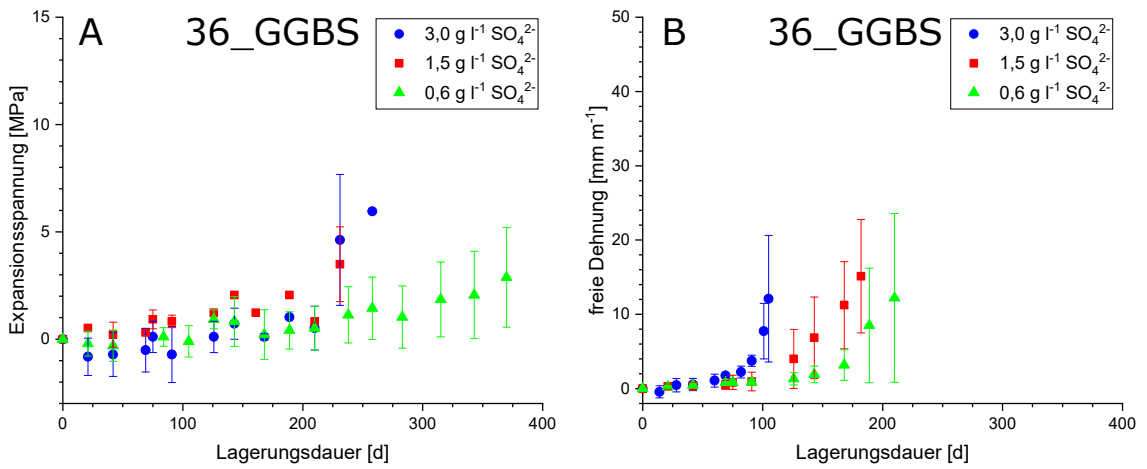


Abbildung 85 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Zementsteinhohlzylindern aus Hochofenzement (36 M.-% Hüttensand, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻) bis zum Bruchversagen der Proben.

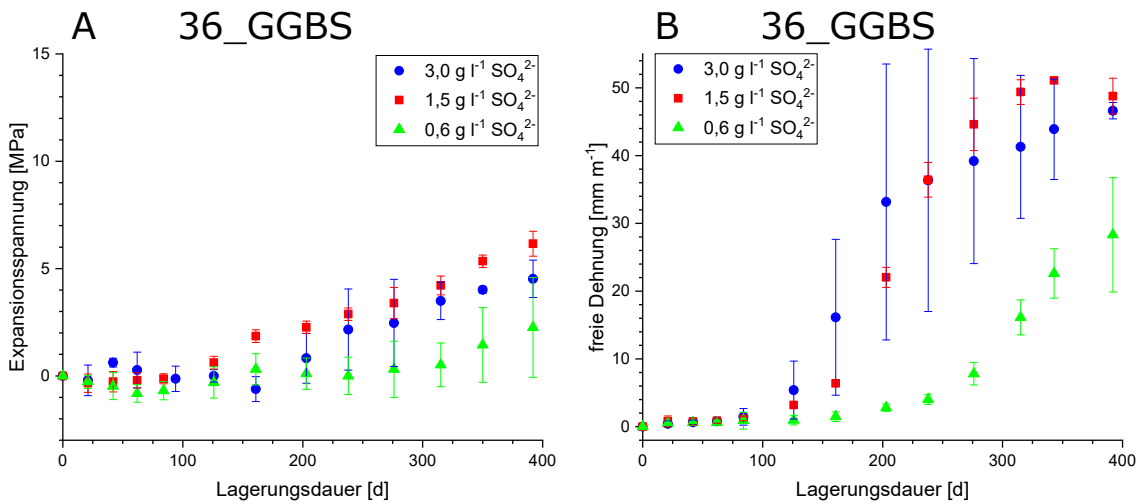


Abbildung 86 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Feinmörtelhohlzylindern aus Hochofenzement (36 M.-% Hüttensand, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻) bis zum Ende des Beobachtungszeitraums nach einer Lagerungsdauer von 500 d.

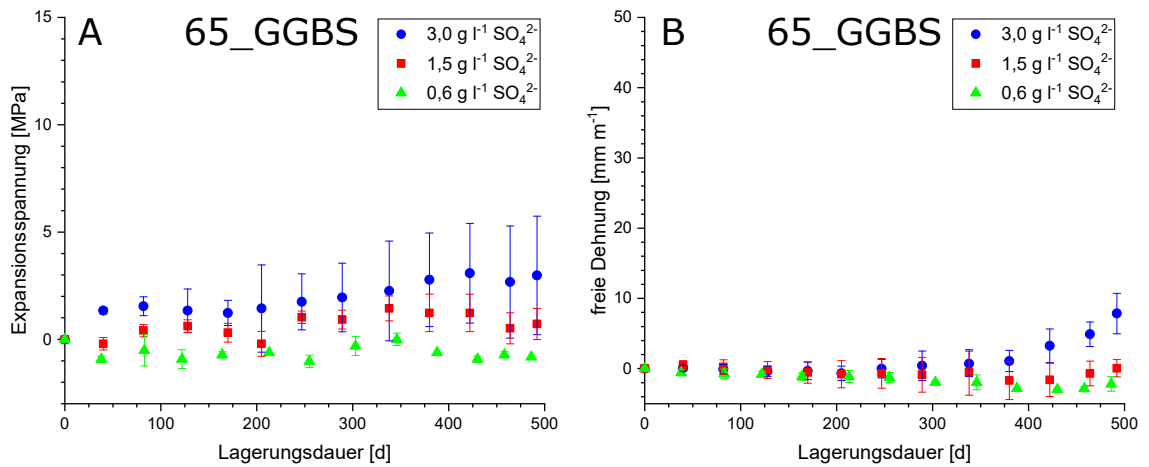


Abbildung 87 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Zementsteinhohlzylindern aus Hochofenzement (65 M.-% Hüttensand, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻) bis zum Ende des Beobachtungszeitraums nach einer Lagerungsdauer von 500 d.

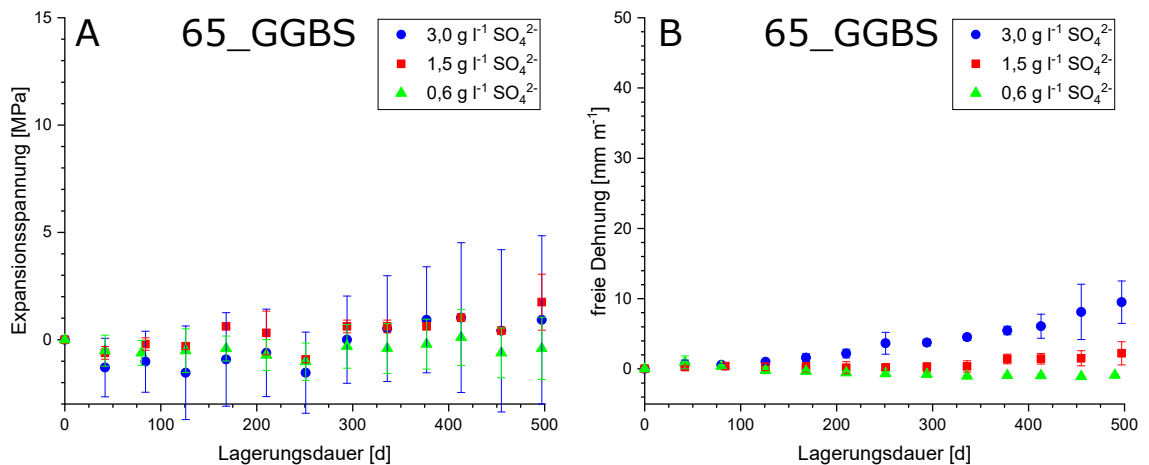


Abbildung 88 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Feinmörtelhohlzylindern aus Hochofenzement (65 M.-% Hüttensand, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻) bis zum Ende des Beobachtungszeitraums nach einer Lagerungsdauer von 500 d.

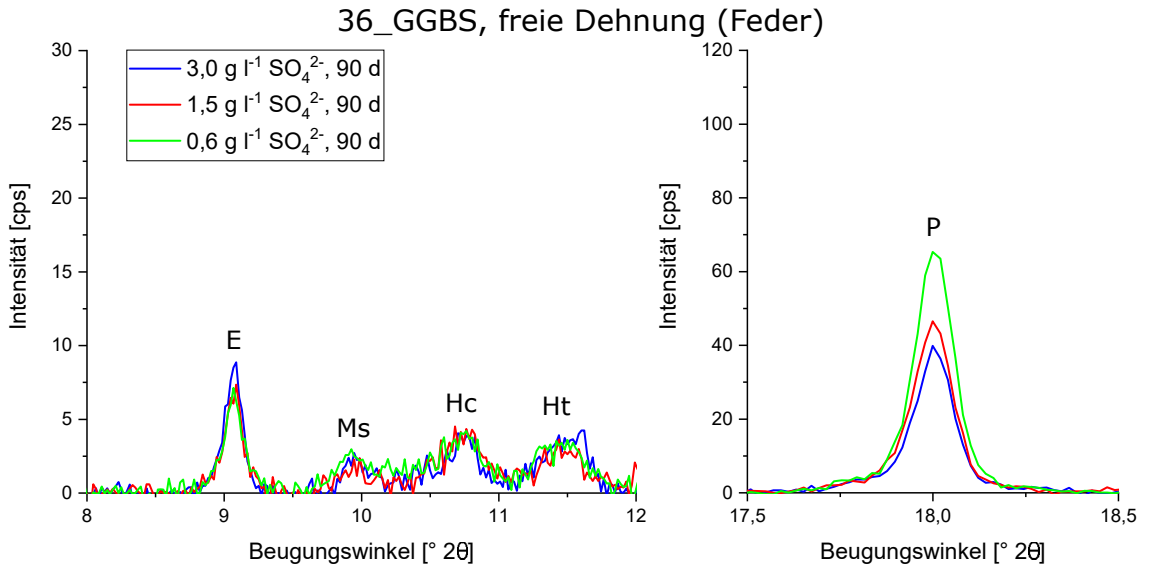


Abbildung 89 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) aus Bindemittel 36_GGBS nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösungen (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻). Nach Lagerung in 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻ war eine geringfügig erhöhte Ettringitbildung beobachtbar. E: Ettringit; Ms: Monosulfat; Hc: Hemicarbonat; Ht: Hydrotalkit; P: Portlandit.

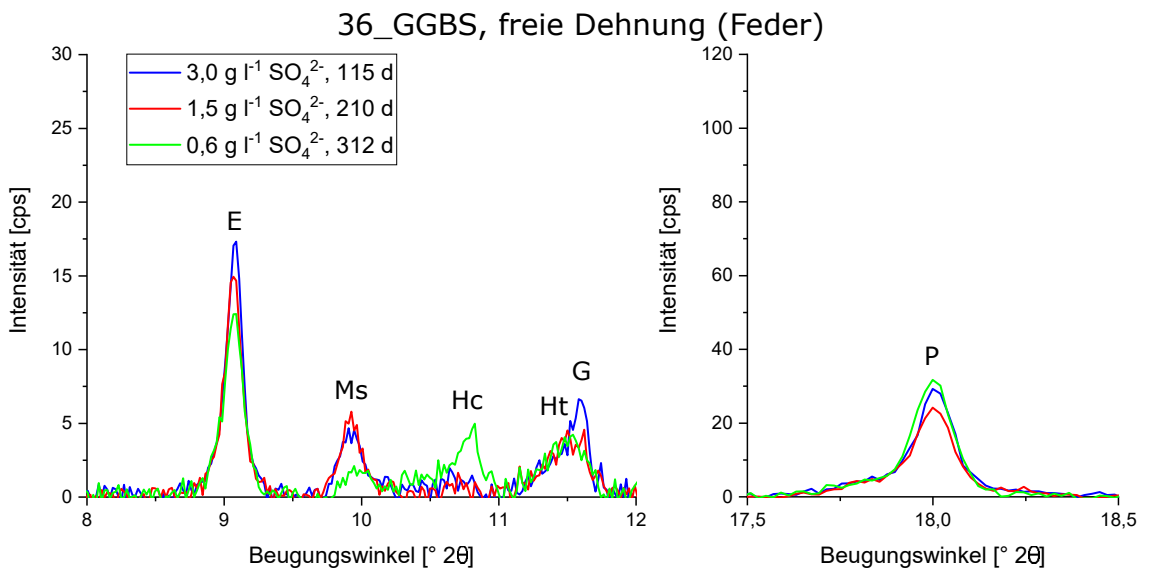


Abbildung 90 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) aus Bindemittel 36_GGBS nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻) zum Zeitpunkt des Bruchversagens. Nach Lagerung in 3,0 g l⁻¹ und 1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻ war ein erhöhter Gehalt an Monosulfat bei gleichzeitig vermindertem Hemicarbonat nachweisbar. E: Ettringit; Ms: Monosulfat; Hc: Hemicarbonat; Ht: Hydrotalkit; G: Gips; P: Portlandit.

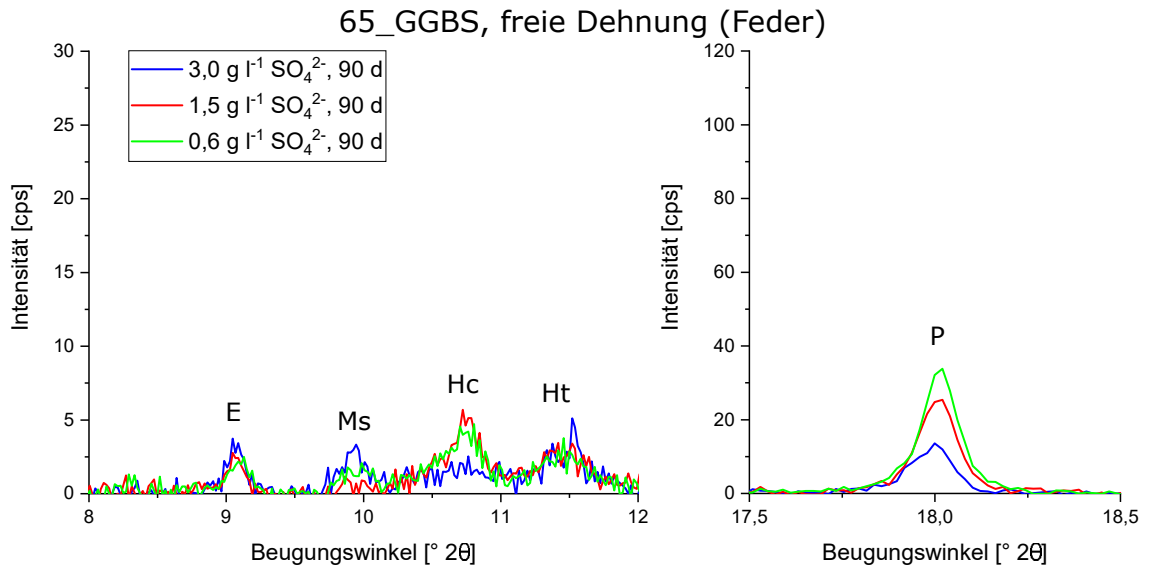


Abbildung 91 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehandlung, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) aus Bindemittel 65_GGBS nach einer Lagerungsdauer von 90 d in Natriumsulfatlösungen (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻). Nach Lagerung in 3,0 g l⁻¹ SO₄²⁻ war ein geringfügig erhöhter Monosulfatgehalt beobachtbar. E: Ettringit; Ms: Monosulfat; Hc: Hemicarbonat; Ht: Hydrotalkit; P: Portlandit.

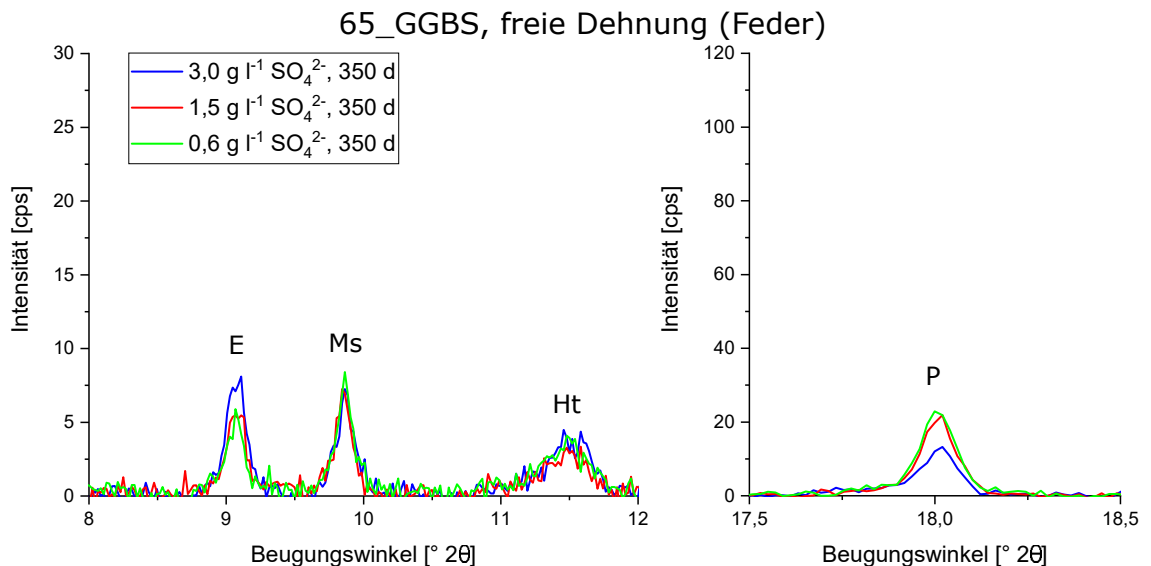


Abbildung 92 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehandlung, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) aus Bindemittel 65_GGBS nach einer Lagerungsdauer von 350 d in Natriumsulfatlösungen (3,0 g l⁻¹, 1,5 g l⁻¹ und 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻). Neben sekundärem Ettringit wurde vorrangig Monosulfat infolge des Sulfateintrags gebildet. E: Ettringit; Ms: Monosulfat; Ht: Hydrotalkit; P: Portlandit.

5.2.3. Einfluss der Oberflächenkrümmung auf die Gefügeschädigung

LA-ICP-MS-Profilen und EDX-Elementkarten der Schwefelkonzentration zeigten im Fall von Hohlzylinderproben häufig eine Asymmetrie des Schwefelgehaltes unterhalb der Außenfläche (konvex) und Innenfläche (konkav). In der Regel ist das Schwefelkonzentrationsmaximum unterhalb der konvexen Außenfläche stärker ausgeprägt als unter der konkaven Innenfläche (vgl. Abb. 93). Zur Erklärung dieser Beobachtung kann zunächst eine rein geometrische Überlegung herangezogen werden: der diffusionsgesteuerte Eintrag von Sulfat aus der Lagerungslösung erzeugt einen Teilchenstrom von Sulfationen. Bezogen auf die Probekörperoberfläche kann für jede virtuelle Fläche innerhalb des Hohlzylinders eine aus der Diffusion resultierende Teilchenstromdichte [Stoffmenge/(Fläche · Zeit)] für Sulfat formuliert werden. Zum Probeninneren nimmt diese Teilchenstromdichte bei einem Diffusionsprozess exponentiell ab. Wenn die Diffusion des Sulfats als Vektoren normal zur Hohlzylinderoberfläche betrachtet wird, laufen diese Vektoren unterhalb der konvexen Außenfläche aufeinander zu und unterhalb der konkaven Innenfläche voneinander weg. Daraus kann - bei jeweils gleicher Probentiefe - eine höhere Teilchenstromdichte für Sulfat unterhalb der konvexen Außenfläche formuliert werden (Gl. 5.3 und Abb. 94), d.h. die transportierte Sulfatmenge konzentriert sich unterhalb der konvexen Außenfläche auf eine zunehmend kleinere virtuelle Zylindermantelfläche im Probeninneren.

$$\frac{j_a}{j_i} = \frac{r_a}{r_a-x} \cdot \frac{j}{\frac{r_i}{r_i+x} \cdot j} \quad (5.3)$$

j bezeichnet die Teilchenstromdichte [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], welche eine Funktion der Sulfatkonzentration der Lagerungslösung und der Sulfatpermeabilität des Probengefüges ist. r [m] bezeichnet den Radius einer Hohlzylindermantelfläche und x [m] die Probentiefe der virtuellen Mantelfläche, für welche das Verhältnis der Teilchenstromdichten berechnet werden soll. Der Index a bezieht sich dabei auf die konvexe Außenfläche des Hohlzylinders, der Index i auf die konkave Innenfläche. Die Berechnung des Teilchenstromdichtenverhältnisses nach Gl. 5.3 ergibt für die in dieser Arbeit verwendeten Hohlzylinder ($r_a = 30 \text{ mm}$, $r_i = 25 \text{ mm}$) eine höchstens um etwa 9 % im Vergleich zur konkaven Innenfläche erhöhte Teilchenstromdichte unterhalb der konvexen Außenfläche (Abb. 94) in einer Probentiefe von 1,2 mm. In einer Probentiefe von 0,3 mm, in welcher die ausgeprägten Schwefelmaxima unterhalb der konvexen Außenfläche bei Hohlzylindern aus OPC H beobachtet wurden (Abb. 93), ist die Teilchenstromdichte unterhalb der konvexen Außenfläche nur um 2,2 % erhöht, obwohl sich die Schwefelkonzentrationsmaxima um bis zu 30 - 50 M.-% unterscheiden. Die geometrische Betrachtung der Teilchenstromdichtenverhältnisse innerhalb der Hohlzylinder ist daher wahrscheinlich keine ausreichende alleinige Erklärung für die beobachtete Asymmetrie der Schwefelkonzentrationen. Es ist darüber hinaus anzunehmen, dass der in Gl. 5.3 berechnete Quotient der Teilchenstromdichten im realen System sogar noch geringer ist, da die durch eine höhere Teilchenstromdichte in einer bestimmten Probentiefe erhöhte Sulfatkonzentration den chemischen Gradienten des Sulfats verringert

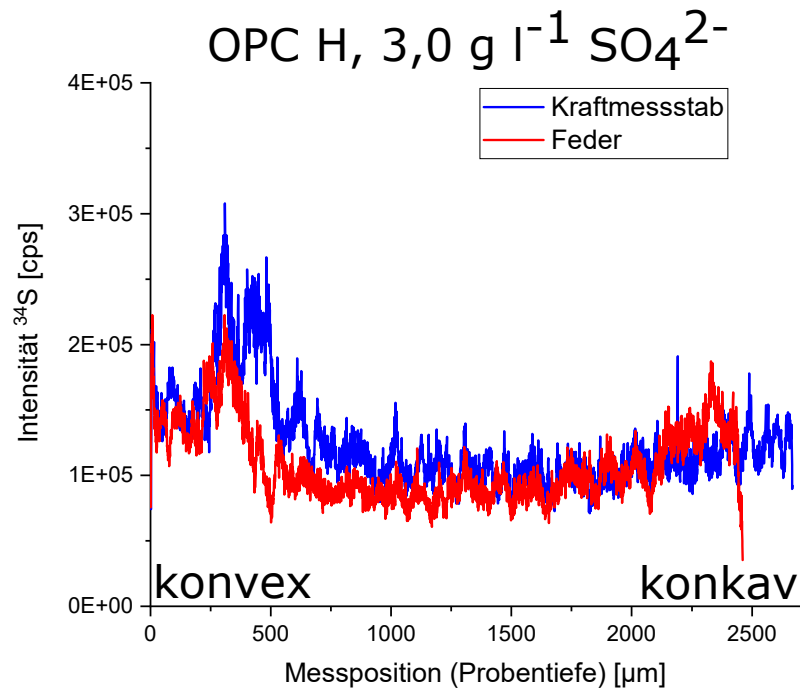


Abbildung 93 Profile (LA-ICP-MS) des Schwefelgehaltes durch die Querschnitte von Zementsteinhohlzylindern (freie Dehnung und mit Dehnungsbehinderung, Bindemittel OPC H (Probenscheibe, Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$) zum Zeitpunkt des jeweiligen Bruchversagens nach einer Lagerungsdauer von 38 d (freie Dehnung) bzw. 59 d (Dehnungsbehinderung) in Natriumsulfatlösung ($3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$), die konvexe Außenoberfläche befand sich bei Messposition $0 \mu\text{m}$. Unterhalb der konvexen Außenfläche waren die Schwefelmaxima deutlicher ausgeprägter als unterhalb der konkaven Innenfläche.

und damit die Diffusion von Sulfat verlangsamen könnte. Daher ist davon auszugehen, dass die geometrisch bedingte Erhöhung der Teilchenstromdichte allenfalls nur ein sehr geringfügiger Faktor für die Ausbildung der Asymmetrie des Schwefelgehalts ist, was auch mit Modellrechnungen von IKUMI ET AL. zu radialen Teilchenstromdichten korreliert [Ikumi u. a. 2016].

Die elektronenmikroskopische Untersuchung von Hohlzylinderdünnstücken bestätigte die unterschiedliche Schwefelverteilung für unterschiedlich gekrümmte Hohlzylinderflächen (Abb. 95). Bei jeweils gleicher Probentiefe wurde unterhalb der konvexen Außenfläche jeweils eine höhere Gipskonzentration beobachtet, während die Ettringitverteilung nicht im gleichen Maße von der Probenoberflächenkrümmung beeinflusst zu sein schien (Abb. 96). Die vorherige Beobachtung, dass die Bildung von sekundärem Gips im Gegensatz zur sekundären Ettringitbildung signifikant durch Vorspannungen und Dehnungsbehinderungen gehemmt werden kann (siehe Kap. 5.2.1), legt einen Zusammenhang der asymmetrischen Gipsbildung unter unterschiedlich gekrümmten Probenoberflächen mit unterschiedlichen Spannungsverhältnissen nahe. Da die geometrisch bedingte Erhöhung der Teilchenstromdichte unter einer konvexen Oberfläche wahrscheinlich keine alleinige ausreichende Erklärung für die unterschiedlichen Schwefelgehalte ist (siehe oben), könnte möglicherweise ein Auseinanderdrücken der oberflächennahen Probensegmente durch eine darunter wirkende Expansionsfront unterhalb von konvexen Probekörperoberflächen einerseits dazu führen, dass der Transport von Sulfat durch sich öffnende Risse begünstigt wird und andererseits die

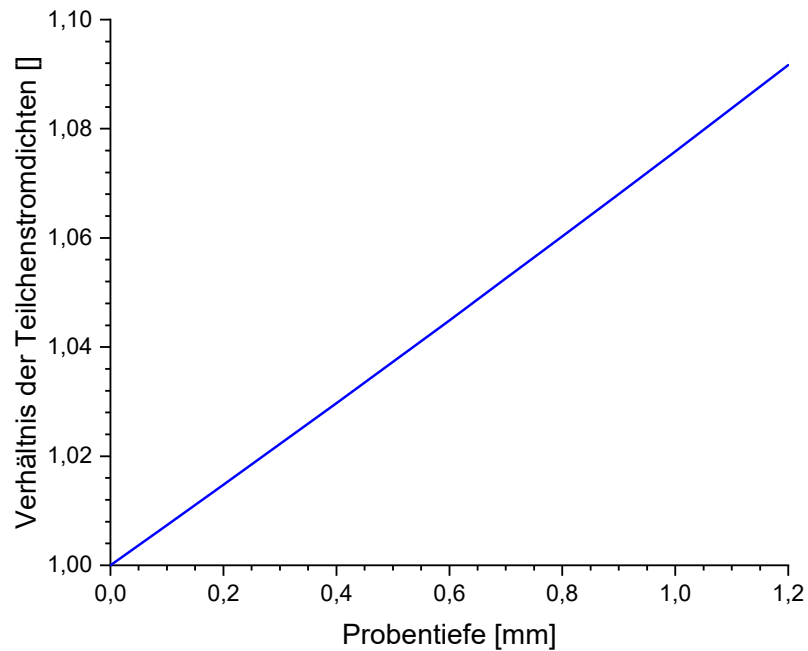


Abbildung 94 Verhältnis der Teilchenstromdichte unterhalb der konvexen Außenfläche eines Hohlzylinders zur Teilchenstromdichte unterhalb der konkaven Innenfläche, dargestellt gegen die Probertiefe für einen diffusionsgesteuerten Transportvorgang. Dargestellt ist nur das Verhältnis der jeweiligen Teilchenstromdichten, die absoluten Beträge der Teilchenstromdichte fallen bei einem Diffusionsvorgang mit zunehmender Probertiefe exponentiell ab.

lokale Dehnungsbehinderung für die sekundäre Gipsbildung verringern (Abb. 98). Unterhalb von konkaven Oberflächen würden diese Einflüsse demnach die Rissbildung und damit den Sulfattransport hemmen sowie die lokale Dehnungsbehinderung erhöhen. Ein Vergleich der oberflächennahen Rissbilder weist ebenfalls auf eine höhere Sulfatdurchlässigkeit von konvexen Oberflächen im Vergleich zu konkaven Oberflächen hin (Abb. 97). Bei stark fortgeschrittener Schädigung der Probekörper können auch Abplatzungen von Probenmaterial zwischen den Netzzissen auftreten, wodurch der Transport der angreifenden Lagerungslösung großflächig beschleunigt werden kann. Damit könnte die beobachtete Asymmetrie der Schwefelkonzentration in Hohlzylinderquerschnitten möglicherweise als Kombination aus lokal unterschiedlichen Expansionsspannungen und lokal unterschiedlichen Teilchenstromdichten sein. Der stützende Effekt des Gefüges unterhalb der konkaven Innenfläche (Abb. 98) müsste auch auf Hohlzylinder mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung durch einen Kraftmessstab anwendbar sein. Da bei diesen Probekörpern die Dehnung entlang der Längsachse gehemmt wird, entstehen jedoch anstelle eines netzartigen Rissmusters parallele Längsrisse (Abb. 99).

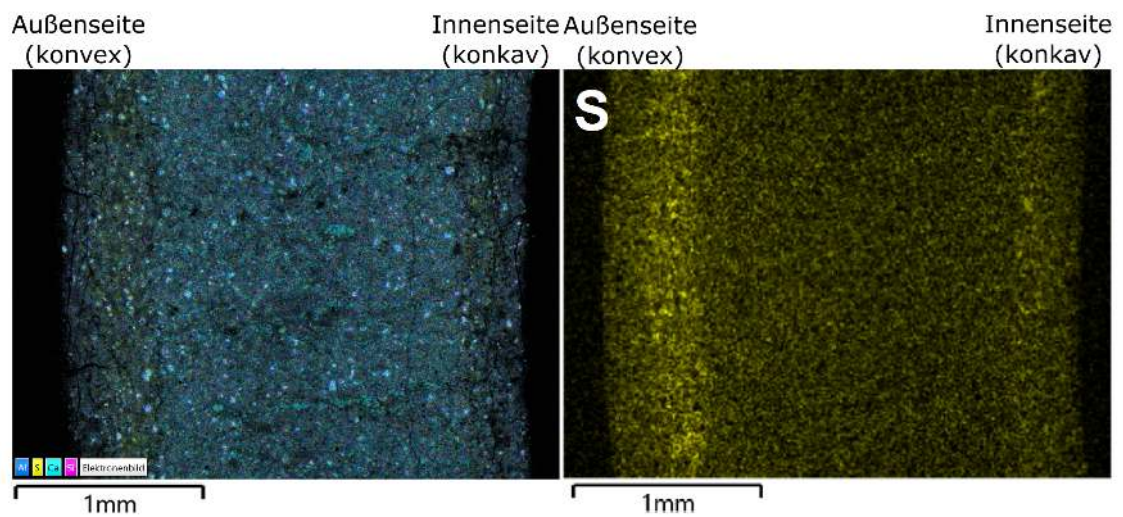


Abbildung 95 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Zementsteinhohlzylinders (mit Dehnungsbehinderung, Bindemittel OPC H, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5, Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 59 d in Natriumsulfatlösung ($3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die Schwefelkonzentration war unterhalb der konvexen Außenfläche des Hohlzylinders höher als unterhalb der konkaven Innenfläche des Hohlzylinders. Überlagerungsbild aus Rückstreuelektronenbildern mit EDX-Elementverteilungen. Separat: Elementverteilung von Schwefel.

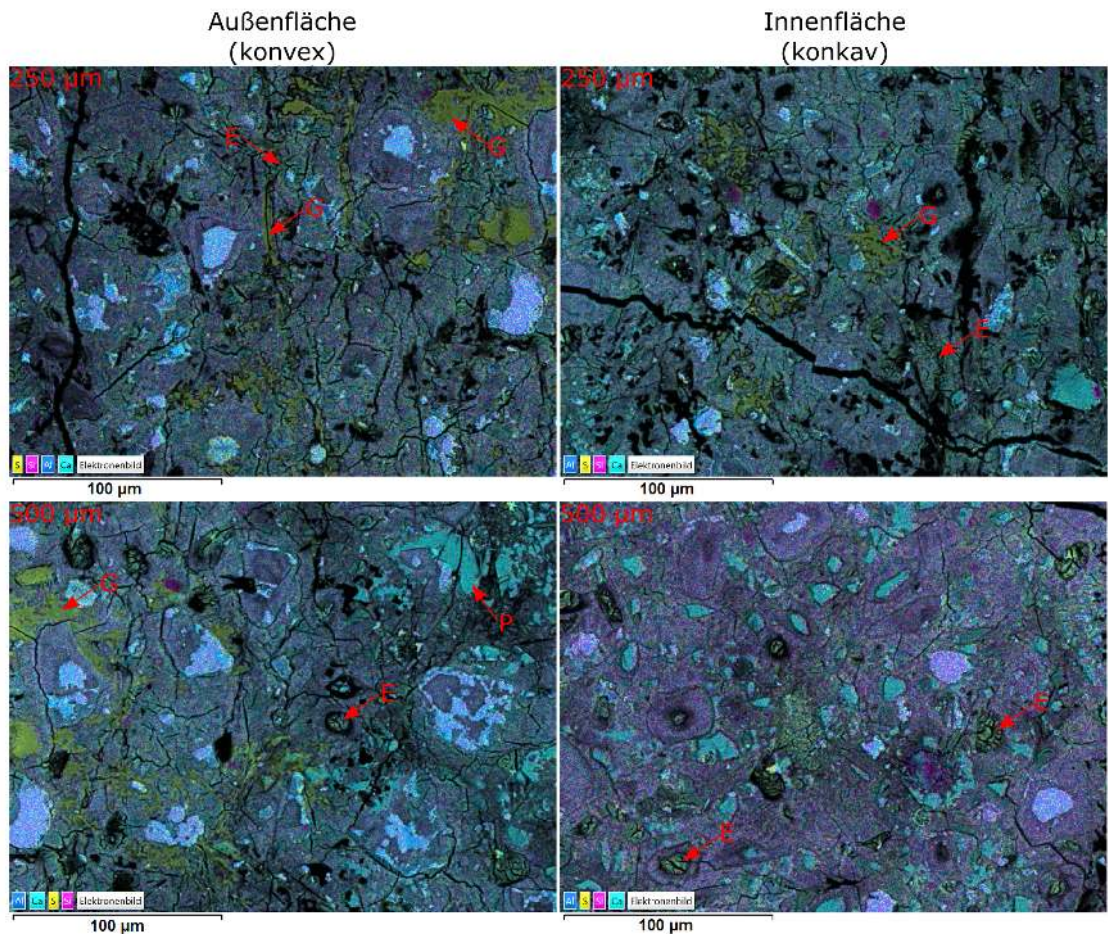


Abbildung 96 Elektronenmikroskopische Aufnahme (REM-EDX) aus dem Querschnitt eines Zementsteinhohlzylinders (mit Dehnungsbehinderung, Bindemittel OPC H, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5, Dünnschliff) nach einer Lagerungsdauer von 59 d in Natriumsulfatlösung ($3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die Bildmitte der beiden oberen Abbildungen befindet sich in einer Probentiefe von jeweils 250 µm, die Probentiefe der unteren Abbildungen beträgt 500 µm. Überlagerungsbilder aus Rückstreuelektronenbildern mit EDX-Elementverteilungen. E: Ettringit; G: Gips; P: Portlandit.

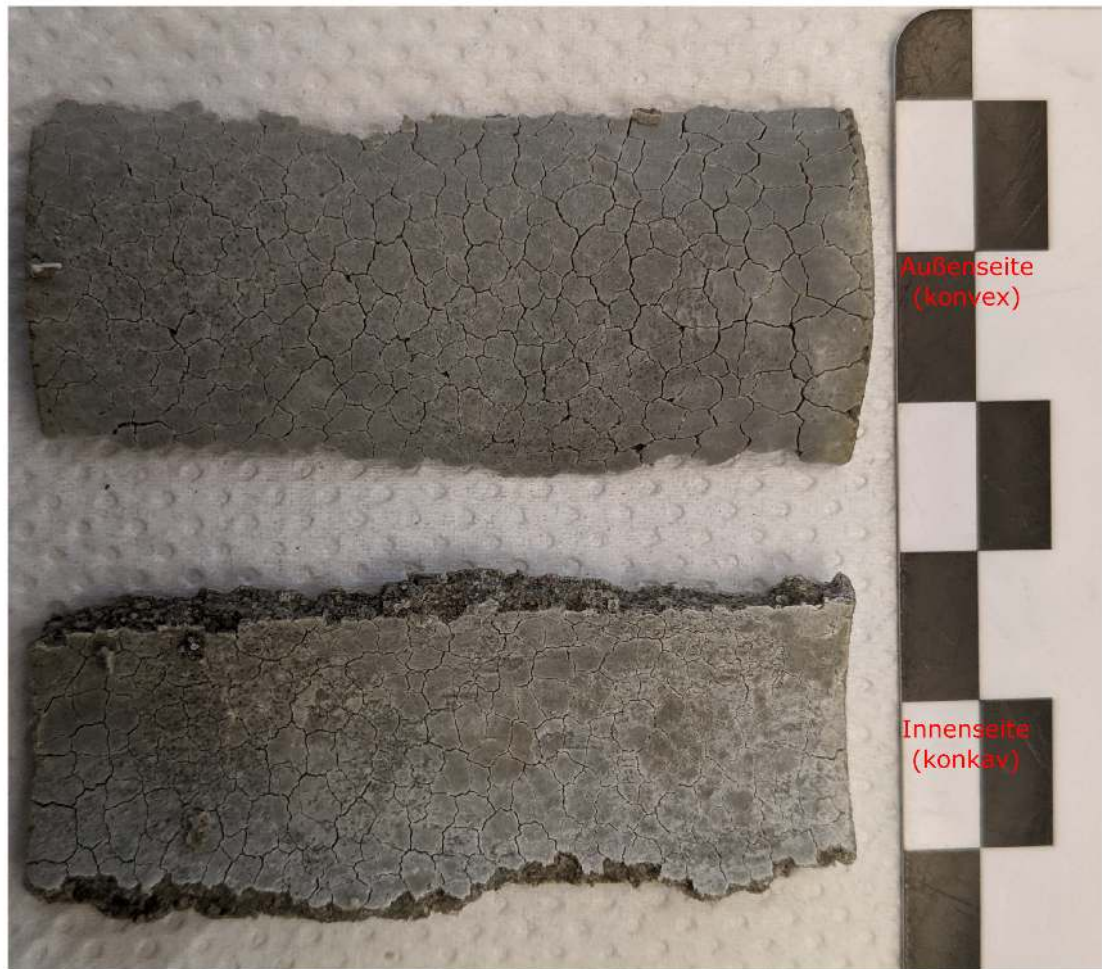


Abbildung 97 Bruchstücke eines Feinmörtelhohlzylinders (freie Dehnung, Bindemittel OPC H, Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$) nach einer Lagerungsdauer von 180 d in Natriumsulfatlösung ($3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). An der Probekörperoberfläche bildeten sich Netzzrisse, welche den Transport der angreifenden Lagerungslösung beschleunigt haben könnten, insbesondere wenn die Risse durch eine tiefere Expansionsfront geweitet wurden.

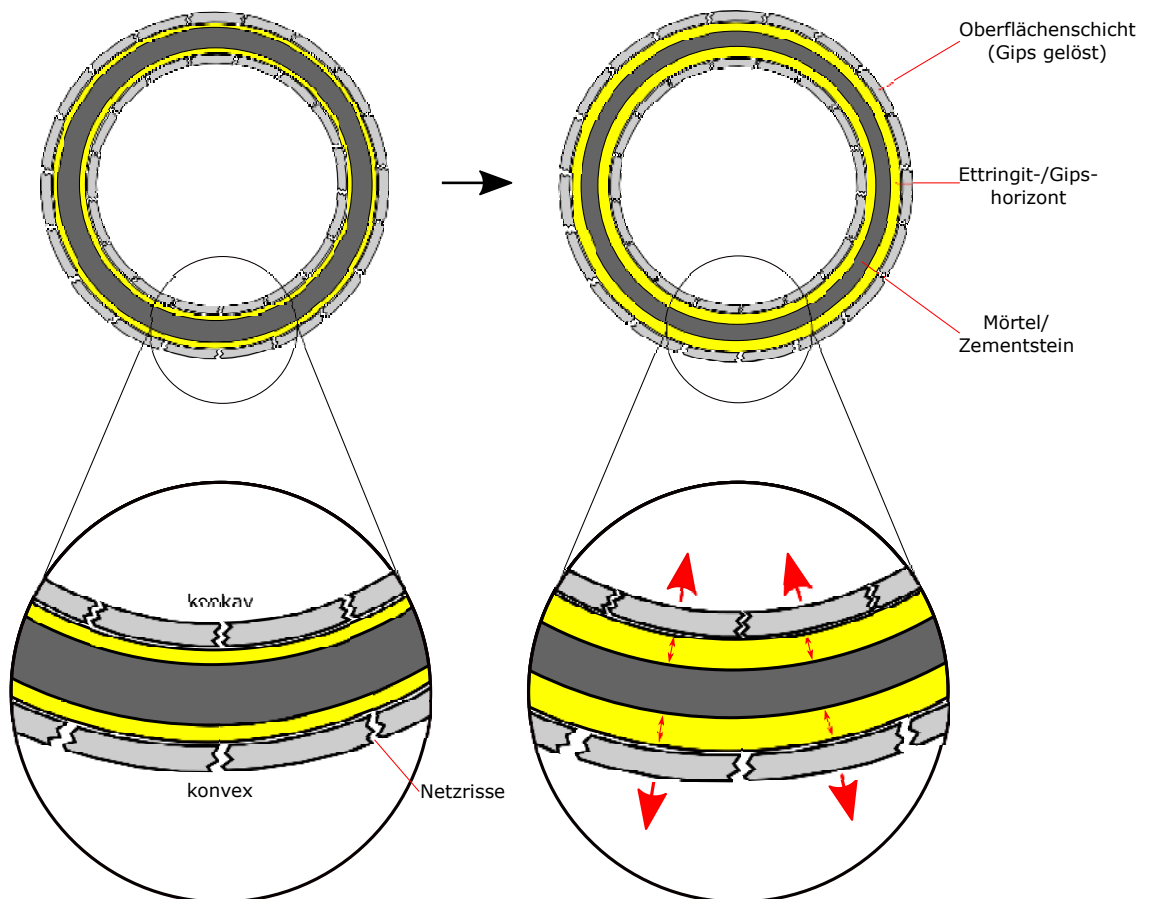


Abbildung 98 Schematische Darstellung (nicht maßstabsgetreu) eines Querschnitts durch einen Mörtel- oder Zementsteinhohlzylinder, welcher infolge des externen Sulfatangriffs mit zunehmender Angriffsdauer eine expansiv wirkende Ettringit- und Gipschicht unterhalb der Probekörperoberfläche ausbildet. In der Oberflächenschicht, in welcher Gips bereits wieder gelöst wurde, bilden sich Netzrisse (vgl. Abb. 97), welche an den konvexen Außenflächen des Hohlzylinders infolge der Querschnittsexpansion tendenziell geweitet werden und damit den Sulfateintrag ins Probeninnere beschleunigen könnten.



Abbildung 99 Zementsteinhohlzylinder aus PC L (Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 81 d in Natriumsulfatlösung ($30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Die Probe mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (oben) weist aufgrund der gehemmten Dehnung entlang der Längsachse vor allem Längsrisse auf. Das Rissbild unterscheidet sich dadurch von Proben ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (unten), welche durch die gleichmäßige Dehnung in alle Raumrichtungen ein netzartiges Rissmuster zeigen.

5.2.4. Einfluss der Hohlzylindergeometrie auf die maximale Expansionsspannung

Lagerungsversuche an Hohlzylindern aus OPC H oder OPC M in Natriumsulfatlösungen mit einer Konzentration von $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Abb. 100 und Abb. 102) oder $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (Abb. 101 und Abb. 103) ergaben, dass die maximal messbare Expansionsspannung und freie Dehnung nicht variiert, wenn das Verhältnis von Hohlzylinderlänge zu Hohlzylinderdurchmesser zwischen 1,67 und 2,33 variiert. Bei Zementsteinhohlzylindern aus OPC M können möglicherweise höhere freie Dehnungen vor dem Bruchversagen der Probekörper nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ gemessen werden (Abb. 103, B), diese Beobachtung ist jedoch statistisch unsicher. Ein derartiger Einfluss wäre wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Messzelle bei einer kürzeren Zylinderlänge den Probekörper von seinen Stirnseiten her im Vergleich zu längeren Zylindern geringfügig stärker stabilisieren kann. Da theoretisch abgeschätzte Kristallisationsdrücke von Ettringit zu erheblich größeren Expansionsspannungen als die mittels der Hohlzylinder methode bestimmten Spannungen führen können müssten, könnte die mittels dieser Methode bestimmbare maximale Expansionsspannung dadurch limitiert werden, dass die Festigkeit des Zementsteins oder Feinmörtels bereits vor Erreichen des theoretisch möglichen Kristallisationsdrucks der Ettringitbildung überschritten wird. Dies würde zwangsläufig zum makroskopischen Bruchversagen der Hohlzylinder führen, wie es im Rahmen dieser Arbeit und der Arbeit von MÜLLAUER auch beobachtet wurde [Müllauer 2013].

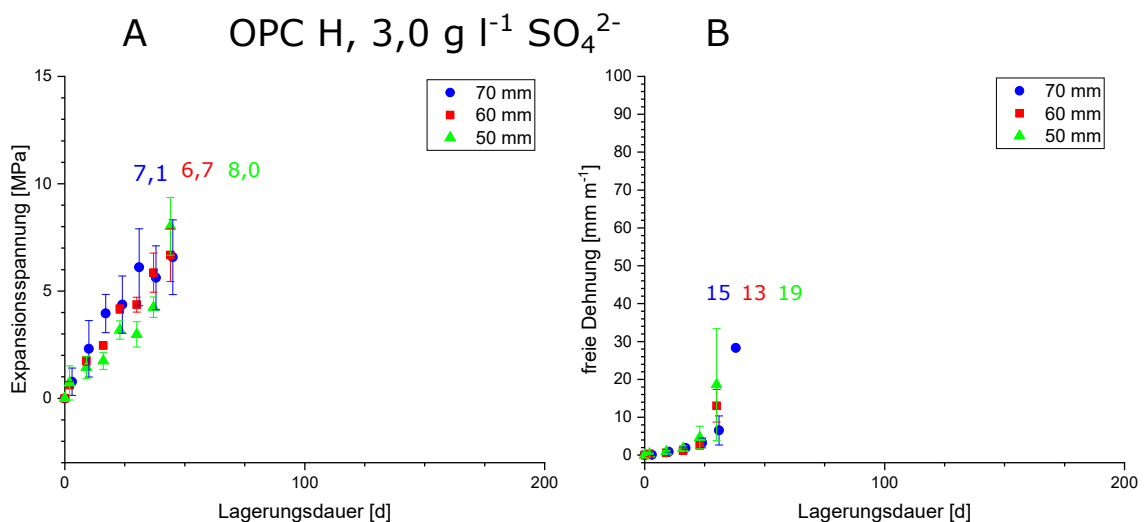


Abbildung 100 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Zementsteinhohlzylindern aus OPC H (12 M.-% C_3A , Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen ($3,0 \text{ g l}^{-1}$) bis zum Bruchversagen der Probekörper. Die Hohlzylinder wiesen bei gleichem Außendurchmesser (30 mm) unterschiedliche Längen auf (50 mm – 70 mm). Das Verhältnis von Zylinderlänge zum Außendurchmesser hatte keinen signifikanten Einfluss auf das Dehnungsverhalten. Die Mittelwerte der jeweils höchsten gemessenen Einzelwerte für jede Probe einer Probenserie sind in den Diagrammen farblich eingetragen.

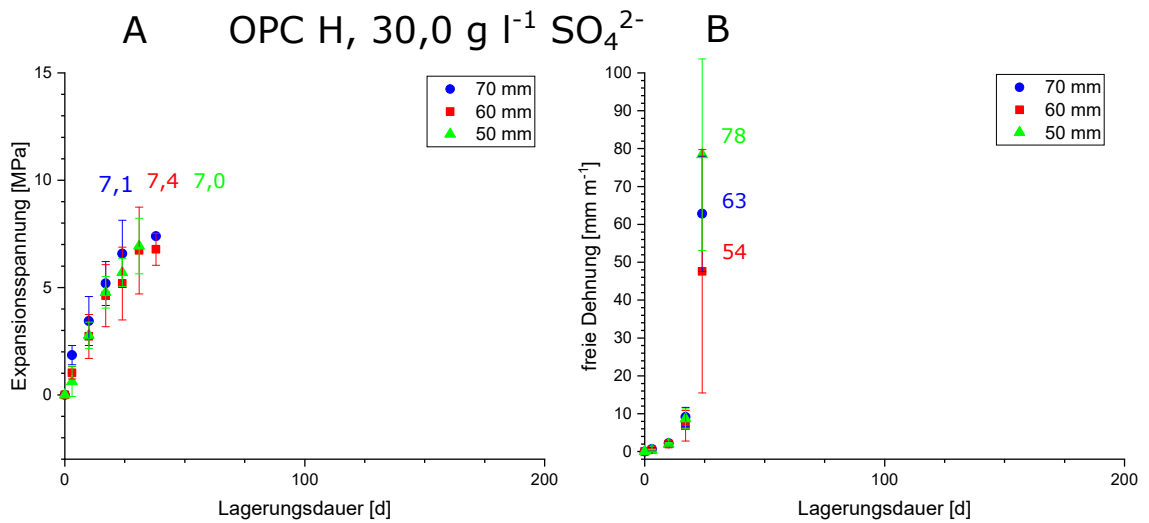


Abbildung 101 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Zementsteinhohlzylindern aus OPC H (12 M.-% C_3A , Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen ($30,0 \text{ g l}^{-1}$) bis zum Bruchversagen der Probekörper. Die Hohlzylinder wiesen bei gleichem Außendurchmesser (30 mm) unterschiedliche Längen auf (50 mm – 70 mm). Das Verhältnis von Zylinderlänge zum Außendurchmesser hatte keinen signifikanten Einfluss auf das Dehnungsverhalten. Die Mittelwerte der jeweils höchsten gemessenen Einzelwerte für jede Probe einer Probenserie sind in den Diagrammen farbig eingetragen.

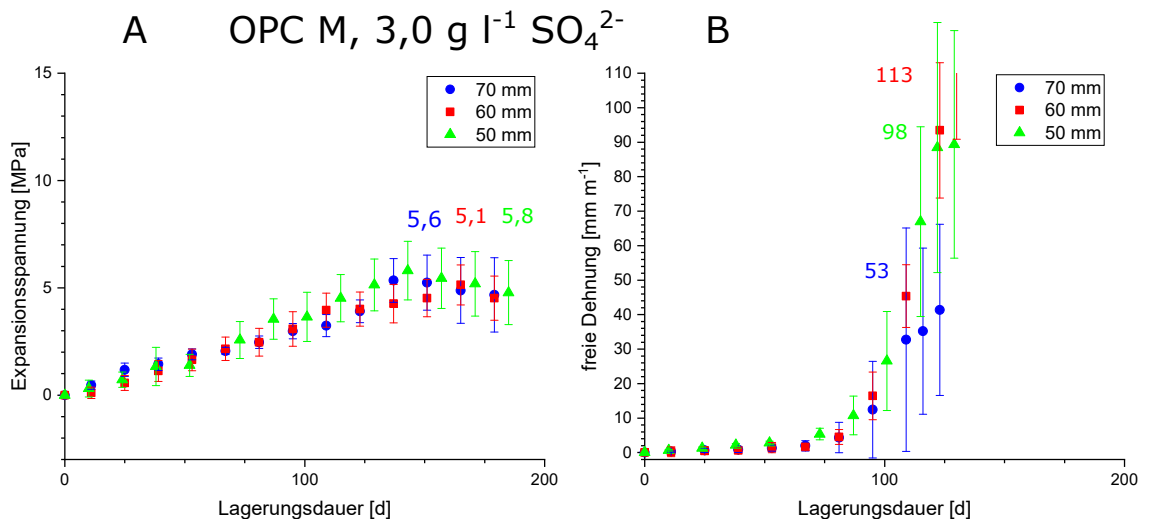


Abbildung 102 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Zementsteinhohlzylindern aus OPC M (6,5 M.-% C_3A , Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen ($3,0 \text{ g l}^{-1}$) bis zum Bruchversagen der Probekörper. Die Hohlzylinder wiesen bei gleichem Außendurchmesser (30 mm) unterschiedliche Längen auf (50 mm – 70 mm). Das Verhältnis von Zylinderlänge zum Außendurchmesser hatte keinen signifikanten Einfluss auf das Dehnungsverhalten. Die Mittelwerte der jeweils höchsten gemessenen Einzelwerte für jede Probe einer Probenserie sind in den Diagrammen farbig eingetragen.

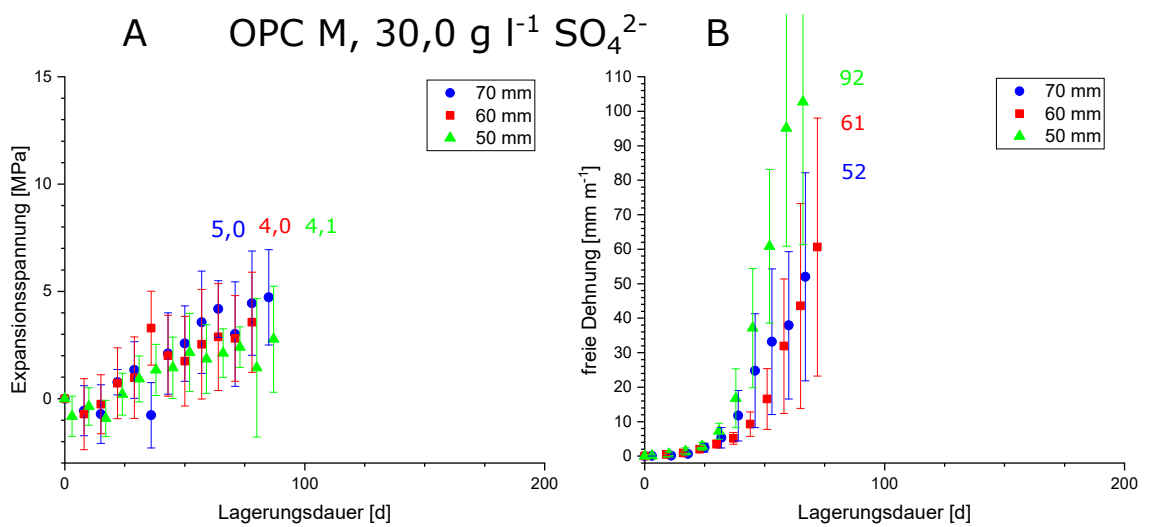


Abbildung 103 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Zementsteinhohlzylindern aus OPC M (6,5 M.-% C₃A, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen (30,0 g l⁻¹) bis zum Bruchversagen der Probekörper. Die Hohlzylinder wiesen bei gleichem Außendurchmesser (30 mm) unterschiedliche Längen auf (50 mm – 70 mm). Das Verhältnis von Zylinderlänge zum Außendurchmesser hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Expansionsspannung. Möglicherweise können bei einer kürzeren Zylinderlänge (50 mm) höhere freie Dehnungen auftreten, bevor die Probekörper versagen. Die Mittelwerte der jeweils höchsten gemessenen Einzelwerte für jede Probe einer Probenserie sind in den Diagrammen farbig eingetragen.

Die Lagerungsversuche an Hohlzylindern mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung durch einen Kraftmessstab zeigten, dass die Probekörper durch Längsrisse entlang der kompletten Probekörperlänge versagen (vgl. Abb. 106). Diese Beobachtung weist darauf hin, dass unterhalb der konvexen Außenfläche aufgrund des Expansionsdrucks durch die Bildung von sekundärem Ettringit oder Gips Zugspannungen im nicht geschädigten Probenkern auftreten müssten, welche die Zugfestigkeit des Gefüges (etwa 3 MPa) übersteigen. Die mittels LA-ICP-MS bestimmten Verteilungen des Schwefelgehalts im Feststoff zeigten, dass bei Bruchversagen der Hohlzylinder bis in eine Probentiefe von 0,8 mm erhöhte Schwefelkonzentrationen detektierbar waren, was darauf hinweist, dass die sekundäre Ettringitbildung bis in diese Probentiefe stattgefunden haben könnte (OPC H: Abb. 56). Die Finite-Elemente-Modellierung der Spannungsverteilung in ungeschädigten Probenkernen von Hohlzylindern zeigte, dass bei Einwirken eines gleich großen Expansionsdrucks (jeweils 8 MPa) von der konvexen Außenfläche und konkaven Innenfläche her bei einer Expansionsfronttiefe von 0,8 mm Druckspannungen im ungeschädigten Probenkern entstehen, welche nicht zu Zugspannungen unterhalb der konvexen Außenfläche führen, die die Zugfestigkeit des Zementsteingefüges (etwa 3 MPa) überschreiten würden (Abb. 104, $\sigma(\text{konvex})/\sigma(\text{konkav}) = 1,00$). Betrachtet man den Fall, dass der Expansionsdruck unterhalb der konvexen Außenfläche geringfügig höher ist als der Expansionsdruck unterhalb der konkaven Innenfläche (die größere der beiden Spannungen beträgt hierbei immer 8 MPa), entsteht ein stabiler Zustand, in welchem der ungeschädigte Probenkern durch die Druckfestigkeit von Zementstein gestützt wird (Abb. 104, $\sigma(\text{konvex})/\sigma(\text{konkav}) = 1,07$). Betrachtet man umgekehrt den Fall eines höheren Expansionsdrucks unterhalb der konkaven Innenfläche, entstehen im ungeschädigten Probenkern Zugspannungen, welche die Zugfestigkeit des Zementsteins überschreiten können ((Abb. 104, $\sigma(\text{konvex})/\sigma(\text{konkav}) < 1,00$)). Da die Zugfestigkeit von Zementstein erheblich geringer ist als seine Druckfestigkeit, könnte eine solche Spannungsverteilung zum Bruchversagen durch Risse entlang der Längsachse der Hohlzylinder führen, wie es in Lagerungsversuchen beobachtet wurde (Abb. 106). Diese Spannungsverteilung könnte auch erklären, warum in Lagerungsversuchen sowohl bei Hohlzylindern mit als auch ohne Dehnungsbehinderung häufig Einschnürungen unterhalb der Einspannungen beobachtet werden (Abb. 99). Die Ursache eines höheren Expansionsdrucks unterhalb der konkaven Innenfläche von Hohlzylindern könnte durch die in Kap. 5.2.3 beschriebene Stützwirkung der Bereiche des Hohlzylinders unterhalb seiner konkaven Innenfläche erklärt werden, welche eintritt, wenn die treibende Ettringit- oder Gipsbildung nicht unmittelbar an der Probenoberfläche, sondern in einer Expansionsfront (Reaktionsfront) unterhalb der Probenoberfläche stattfindet (Abb. 98). Das Gefüge unterhalb der konkaven Innenfläche weist daher durch die Druckfestigkeit des Zementsteins im Vergleich zum Gefüge unterhalb der konvexen Außenfläche eine höhere Dehnungsbehinderung auf. Unterhalb der konkaven Innenfläche könnte das Zementsteingefüge daher aufgrund seiner im Vergleich zur Zugfestigkeit erheblich größeren Druckfestigkeit höhere Expansionsspannungen aufnehmen als unterhalb der konvexen Außenfläche. Diese Annahme einer ungleichen Expansionsspannung zwischen konkaver Innenfläche und konvexer Außenfläche ist vergleichbar mit durch CEFIS ET AL. modellierten erhöhten

Spannungen an der Innenseite eines halbrunden Tunnelprofils [Cefis u. a. 2017]. Da gemäß der thermodynamischen Betrachtung auch bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen das Auftreten von Kristallisationsdrücken möglich sein müsste, welche deutlich höher als 8 MPa sind (Tab. 9), könnte dies unterhalb der konkaven Innenfläche des Hohlzylinders zur Entstehung von Expansionsspannungen führen, welche größer sind als jene unterhalb der konvexen Außenfläche. Dieser Zusammenhang von Hohlzylindergeometrie und Spannungsverteilung impliziert, dass möglicherweise die bei einer bestimmten Sulfatkonzentration größtmöglichen Expansionsspannungen nicht durch den hier verwendeten Versuchsaufbau abgebildet werden können, da die Probekörper bereits vor Erreichen des Spannungsmaximums aufgrund des Gradienten von Innendruck und Außendruck (jeweils bezogen auf die Expansionsspannungen in einer bestimmten Probentiefe, d.h. der Expansionsfront) durch Überschreiten der Zugfestigkeit des Probenkerns zerstört werden würden (Abb. 106). Dies könnte eine mögliche Erklärung dafür sein, dass die maximale Expansionsspannung im Fall von Hohlzylindern aus OPC H und OPC M für Sulfatkonzentrationen von $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ und $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ innerhalb der Verfahrensungenauigkeit gleich hoch war (Abb. 59 und Abb. 57). Bei Hohlzylindern mit Dehnungsbehinderung muss außerdem aufgrund der Einschnürungen im Bereich der Einspannungen davon ausgegangen werden, dass die über die Dehnung des Kraftmessstabs bestimmte Expansionsspannung geringer als die maximale Expansionsspannung im Gefüge ist, da das Gefüge durch die Einschnürung der Dehnungsbehinderung plastisch ausweicht (vgl. Abb. 106 und Abb. 107). Die Entstehung dieser Spannungsspitzen ist höchstwahrscheinlich auf die Wechselwirkung der starren Einspannung mit dem dehnenden inneren Hohlzylinder zurückzuführen und würde sich daher wahrscheinlich nur durch eine Dehnungsbehinderung senkrecht zur Einspannachse verhindern lassen. Eine FE-Modellierung der Spannungsverteilung für eine Expansionsfronttiefe von 0,4 mm zeigte, dass das Entstehen von Zugspannungen im Probenkern aufgrund der ungleichen Expansionsspannungen unterhalb von Außen- und Innenfläche im Vergleich zu einer Expansionsfronttiefe von 0,8 mm erheblich vermindert sein müsste (Abb. 105). Dies weist darauf hin, dass das Überschreiten der Zugfestigkeit des Probenkerns und damit das Bruchversagen der Hohlzylinder erheblich durch die Expansionsfronttiefe beeinflusst sein könnte. Dies könnte die Beobachtung erklären, dass in Hohlzylindern nach Lagerung in Natriumsulfatlösungen mit unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen zum Zeitpunkt des Bruchversagens die Erhöhung des Schwefelgehalts im Feststoff (und damit mutmaßlich die sekundäre Ettringitbildung) bis in die etwa gleiche Probentiefe vorangeschritten war (0,8 mm, Abb. 56). Es würde außerdem die Annahme bestätigen, dass im Probenquerschnitt das Flächenverhältnis des ungeschädigten Probenkerns zum geschädigten Probenbereich einen kritischen Wert unterschreiten muss, damit ein makroskopisches Probenversagen eintreten kann [El-Hachem u. a. 2012; Yu u. a. 2013].

Der Vergleich der Spannungsverteilung in ungeschädigten Probenkernen von Hohlzylindern mit unterschiedlichem Längen-/Durchmesser Verhältnis ergab, dass für eine Expansionsfronttiefe von 0,8 mm keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Zugspannung im

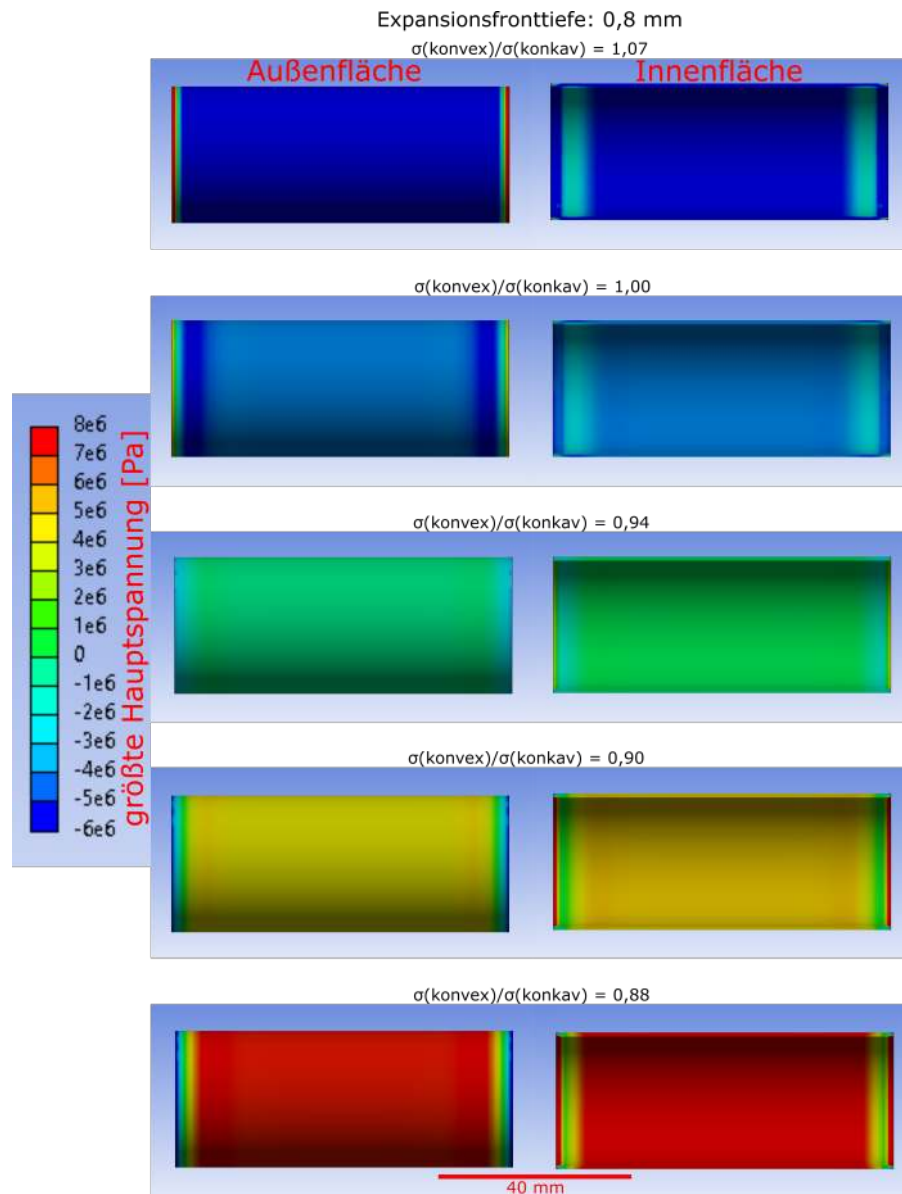


Abbildung 104 Modellerte Spannungsverteilung (Außenfläche und Innenfläche) eines Zementsteinhohlzylinders (mit Dehnungsbehinderung, OPC M) bei einer Expansionsfronttiefe von stets 0,8 mm. Wenn der Expansionsdruck unterhalb der konkaven Innenfläche größer wird als unterhalb der konvexen Außenfläche, werden im ungeschädigten Probenkern Zugspannungen erreicht, welche die Zugfestigkeit des Gefüges übersteigen können. Expansionsfronttiefe: Tiefe unterhalb der Oberfläche des Hohlzylinders, in welcher ein Kristallisationsdruck von 8 MPa wirkt.

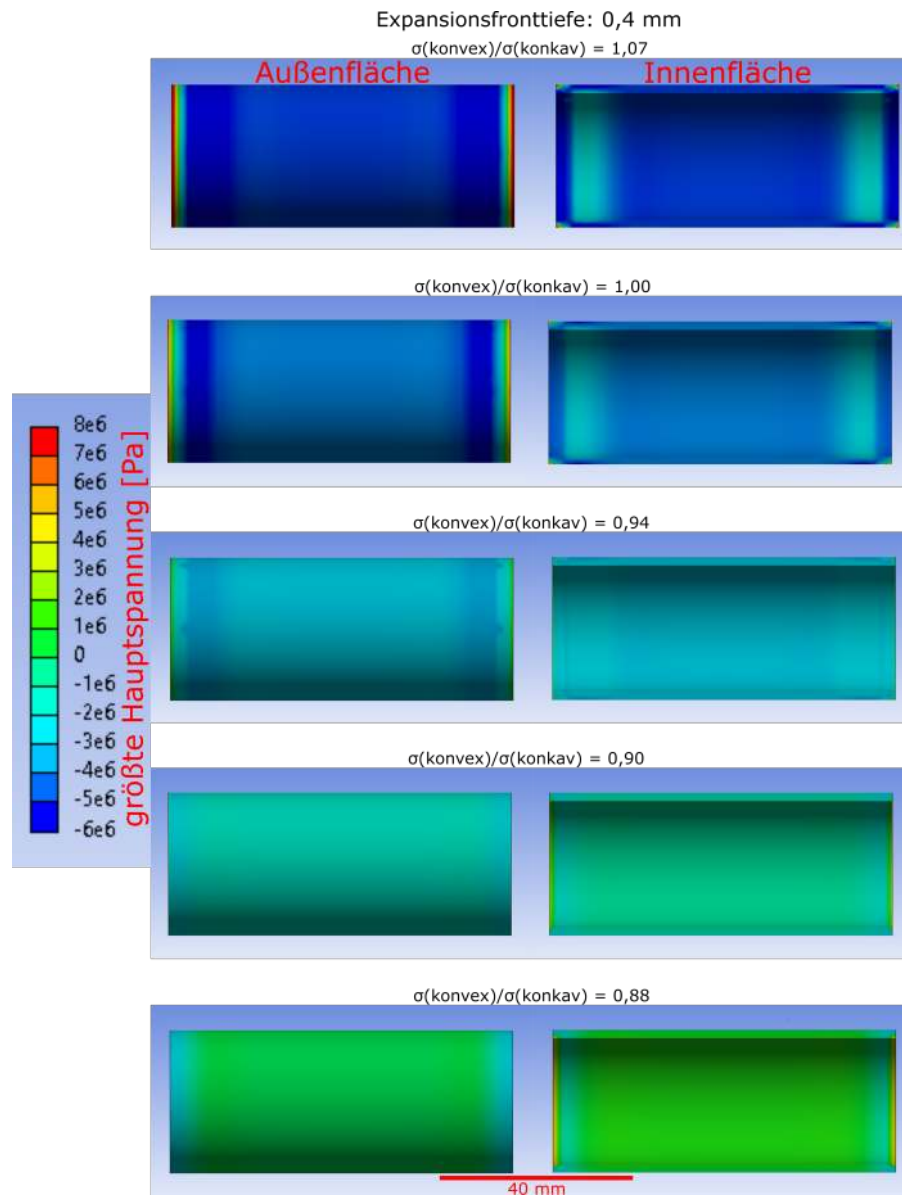


Abbildung 105 Modellerte Spannungsverteilung (Außenfläche und Innenfläche) eines Zementsteinhohlzylinders (mit Dehnungsbehinderung, OPC M) bei einer Expansionsfronttiefe von stets 0,4 mm. Wenn der Expansionsdruck unterhalb der konkaven Innenfläche größer wird als unterhalb der konvexen Außenfläche, werden im ungeschädigten Probenkern Zugspannungen erreicht, welche die Zugfestigkeit des Gefüges noch nicht überschreiten. Expansionsfronttiefe: Tiefe unterhalb der Oberfläche des Hohlzylinders, in welcher ein Kristallisationsdruck von 8 MPa wirkt.

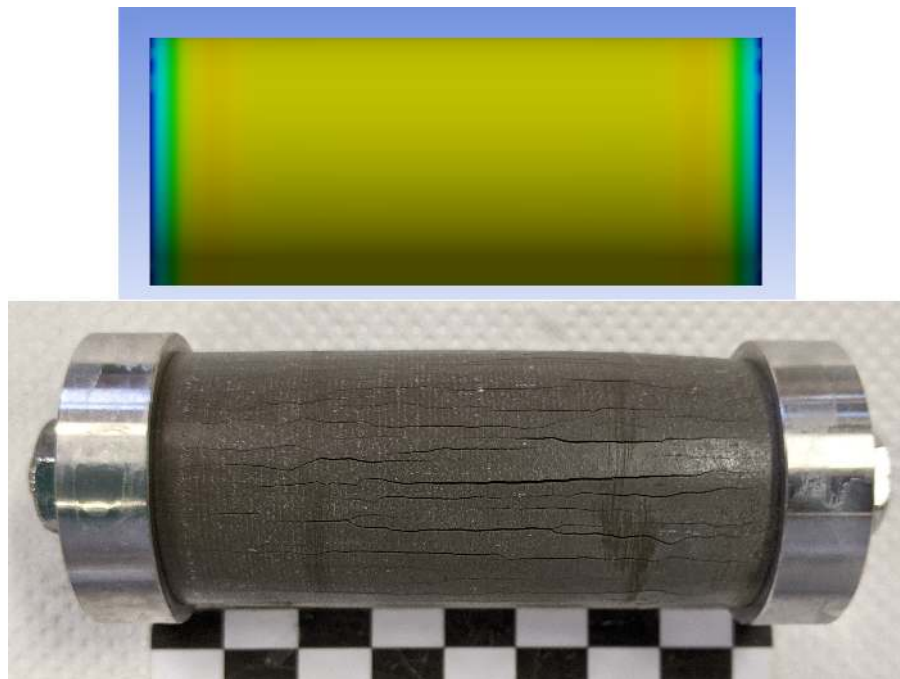


Abbildung 106 Modellierter Spannungsverteilung (Außenfläche) eines Zementsteinhohlzylinders mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung und Bruchversagen eines Hohlzylinders mit Kraftmessstab durch Bildung von Längsrissen nach Lagerung in Natriumsulfatlösung (PC L, Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$, $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, Lagerungsdauer 81 d).

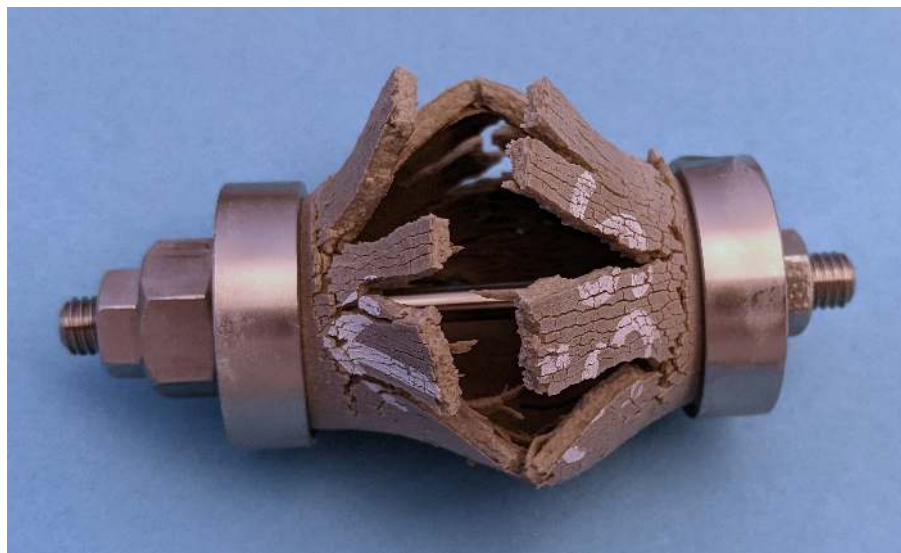


Abbildung 107 Beispiel für ein markantes Schadensbild durch Bruchversagen eines Hohlzylinders mit Kraftmessstab durch Bildung von Längsrissen nach Lagerung in Natriumsulfatlösung. Die maximal messbare Expansionsspannung dieses Probekörpers vor seinem Versagen war $8,4 \text{ MPa}$ (OPC H, Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$, $30 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, Lagerungsdauer 31 d).

Zementstein erkennbar sind (Abb. 108 und Abb. 109). Das Auftreten von Zugspannungen, welche die Zugfestigkeit des Probenkerns überschreiten können, war in diesem Fall maßgeblich vom Expansionsdruckverhältnis von Außen- und Innenfläche abhängig. Dieses Modellierungsergebnis korreliert mit den experimentellen Beobachtungen, nach denen keine Abhängigkeit der maximalen beobachtbaren Expansionsspannung vom Längen-/Durchmesser Verhältnis der Hohlzylinder festgestellt werden konnte (Abb. 100 bis 103). Wird hingegen im FE-Modell der äußere Radius des Hohlzylinders bei sonst gleicher Länge und Wandstärke verringert, führt ein höherer Expansionsdruck unterhalb der konkaven Innenfläche zu einer geringeren Zugspannung im Kern des Hohlzylinders (Abb. 110 und Abb. 111). Dies könnte möglicherweise dadurch erklärt werden, dass das Flächenverhältnis von äußerer, konvexer Mantelfläche zur inneren, konkaven Mantelfläche des Hohlzylinders bei einem kleineren Außendurchmesser bei gleicher Wandstärke zunimmt und so der Einfluss des höheren Expansionsdrucks unterhalb der konkaven Innenfläche abnimmt. Ein solcher Zusammenhang würde bedeuten, dass mit einem sonst gleichartigen Versuchsaufbau möglicherweise höhere maximale Expansionsspannungen messbar sein könnten, wenn Hohlzylinder mit kleineren Außendurchmessern verwendet werden würden. Ob solche Hohlzylinder mit ausreichender Ausbeute herstellbar wären, müsste jedoch zunächst experimentell untersucht werden.

Das FE-Modell wurde des Weiteren verwendet, um den Einfluss der Gefügesteifigkeit auf die Messbarkeit von Expansionsspannungen abzuschätzen. Zementstein aus den Bindemitteln 36_GGBS und 65_GGBS wies in einem Probenalter 100 d geringere dynamische E-Moduln auf als Zementstein aus Portlandzement (Tab. 8). Der Vergleich der Zugspannungsverteilungen bei einer Expansionsfronttiefe von 0,8 mm zeigte jedoch keine Hinweise dafür, dass die beobachteten Unterschiede der Gefügesteifigkeit zu signifikanten Unterschieden in der Spannungsverteilung der Kerne von Hohlzylindern führte (Abb. 112 und Abb. 113). Dies könnte darauf hinweisen, dass die beobachteten Unterschiede der Gefügesteifigkeit nicht groß genug sind, um die Spannungsverteilung im Probenkern signifikant zu beeinflussen. Das Ergebnis weist darauf hin, dass die für Proben aus 36_GGBS und 65_GGBS gemessenen niedrigeren maximalen Expansionsspannungen (Abb. 85 und Abb. 87) vor allem auf die geringe Verfügbarkeit von Ca^{2+} in der Porenlösung sowie das geringe Porenvolumen in einem Porendurchmesserbereich von 10 nm – 50 nm zurückzuführen sein könnte und nicht maßgeblich auf eine unterschiedliche Gefügesteifigkeit. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass ein langsamerer Aufbau von Expansionsspannung dazu führen könnte, dass das Zementsteingefüge durch plastische Verformung (Kriechen) der Dehnungsbehinderung ausweicht und dadurch die messbare Expansionsspannung verringert wird. Das vorliegende FE-Modell bildet derartige dynamische Effekte nicht ab und kann derartige Einflüsse daher nicht berücksichtigen. Die FE-Modellierung der Spannungsverteilung im Probenkern mit verminderter maximaler Expansionsspannung (maximal 3 MPa, z.B. bei Hohlzylindern aus 36_GGBS nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, vgl. Abb. 85) ergab jedoch, dass auch bei einer maximalen Expansionsspannung von 3 MPa die Zugfestigkeit des Probenkerns überschritten werden kann, wenn der Expansionsdruck

unterhalb der konkaven Innenfläche den Expansionsdruck unterhalb der konvexen Außenfläche um etwa 20 % übersteigt (Abb. 114). Dies ist ein Indiz dafür, dass der Mechanismus des Bruchversagens durch einen erhöhten Expansionsdruck unterhalb der Innenfläche des Hohlzylinders auch schon bei niedrigeren maximalen Expansionsspannungen und -drücken auftreten könnte.

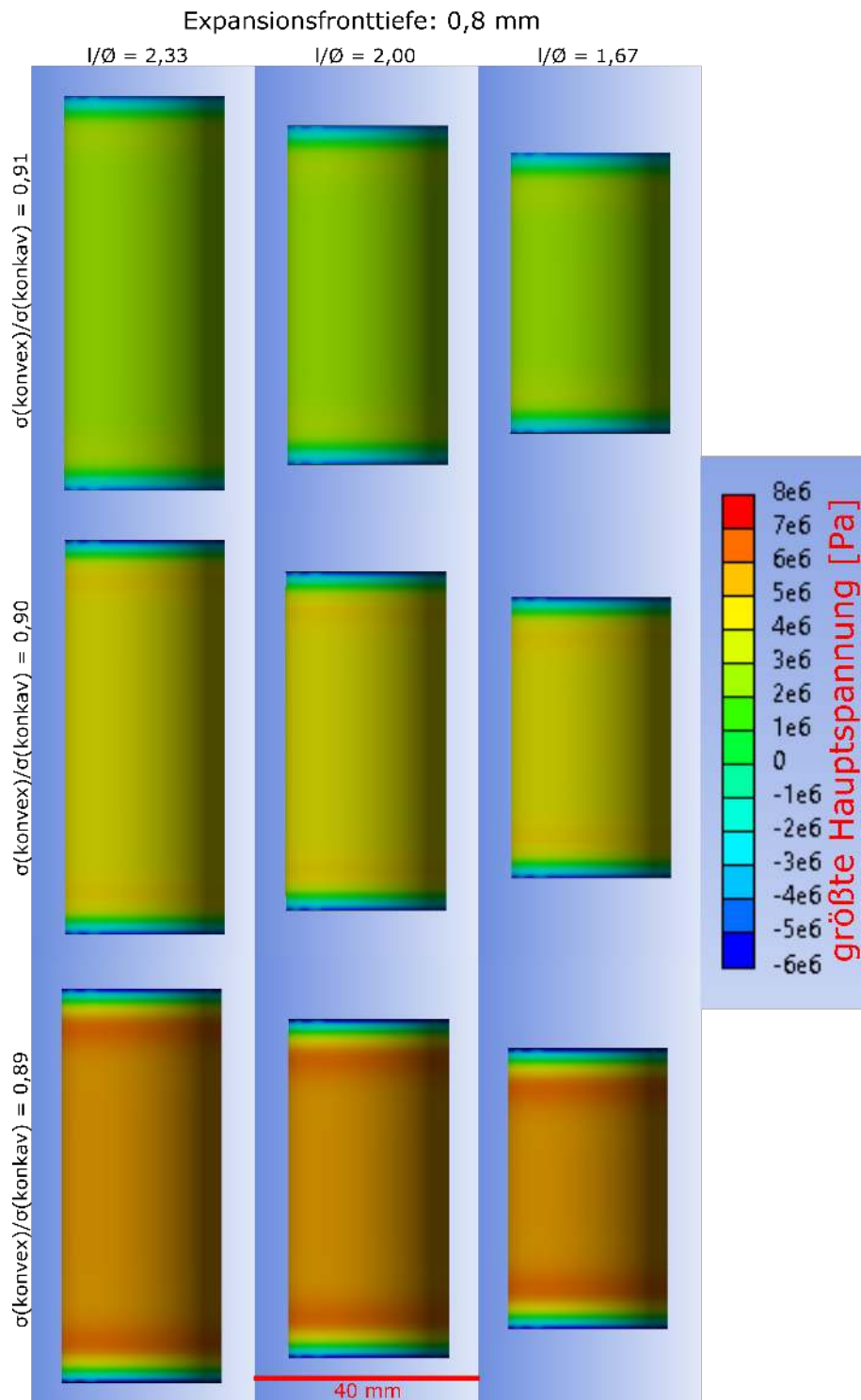


Abbildung 108 Modellerte Spannungsverteilung (Außenfläche) von Zementsteinhohlzylindern (mit Dehnungsbehinderung, OPC M) mit unterschiedlichen Längen-/Durchmesserverhältnissen bei einer Expansionsfronttiefe von 0,8 mm. Das Längen-/Durchmesserverhältnis hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Zugspannungsverteilung im Probenkern. Expansionsfronttiefe: Tiefe unterhalb der Oberfläche des Hohlzylinders, in welcher ein Kristallisationsdruck von 8 MPa wirkt.

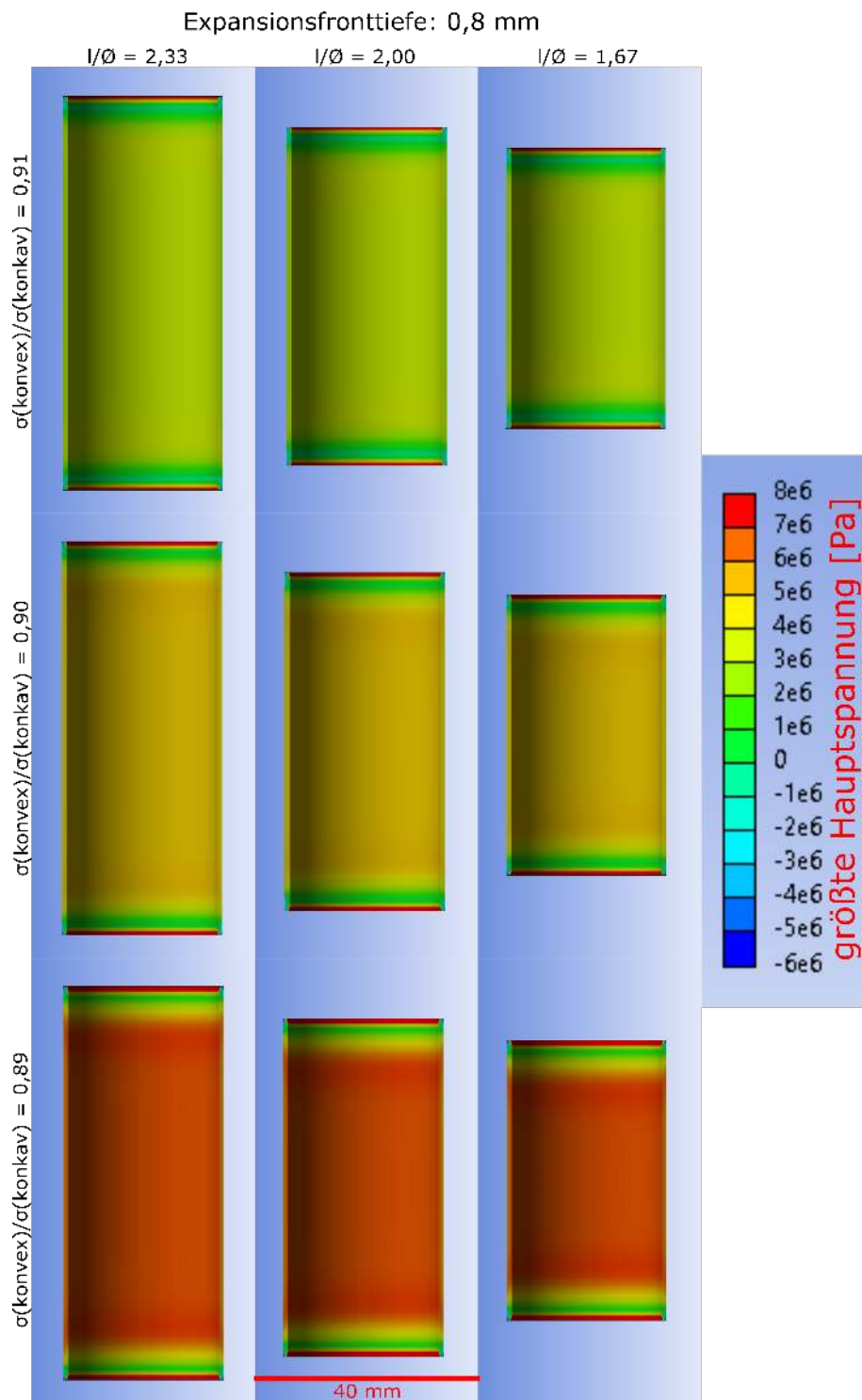


Abbildung 109 Modellerte Spannungsverteilung (Innenfläche) von Zementsteinhohlzylindern (mit Dehnungsbehinderung, OPC M) mit unterschiedlichen Längen-/Durchmesserverhältnissen bei einer Expansionsfronttiefe von 0,8 mm. Das Längen-/Durchmesserverhältnis hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Zugspannungsverteilung im Probenkern. Expansionsfronttiefe: Tiefe unterhalb der Oberfläche des Hohlzylinders, in welcher ein Kristallisationsdruck von 8 MPa wirkt.

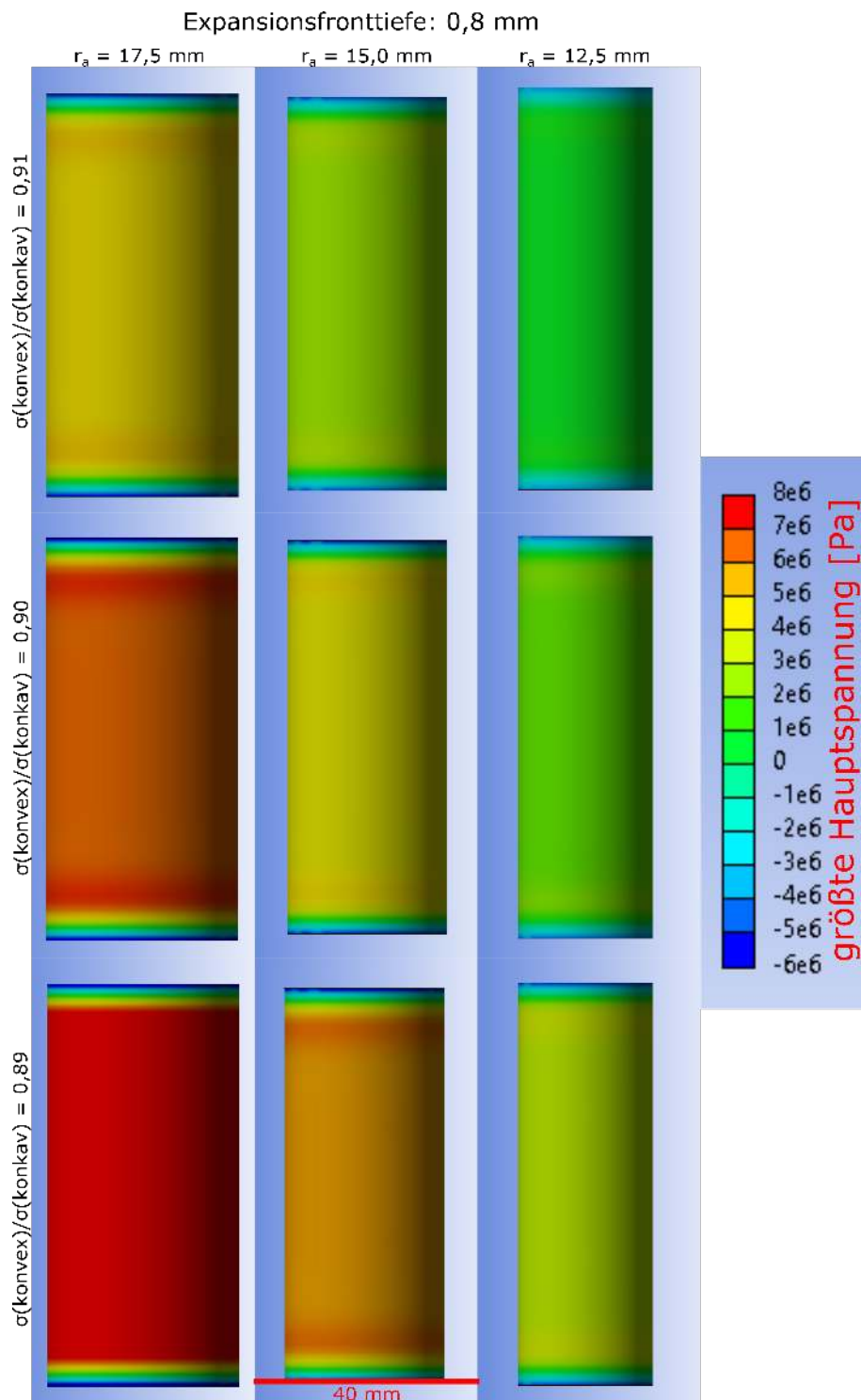


Abbildung 110 Modellerte Spannungsverteilung (Außenfläche) von Zementsteinhohlzylindern (mit Dehnungsbehinderung, OPC M) mit unterschiedlichen Außenradien (gleiche Wandstärke von 2,5 mm) bei einer Expansionsfronttiefe von 0,8 mm. Bei einem kleineren Durchmesser führt der Gradient der Expansionsspannungen unterhalb der äußeren und inneren Oberflächen zu einer geringeren Zugspannung im ungeschädigten Probenkern. Expansionsfronttiefe: Tiefe unterhalb der Oberfläche des Hohlzylinders, in welcher ein Kristallisationsdruck von 8 MPa wirkt.

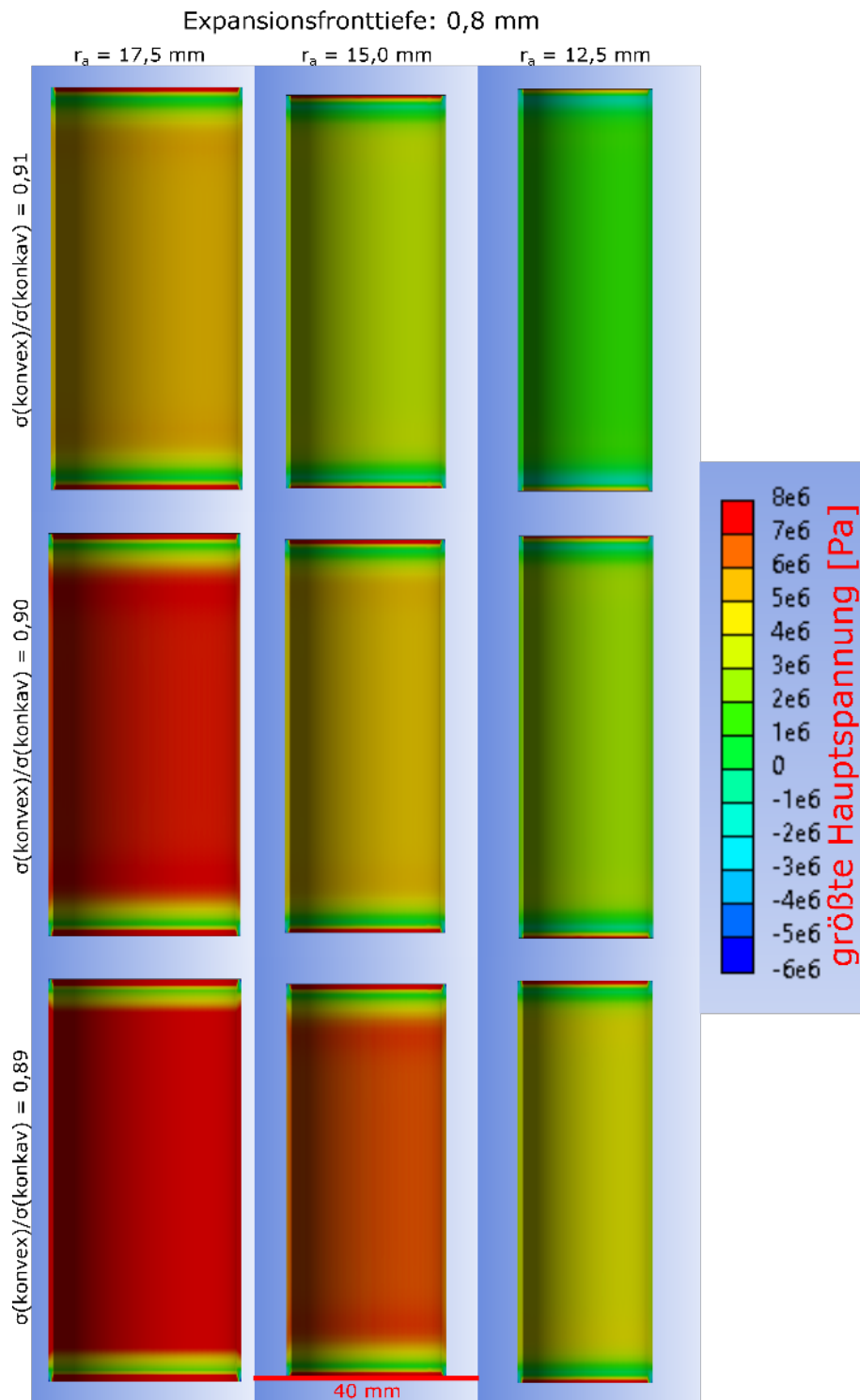


Abbildung 111 Modellerte Spannungsverteilung (Innenfläche) von Zementsteinhohlzylindern (mit Dehnungsbehinderung, OPC M) mit unterschiedlichen Außenradien (gleiche Wandstärke von 2,5 mm) bei einer Expansionsfronttiefe von 0,8 mm. Bei einem kleineren Durchmesser führt der Gradient der Expansionsspannungen unterhalb der äußeren und inneren Oberflächen zu einer geringeren Zugspannung im ungeschädigten Probenkern. Expansionsfronttiefe: Tiefe unterhalb der Oberfläche des Hohlzylinders, in welcher ein Kristallisationsdruck von 8 MPa wirkt.

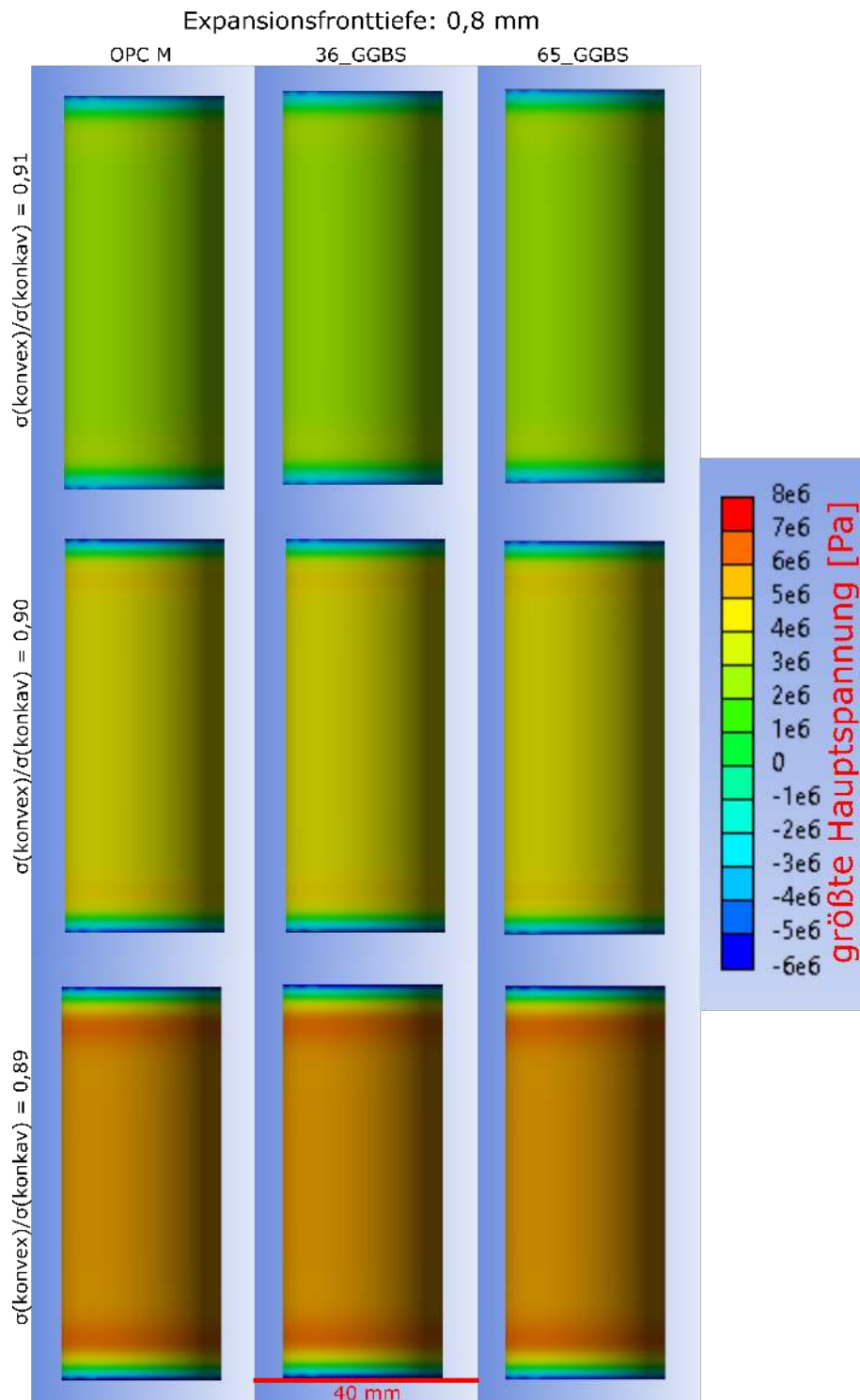


Abbildung 112 Modellerte Spannungsverteilung (Außenfläche) von Zementsteinhohlzylindern (mit Dehnungsbehinderung) aus OPC M oder Hochofenzement (36_GGBS und 65_GGBS) bei einer Expansionsfronttiefe von 0,8 mm. Die geringere Steifigkeit der Probenkerne aus Hochofenzement hat keinen signifikanten Einfluss auf die Spannungsverteilung im Probenkern, wobei der Einfluss einer möglichen plastischen Verformung nicht abgebildet wird. Expansionsfronttiefe: Tiefe unterhalb der Oberfläche des Hohlzylinders, in welcher ein Kristallisationsdruck von 8 MPa wirkt.

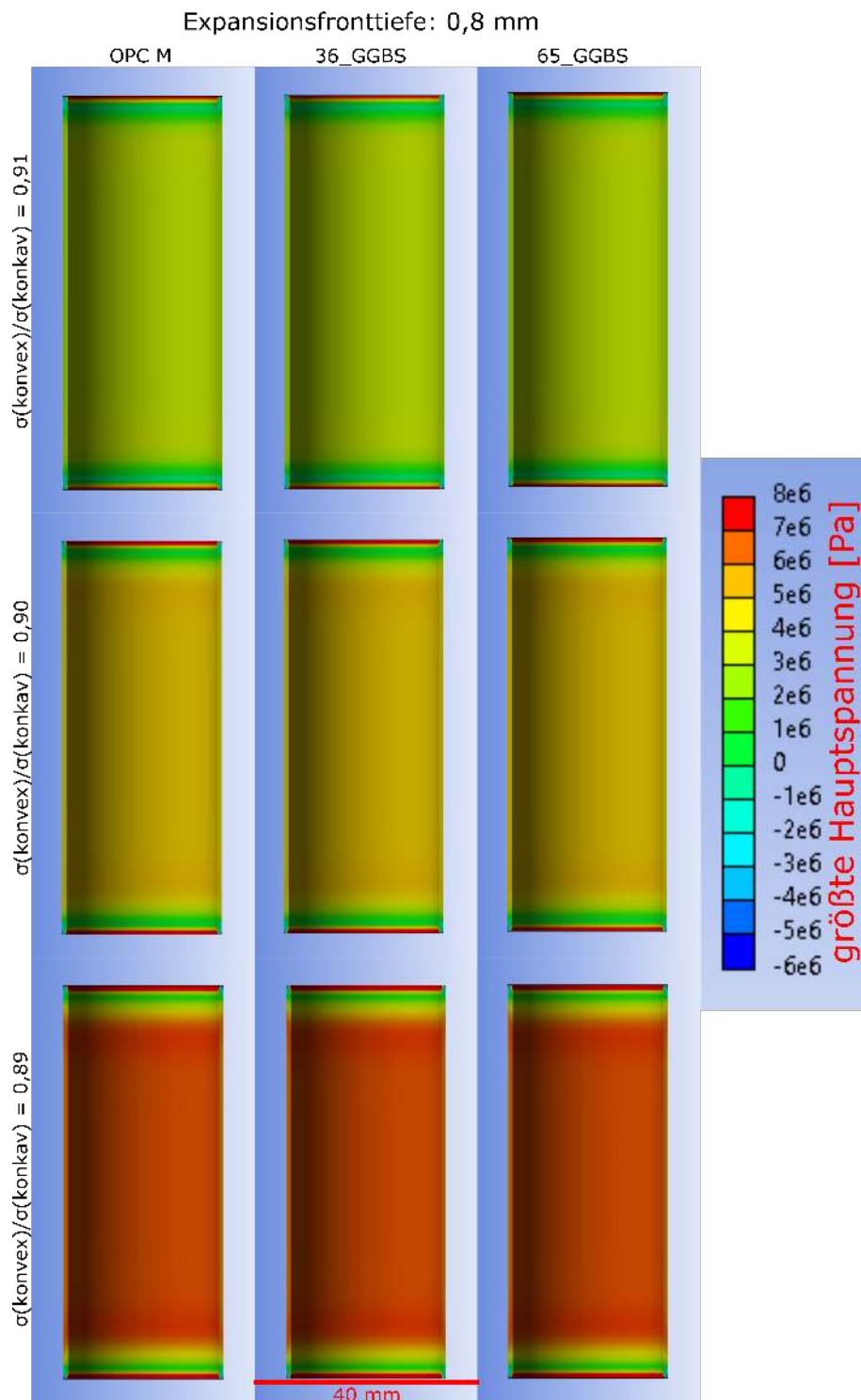


Abbildung 113 Modellerte Spannungsverteilung (Innenfläche) von Zementsteinhohlzylindern (mit Dehnungsbehinderung) aus OPC M oder Hochofenzement (36_GGBS und 65_GGBS) bei einer Expansionsfronttiefe von 0,8 mm. Die geringere Steifigkeit der Probenkerne aus Hochofenzement hat keinen signifikanten Einfluss auf die Spannungsverteilung im Probenkern, wobei der Einfluss einer möglichen plastischen Verformung nicht abgebildet wird. Expansionsfronttiefe: Tiefe unterhalb der Oberfläche des Hohlzylinders, in welcher ein Kristallisationsdruck von 8 MPa wirkt.

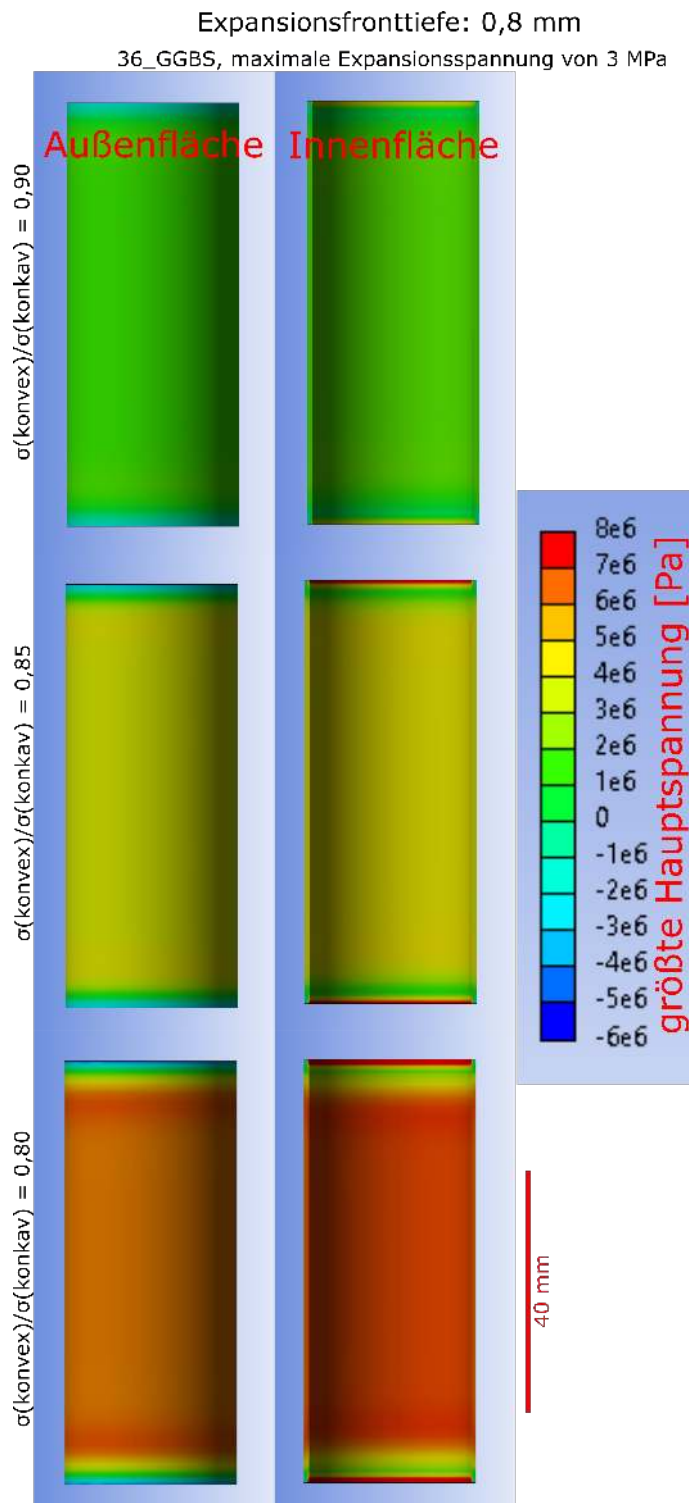


Abbildung 114 Modellerte Spannungsverteilung (Innenfläche) von Zementsteinhohlzylindern (mit Dehnungsbehinderung) aus OPC M oder Hochofenzement (36_GGBS) bei einer Expansionsfronttiefe von 0,8 mm mit einer maximalen Expansionsspannung von 3 MPa. Auch bei einer Maximalspannung von 3 MPa kann ein erhöhter Expansionsdruck unterhalb der konkaven Innenfläche zum Überschreiten der Zugfestigkeit des Probenkerns des Hohlzylinders führen. Expansionsfronttiefe: Tiefe unterhalb der Oberfläche des Hohlzylinders, in welcher ein Kristallisationsdruck von 3 MPa wirkt.

6. Zusammenfassung

6.1. Schädigungsmechanismus in Flachprismen

Die Bestätigung des Vorhandenseins einer kritischen Expansionsfronttiefe, in welcher die Bildung von sekundärem Ettringit zur Überschreitung der Zugfestigkeit des ungeschädigten Probenkerns führen kann, bedeutet, dass im Labor beobachtete Dehnungen und Expansionsspannungen zwingend immer auch eine Funktion der Probekörpergeometrie sind. Auf mikroskopischer Ebene wurde mittels orts aufgelöster Analytik die Zonierung des Probekörpers durch eine der Gipsbildung vorauslaufende Ettringitbildungsfront bestätigt [El-Hachem u. a. 2012; Stroh u. a. 2015]. Für Flachprismen aus Zementstein und Feinmörtel als Probekörper für Sulfatlagerungsversuche konnte beobachtet werden, dass die beginnende Bildung von Makrorissen zunächst mit einem sprunghaften Anstieg der empirischen Standardabweichung der Dehnungsrate einhergeht und dieses Kriterium den Beginn der zweiten Dehnungsphase mit höheren Dehnungsraten in vielen beobachteten Fällen deutlicher anzeigt als die Betrachtung der freien Dehnung oder der Dehnungsrate selbst. Beim SR-Portlandzement wird im Vergleich zu herkömmlichem Portlandzement eine erhebliche stetige freie Dehnung beobachtet, welche bei Proben ohne Dehnungsbehinderung mit einer beträchtlichen Gipsbildung einhergeht. Es ist allerdings auch beim SR 0-Portlandzement eine geringfügige simultane Ettringitbildung feststellbar. Dabei tritt im Gegensatz zu herkömmlichem Portlandzement keine Bildung von makroskopischen Rissen auf. Ebenso wird - trotz hoher Dehnungsraten - keine Zunahme der empirischen Standardabweichung der Dehnungsrate beobachtet. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, dass die Gipsbildung in Feinmörteln und Normmörteln vorrangig an Gesteinskorn Grenzen stattfindet. REM/EDX-Untersuchungen im Bereich der expansiv wirkenden Ettringitbildungsfront zeigen, dass die Gipsbildung in der ITZ beginnt, insbesondere wenn Portlandit in der Umgebung der ITZ angereichert ist, da Ca^{2+} aus Portlandit für die Bildung von Gips mobilisiert werden kann. Vorrangig entstehen dadurch an den Gesteinskorn Grenzen Gipsanreicherungen parallel zur Angriffsfront des Sulfateintrags. Ettringit bildet sich im Gegensatz dazu vorrangig in der Bindemittelmatrix - mit den bekannten gefügeschädigenden Effekten, welche zur Dehnung der Bindemittelmatrix führen. Daher wird auch bei SR-Portlandzementsteinhohlzylindern eine Expansionsspannung bis zu 9 MPa gemessen. Durch das Verschließen der Risse in der Bindemittelmatrix zwischen Gesteinskörnern durch eine in hochkonzentrierten Sulfatlösungen begünstigte Gipsbildung werden aber keine neuen Transportwege für die Sulfatlösung von außen geschaffen. Risse werden durch Gips verfüllt, was zu einem makroskopischen Netzwerk aus Gipsverfüllungen führt, weshalb die Probe nicht makroskopisch mechanisch versagt und auch kein zusätzliches Einströmen von Sulfatlösung möglich ist. In der Folge weisen die SR-Portlandzementsteinflachprismen innerhalb einer Probenserie auch bei sehr hohen freien Dehnungen keine makroskopischen Risse auf, weshalb die empirische Standardabweichung der freien Dehnung unter einem empirisch

bestimmten Grenzwert von $1 \mu\text{m d}^{-1}$ bleibt. Dies ist ein fundamentaler Gegensatz zu Zementstein aus herkömmlichem Portlandzement, da in diesem die Ettringitbildung zur Ausbildung makroskopischer, nicht verfüllter Risse führt, wodurch neue Transportwege für die angreifende Sulfatlösung entstehen. Die Flachprismen einer Probenserie sind durch die Größe dieser Risse untereinander nicht mehr gleichartig aufgebaut, da die infolge der Rissbildung neu entstandenen Transportwege für die Lagerungslösung sich von Prisma zu Prisma unterscheiden können. Daher steigt die empirische Standardabweichung der Dehnungsrate ab dem Zeitpunkt der makroskopischen Rissentstehung schlagartig an.

Die Finite-Elemente-Modellierung des Einflusses der Expansionsfront auf die verwendeten Probengeometrien zeigte, dass im Fall von Flachprismen die eingesetzten Messzapfen aus Edelstahl aufgrund ihrer im Vergleich zum Zementstein verschiedenen Festigkeitseigenschaften zur Bildung von Spannungsspitzen an den kegelstumpfförmigen Enden der Messzapfen führen, welche die Zugfestigkeit des umliegenden Gefüges überschreiten und zur Bildung von makroskopischen Rissen führen können. Ursächlich dafür ist die geringe Materialstärke der Zementstein- und Mörtelüberdeckung von nur 2 mm im Bereich der Enden der Messzapfen.

6.2. Mechanismen der Gipsbildung beim externen Sulfatangriff auf Portlandzementstein

Die Bildung von sekundärem Ettringit während des externen Sulfatangriffs kann aufgrund der höheren Übersättigung der Porenlösung gegenüber Ettringit höhere Kristallisationsdrücke erzeugen als die Bildung von sekundärem Gips, weshalb der von Ettringit verursachte Kristallisationsdruck als wichtigste Schädigungsursache bei dieser Schadensreaktion gilt [Müllauer u. a. 2013]. Bei Zementstein aus Portlandzement mit niedrigem C₃A-Gehalt (SR-Portlandzement) kann aufgrund der kinetischen Hemmung der Ettringitbildung jedoch die Bildung von sekundärem Gips das Dehnungsverhalten der Bindemittelmatrix beeinflussen, weshalb die Bildungsmechanismen von Gips während des externen Sulfatangriffs in dieser Arbeit näher untersucht wurden. Gegenüber der gleichzeitig stattfindenden sekundären Ettringitbildung gewinnt die Gipsbildung während der ersten Monate des externen Sulfatangriffs einen größeren Einfluss (Abb. 115), je geringer der C₃A-Gehalt des Bindemittels ist, da die Konzentration an gelöstem [Al(OH)₄]⁻ geringer wird. Basierend auf den Ergebnissen von Lagerungsversuchen mit Hohlzylindern in Natriumsulfatlösungen sowie der Analysen mittels LA-ICP-MS, XRD, REM/EDX und vergleichender thermodynamischer Modellierung des Gleichgewichtszustands können drei Gipsbildungsmechanismen vorgeschlagen werden, die bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen in Portlandzementstein auftreten können, falls die gleichzeitige Bildung von sekundärem Ettringit ausreichend stark gehemmt ist:

- Mechanismus I (thermodynamisch stabil, Bedingung: $\beta(\text{SO}_4^{2-}) > 1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$): die Bildung von sekundärem Gips in Mesoporen der Zementsteinmatrix, welche zu Kristallisationsdrücken führen kann, die die Zugfestigkeit der Bindemittelmatrix überschreiten und damit zu einer Dehnung führen können (etwa 3 MPa bei $3 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$).
- Mechanismus II (thermodynamisch stabil, Bedingung: $\beta(\text{SO}_4^{2-}) > 1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$): die Bildung von sekundärem Gips in makroskopischen Hohlräumen (entlang der ITZ oder in Rissen), die durch die Dehnung der Bindemittelmatrix entstanden sind.
- Mechanismus III (metastabil, Bedingung: $\beta(\text{SO}_4^{2-}) \leq 1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$): Verdrängungs-Pseudomorphose von sekundärem Gips nach Portlandit

Auf Grundlage der Kristallisationsdrucktheorie kann nur Gipsbildungsmechanismus I zur Dehnung von Proben beitragen. Bei ausreichendem [Al(OH)₄]⁻-Angebot würde die Bildung von sekundärem Ettringit aufgrund des höheren Sättigungsindex aber wahrscheinlich größere Kristallisationsdrücke erzeugen und damit mehr zur Schädigung des Gefüges beitragen. Gipsbildungsmechanismus III wurde nur in einem engen, nach innen und außen scharf begrenzten Probentiefenbereich beobachtet, weshalb seine Relevanz für größere, praxisnahe Bauteilgeometrien begrenzt sein dürfte. Da der über Mechanismus III gebildete sekundäre Gips wahrscheinlich metastabil ist, kann diese Art von Gipsbildung möglicherweise nicht mehr in Probekörpern nach längerer Sulfatexposition beobachtet

werden. Möglicherweise kann Gipsbildungsmechanismus III generell nicht in Zementstein aus C₃A-haltigem Portlandzement auftreten, wenn die Konzentration von Ca²⁺ in der Porenlösung in unmittelbarer Nähe von Portlandit durch die Bildung von sekundärem Ettringit ausreichend gesenkt wird. Da die unterschiedlichen Gipsbildungsmechanismen wahrscheinlich jeweils unterschiedlich zur Dehnung von Probekörpern beitragen können, dürfte wahrscheinlich keine direkte Korrelation zwischen der Menge des gebildeten Gips und Schädigungsgrad der Probekörper bestehen, wie es auch für die Bildung von sekundärem Ettringit beschrieben wurde [Ikumi u. a. 2019].

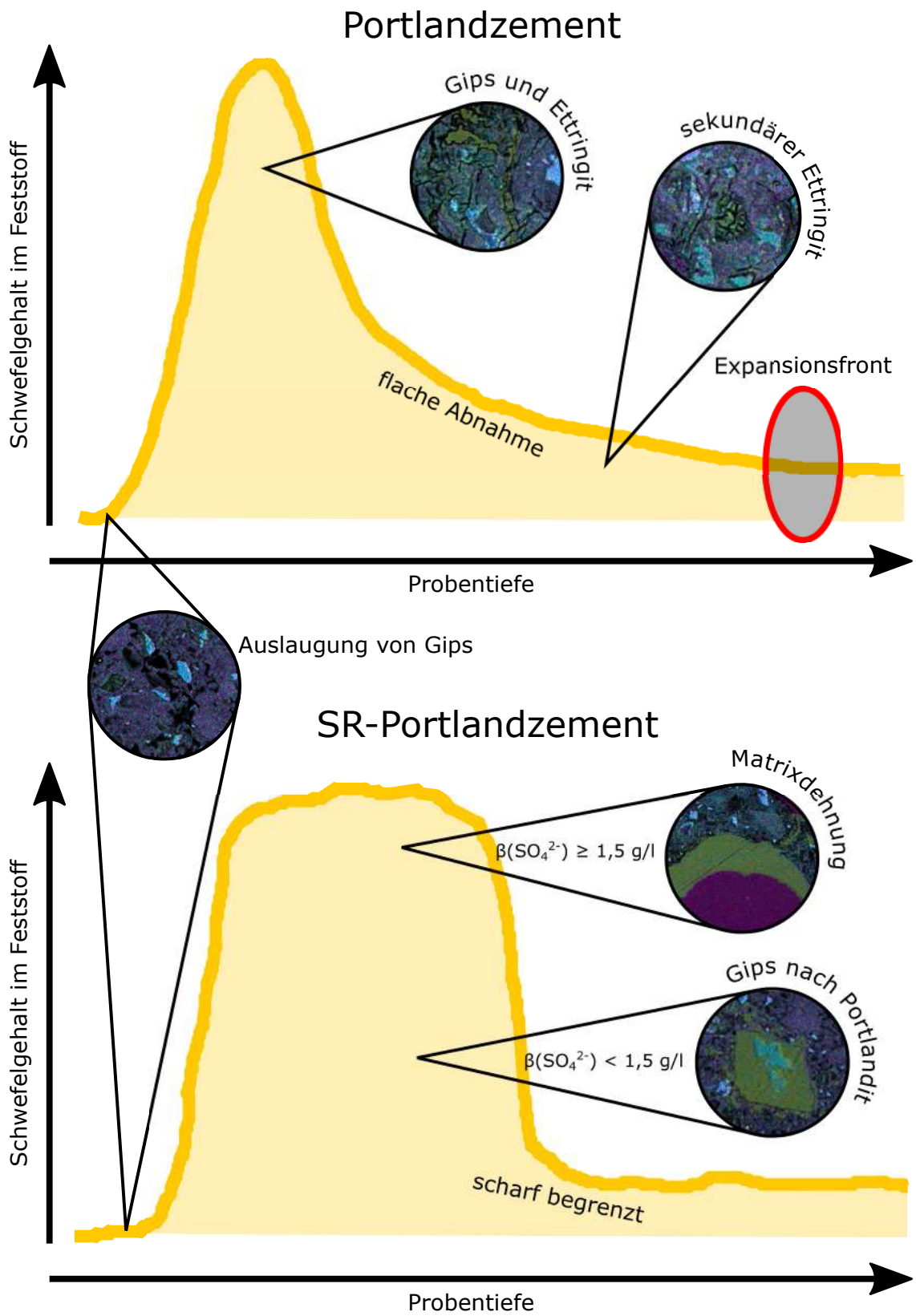


Abbildung 115 Schematische Darstellung wesentlicher Unterschiede im Mikrogefüge und im Feststoff-Schwefelgehalt für Zementstein auf Basis von Portlandzement und SR-Portlandzement nach Lagerung in Natriumsulfatlösung.

6.3. Messung von Expansionsspannungen mittels Hohlzylinderverfahren

Die mikroskopische Dünnschliffanalyse, die Bestimmung von Feststoff-Schwefelprofilen mittels LA-ICP-MS sowie die Finite-Elemente-Modellierung von Hohlzylindern unter Einfluss einer Expansionsfront weisen darauf hin, dass signifikante Expansionsspannungen in Hohlzylindern vor allem dann gemessen werden können, wenn Ettringit in einer bestimmten Probentiefe gebildet wird. Die vorliegende Arbeit bestätigt damit Schlussfolgerungen, nach denen zur Ausbildung einer schädigenden Expansionsspannung ein bestimmter Durchmesser des ungeschädigten Probenquerschnitts unterschritten werden muss, da dieser ungeschädigte Probenquerschnitt der Expansion entgegenwirkt [El-Hachem u. a. 2012; Yu u. a. 2013]. Der Vergleich der orts aufgelösten Analytik mit den Messungen der freien Dehnung zeigt außerdem, dass das Erreichen der kritischen Expansionsfronttiefe mit dem Übergang von der ersten, langsameren Dehnungsphase zur zweiten, schnelleren Dehnungsphase korreliert. Da Ettringit, welcher in der kritischen Expansionsfronttiefe gebildet wird, wesentlich stärker zur freien Dehnung beiträgt als Ettringit, welcher direkt unterhalb der Probenoberfläche gebildet wird, kann erklärt werden, warum bisherige Arbeiten anderer Autoren keine Korrelation zwischen der Masse an gebildetem Ettringit und der freien Dehnung herstellen konnten [Kunther u. a. 2013b] - nicht die Menge von sekundärem Ettringit ist entscheidend, sondern in welcher Probentiefe und in welcher Porengröße er gebildet wird, da dies darüber entscheidet, ob die Zugfestigkeit des ungeschädigten Probenkerns überschritten wird, was zum Bruchversagen der Proben führt. Die Finite-Elemente-Modellierung bestätigte außerdem, dass die Zugfestigkeit des ungeschädigten Probenkerns von Hohlzylindern überschritten werden kann, wenn unterhalb der konkaven Innenfläche der Hohlzylinder höhere Expansionsspannungen wirken als unter der konvexen Außenfläche, was mit mikroskopischen Befunden korreliert, nach denen unterhalb der konkaven Innenfläche weniger Gips gebildet wird als unter den konvexen Außenflächen. Dieser Mechanismus wird für Expansionsspannungsgradienten bei niedrigerer Maximalspannung ebenfalls modelliert, was erklären könnte, warum einige Zementsteinhohlzylinder aus Hochofenzement trotz erheblich niedrigerer gemessener Expansionsspannungen makroskopische Risse aufwiesen. Die Modellierung bestätigte außerdem experimentelle Befunde, nach denen bei gleichbleibender Wandstärke und Durchmessern das Verhältnis von Hohlzylinderlänge zu -durchmesser die maximal messbare Expansionsspannung im untersuchten Längenbereich nicht signifikant beeinflusst. Ein geringerer Innen- und Außendurchmesser könnte bei gleicher Wandstärke der Hohlzylinder hingegen möglicherweise die Messung höherer Expansionsspannungen erlauben, da der Einfluss der konkaven Innenfläche reduziert würde. Eine experimentelle Bestätigung dieser Annahme steht jedoch aus.

7. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Aufklärung der Gipsbildungsmechanismen in Zementstein aus SR-Portlandzement bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen zeigte, dass sich die Schädigungsmechanismen bei diesen Bedingungen fundamental von denen in Zementstein aus C_3A -haltigem unterscheiden. Da bei Einwirken von hochkonzentrierten Sulfatlösungen die Dehnung der Bindemittelmatrix durch Gipsbildung dominiert, können Lagerungsversuche in hochkonzentrierten Sulfatlösungen die fundamentalen Unterschiede des Schädigungsmechanismus bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen nicht zuverlässig nachvollziehen (Abb. 116). Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen des externen Sulfatangriffs auf C_3A -freien Portlandzement weisen daher darauf hin, dass Laborversuche zur Beurteilung des Sulfatwiderstands von Bindemitteln oder Betonrezepturen nicht mit hochkonzentrierten Sulfatlösungen durchgeführt werden sollten, wenn der Einfluss einer sekundären Gipsbildung auf die Gefügeschädigung realistisch berücksichtigt werden soll. Da die Untersuchungsergebnisse von Proben aus Hochofenzement im Rahmen dieser Arbeit darauf hinweisen, dass bei diesen Bindemitteln bei praxisnahen Sulfatkonzentrationen im Gegensatz zu Zementstein aus SR-Portlandzement wahrscheinlich keinerlei dehnungsrelevante Gipsbildung auftreten kann, könnte die Verwendung von hochkonzentrierten Sulfatlösungen bei der Prüfung des Sulfatwiderstands von Hochofenzementen ebenfalls zu nicht repräsentativen Ergebnissen führen, da eine Gipsbildung zu einer freien Dehnung beitragen kann, welche bei einer praxisnahen Sulfateinwirkung nicht auftreten würde. Da die Kationenzusammensetzung der Lagerungslösung wahrscheinlich einen bedeutenden Einfluss auf den Stabilitätsbereich von Gips in Zementstein aus SR-Portlandzement ausübt, unterstützen die Ergebnisse dieser Arbeit außerdem die Bestrebungen, die Kationen der Sulfatlösungen für standardisierte Prüfverfahren an reale Kationenzusammensetzungen anzupassen und statt reiner Natriumsulfatlösungen auch Calcium und Magnesium als Kationen zu verwenden. Möglicherweise kann bei besonderer Exposition (Grubenwässer oder Abwässer aus Braunkohletagebauebenen) auch ein Performancetest mit der in diesen Spezialfällen auftretenden besonderen Kationenzusammensetzung erforderlich sein, um die dabei auftretenden Stabilitätsbereiche von Ettringit und Gips zuverlässig berücksichtigen zu können.

Der Befund, dass sekundärer Ettringit in tieferen Probenbereichen bei gleicher Menge eine bedeutend größere Schädigung ausüben kann als die gleiche Menge Ettringit, welche sich nahe der Probenoberfläche bildet, stützt die Aussage, dass die Erhöhung des physikalischen Sulfatwiderstands eines Bindemittels für den Gesamtsulfatwiderstand entscheidender sein kann als eine mögliche Optimierung des chemischen Sulfatwiderstands (z.B. [Bellmann u. a. 2006]). Die bestimmbar maximalen Werte der durch die Ettringitbildung verursachten Expansionsspannung werden mit dem aktuell verwendeten Hohlzylinderverfahren möglicherweise auf Expansionsspannungen von 8 MPa – 13 MPa begrenzt, da unterhalb der konkaven Innenfläche der Hohlzylinder höhere Expansionsspannungen als unterhalb der

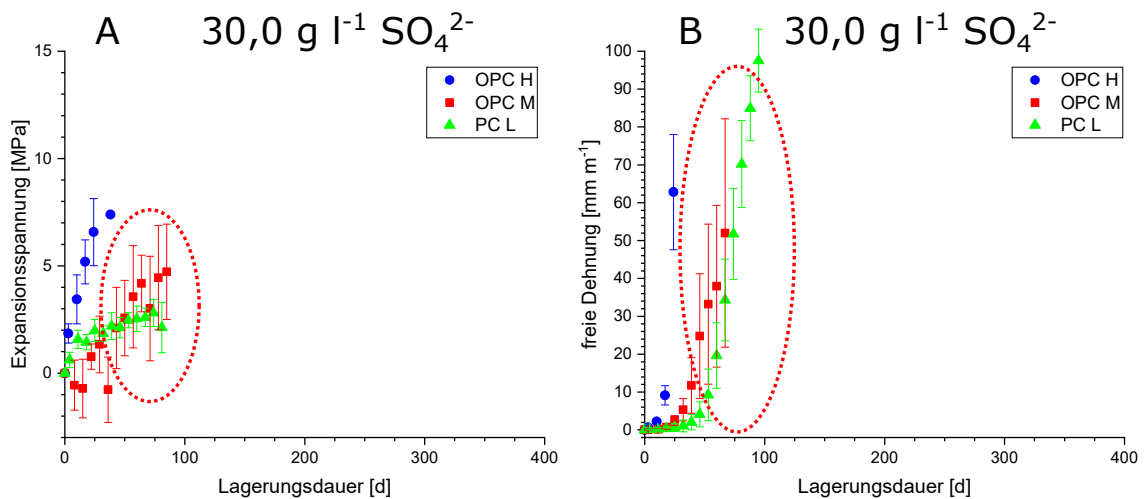


Abbildung 116 Expansionsspannung (A) und freie Dehnung (B) von Zementsteinhohlzylindern aus Portlandzement mit unterschiedlichen C_3A -Gehalt (OPC H: 12 M.-%, OPC M: 6,5 M.-%, PC L: 0 M.-%; Vorlagerung 28 d, $w/b = 0,5$) nach Lagerung in hochkonzentrierter Natriumsulfatlösung ($30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) bis zum Bruchversagen der Proben (alle Proben von OPC H und OPC M sowie Proben aus PC L mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung) bzw. bis zum Ende der Messbarkeit der Proben im verwendeten Messrahmen (PC L, ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung). Die fundamentalen Unterschiede in Dehnungsverhalten und Expansionsspannung bei Lagerung in Sulfatlösungen mit praxisnahen Konzentrationen sind bei Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ nur bedingt nachvollziehbar.

konvexen Außenfläche wahrscheinlich zum Bruchversagen des Hohlzylinders führen, bevor die für ein bestimmtes Bindemittel nach theoretischen Abschätzungen zu erwartende, höchste Expansionsspannung erreicht wird. Daher ist es momentan unklar, ob der Sulfatangriff auf Beton in einem massiveren Bauteil aufgrund der dort größeren effektiven Dehnungsbehinderung zu Expansionsspannungen führen könnte, welche höher als die in Hohlzylinderversuchen ermittelten Expansionsspannungen sein könnten. In zukünftigen Laborversuchen könnte diese Frage möglicherweise mit Hilfe einer angepassten Messzelle untersucht werden, welche über ein keramisches Gitter die Verformung des Hohlzylinders senkrecht zur Dehnungsbehinderung einschränkt, aber trotzdem noch einen ausreichenden Kontakt der Zylinderwände zur Lagerungslösung ermöglicht. Eine hierzu durchgeführte Marktrecherche ergab, dass derartige keramische Bauteile momentan verfügbar wären, die Geometrie der Hohlzylinder und Messzellen aber an verfügbare Keramikmembranen angepasst werden müsste.

Die Aussagekraft des aktuell verwendeten Hohlzylinderverfahrens bezieht sich daher wahrscheinlich nicht auf die Bestimmung von absoluten Expansionsspannungen, sondern auf den Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Expansionsspannung bei unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen oder unterschiedlichen Lagerungsbedingungen. Offen bleibt, inwiefern unterschiedliche Vorspannungen im Hohlzylinderverfahren genutzt werden könnten, um unterschiedliche Dehnungsbehinderung durch Auflast von realen Bauteilen möglicherweise abbilden zu können. Dazu könnten möglicherweise neue Hohlzylindergeometrien verwendet werden, die bei einer größeren Wandstärke zwar wahrscheinlich längere Beobachtungszeiträume erfordern würden, aber möglicherweise die Messung größerer Expansionsspannungen oder Aufnahme größerer Vorspannungen

erlauben könnten. Langzeitversuche an Hohlzylindern mit größeren Abmessungen könnten außerdem Aufschluss über die Entwicklung von Expansionsspannungen in realen Betonzusammensetzungen geben, welche mit dem hier verwendeten Hohlzylinderverfahren nicht bestimmbar sind. Da thermodynamisch abgeschätzte maximale Kristallisationsdrücke die in realen Bauteilen bei Praxisbedingungen auftretenden Expansionsspannungen wahrscheinlich überschätzen, ist die experimentelle Bestimmung von Expansionsspannungen weiterhin relevant.

Die Finite-Elemente-Modellierung der verwendeten Probekörpergeometrien hat verdeutlicht, dass die Verwendung von Messzapfen mit einem Durchmesser von 6 mm in Flachprismen zur Ausbildung von Spannungsspitzen führt, welche Artefakte der verwendeten Geometrie sind. Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstützen daher Literaturergebnisse, nach denen zylindrische Probekörper besser geeignete Geometrien für standardisierte Testverfahren zum externen Sulfatwiderstand sein könnten [Lipus 2018; Massaad u. a. 2017], da durch die Verwendung von isometrischen Querschnitten der Einfluss der Messzapfen auf die Spannungsverteilung verringert werden würde und durch das Fehlen von rechtwinkligen Kanten ein gleichmäßigerer Fortschritt der Expansionsfront über den gesamten Probekörperquerschnitt gegeben sein würde. Zur zuverlässigen und kostengünstigen Erzeugung von Probekörpern für standardisierte Testverfahren müsste wahrscheinlich auf massive Zylinder zurückgegriffen werden, da deren Herstellung mit geringeren Ausschussquoten als die Herstellung von Hohlzylindern verbunden sein dürfte. Eine mögliche Messzelle, welche die in dieser Arbeit gewonnenen Kenntnisse berücksichtigt und die Expansionsspannung als Prüfkriterium verwenden würde, ist schematisch in Abb. 117 dargestellt. Diese Messanordnung würde einer grundsätzlichen Eignungsprüfung bedürfen, welche mit entsprechend hohem Aufwand verbunden wäre. Die Erkenntnisse dieser Arbeit sprechen jedoch dafür, dass dieser Aufwand sinnvoll sein könnte, da die aktuell in Prüfverfahren verwendete Flachprismengeometrie einige nicht behebbare Schwächen aufweist.

Reine Bindemittelprüfverfahren zur Charakterisierung des Sulfatwiderstands des Bindemittels selbst sollten von Performanceprüfungen zum Sulfatwiderstand von Betonrezepturen klar unterschieden werden. Beide Arten von Prüfungen sollten ihre Berechtigung innerhalb ihrer jeweiligen anwendungstechnischen Fragestellungen haben. Die Trennung sollte aber konsequent erfolgen, weshalb auf die Verwendung von Gesteinskörnungen bei Bindemitteltests verzichtet werden sollte. Zementstein ist der geeignetere Prüfgegenstand von Bindemitteltestverfahren, um unter Einsatz beschleunigender Probengeometrien (kleine Querschnitte) Ergebnisse mit einer geringeren Schwankungsbreite zu erhalten. Beim derzeit in Deutschland üblichen SVA-Verfahren kann die Betrachtung der empirischen Standardabweichung der Dehnungsrate einen Beitrag zur besseren Ergebnisinterpretation liefern. Ein sprunghafter Anstieg dieser Kenngröße ist ein Hinweis auf die Bildung von makroskopischen Rissen, welche mit einer schädigenden Ettringitbildung assoziiert sind. Für Zementsteinflachprismen wurde in dieser Arbeit ein Grenzwert von $1 \mu\text{m d}^{-1}$ für die empirische Standardabweichung der Dehnungsrate formuliert, dessen Überschreitung

Längsschnitt Messzelle mit Probekörper

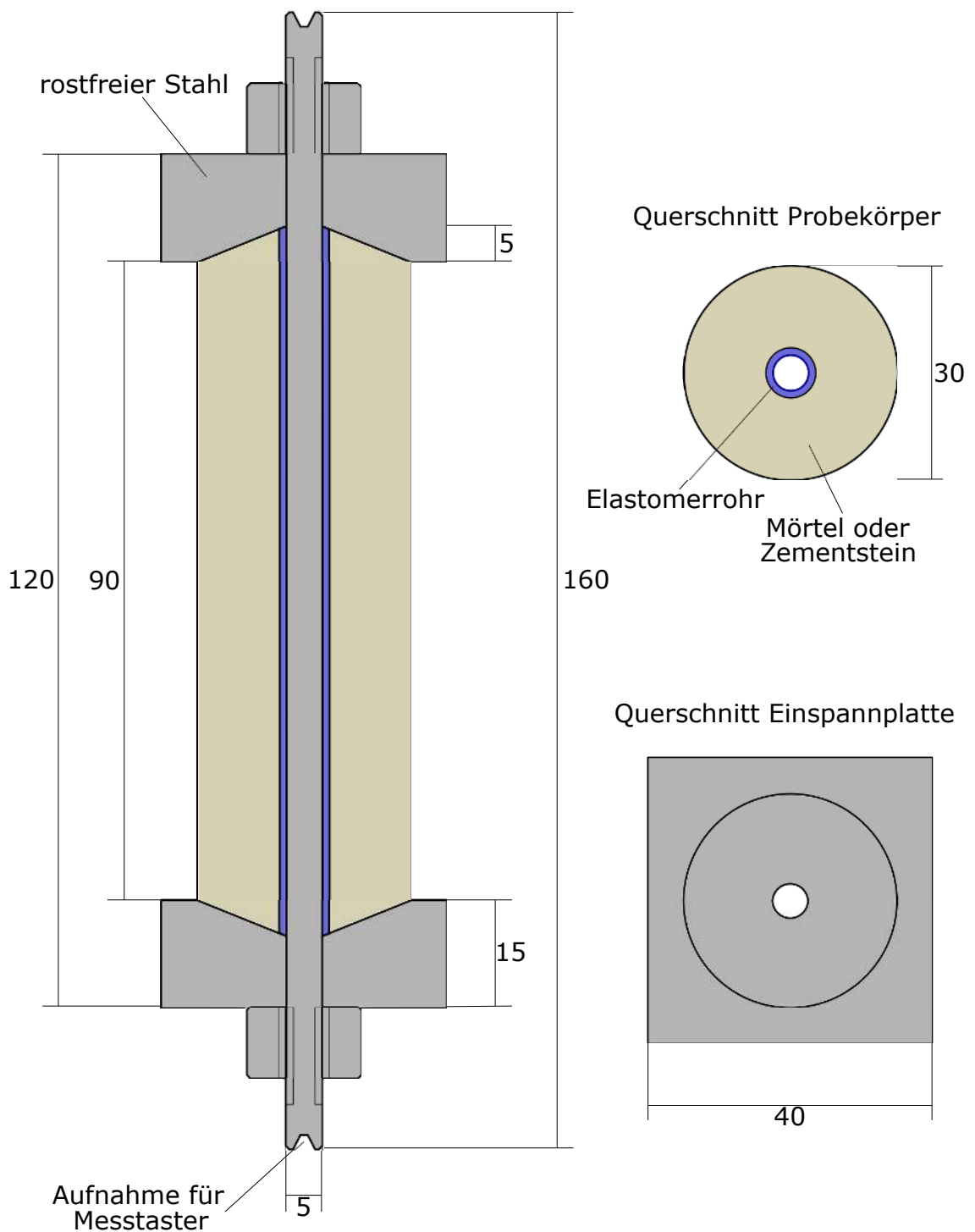


Abbildung 117 Schematische Darstellung einer möglichen neuartigen Messzelle zur standardisierten Messung von Expansionsspannungen beim externen Sulfatangriff. Diese Messzelle berücksichtigt die Ergebnisse dieser Arbeit: Der Zementstein- oder Mörtelzylinder ist massiv ausgeführt, um eine zuverlässige Probenpräparation und präzise Messergebnisse zu ermöglichen. Ein durchgehender Kraftmessstab wird bei Probekörperherstellung in das Gefüge mit eingebracht. Der Kraftmessstab wird durch ein während der Probenherstellung eingebrachtes Elastomerrohr vom Mörtel- oder Zementsteingefüge getrennt. Im Gegensatz zur Verwendung von Messzapfen wird eine Bildung von ungewünschten Spannungsspitzen im inneren Gefüge vermieden. Die Einspannplatten haben einen quadratischen Querschnitt, damit Probekörper einfacher in Lagerungsbehältern angeordnet werden können und sich bei Bewegung der Behälter nicht verschieben. Die Probekörperaufnahme der Einspannplatten ist leicht konisch, um Verformungen des Probekörpers senkrecht zur Einspannachse vorzubeugen und eine formschlüssige Arretierung der Probekörper zu gewährleisten. Der Durchmesser des Kraftmessstabs beträgt 5 mm, die Verwendung anderer Durchmesser ist aber in Verbindung mit angepassten Einspannplatten möglich. Die Vorspannung kann über das Anzugsmoment der Einspannmuttern angepasst werden.

ein zuverlässiges Indiz für die beginnende Bildung von makroskopischen Rissen sein kann. Dieses Kriterium kann kostenneutral auf bestehende Prüfrichtlinien angewandt werden, d.h. es sind keine experimentellen Anpassungen für die Erfassung dieses Kriteriums notwendig. Die Gipsbildung entlang von Gesteinskorngrenzen führt nicht zur Ausbildung von unverfüllten makroskopischen Rissen, weshalb die freie Dehnung infolge einer Gipsbildung durch externen Sulfatangriff nicht mit einem Anstieg der empirischen Standardabweichung der Dehnungsrate einhergeht. Dadurch kann die Betrachtung dieses Kriteriums mit wenig Aufwand zur Unterscheidung der Dehnungsmechanismen durch Gips- oder Ettringitbildung beitragen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand von 2016 bis 2021 am Centrum Baustoffe und Materialprüfung der Technischen Universität München an der Professur für Gesteinshüttenkunde und Professur für Mineral Construction Materials. Ich möchte mich ganz herzlich bei Herrn Professor Dr.-Ing. Detlef Heinz dafür bedanken, dass er mir ermöglicht hat, dieses Thema zu bearbeiten. Ich möchte mich bei ihm oftmals für die Betreuung der Arbeit und die wertvollen fachlichen Diskussionen und Anregungen bedanken. Bei Frau Professor Dr. Alisa Machner möchte ich mich ganz herzlich für die fachliche und mentale Unterstützung während des letzten Jahres der Ausarbeitung dieser Arbeit sowie für die Übernahme der Zweibegutachtung bedanken. Bei Herrn Dr.-Ing. Liudvikas Urbonas und Frau Dr. Anne Heisig möchte ich mich ganz herzlich für die zahlreichen fachlichen Ratschläge sowie die wertvollen beruflichen Erfahrungen in der Arbeitsgruppe Bindemittel und Zusatzstoffe bedanken. Mein besonderer Dank gilt auch Robin Beddoe, PhD für die vielen sehr hilfreichen Diskussionen der Ergebnisse meiner Arbeit. Bei Herrn Dr. Harald Hilbig bedanke ich mich herzlich für die Diskussion von Fragestellungen zur chemischen Analytik. Mit Professor Dr. Wolfgang Kunther konnte ich wichtige Aspekte meiner Ergebnisse diskutieren, wofür ich mich bei ihm herzlich bedanken möchte. Ich möchte mich bei Professor Dr. Wolfgang Kunther auch für die Übernahme des Drittgutachtens besonders bedanken.

Eine wissenschaftliche Arbeit ist keine Einzelleistung. Ich bedanke mich daher ganz herzlich bei Marco Decker für die stundenlange Anfertigung dutzender LA-ICP-MS-Profilmessungen, welche ohne ihn nicht möglich gewesen wären. Bein besonderer Dank gilt auch Lorenz Kaspar und Christoph Zausinger für ihre wertvollen Beiträge zur Entwicklung des Finite-Elemente-Modells und Edoardo Laureana für die engagierte Bereitstellung und Wartung der dafür notwendigen technischen Ressourcen sowie für seinen großartigen Einsatz beim Beheben jeglicher technischer Hürden. Robert Eibel, Simona Brummer, Christina Eicheler, Felix Deitert und Jan Komarov haben während ihrer studentischen Tätigkeit in unserer Arbeitsgruppe ganz wesentlich zur Verbesserung des Hohlzylinderherstellungsverfahrens beigetragen und auch unzählige Längenmessungen an Probekörpern durchgeführt, wofür ihnen mein besonderer Dank gilt. Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei den Laborantinnen und Laboranten der AG Bindemittel und Zusatzstoffe für ihre Hilfe und Geduld: Karin Hartlieb-Pfüller, Carsten Kriegel/Frohne, Hans Gottmann und ganz besonders Daniel Winkel, welcher durch seinen unermüdlichen Einsatz bei der Durchführung von Hohlzylinderversuchen viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Mein Dank geht auch an die Laboranten der AG Chemie, Andreas Gmell, Markus Koll, Roland Morber und Caro Herzinger, für die Durchführung der chemischen Analysen. Ich möchte mich auch herzlich bei Katia Rodewald vom Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie für die Durchführung von REM-Untersuchungen bedanken, als wir an unserem Institut noch keine eigene Ausstattung dafür hatten.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei den wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der AG Bindemittel und Zusatzstoffe, Linda Irbe, Christina Eicheler, Kai Fischer, Polina Secheyko, Miriam Krüger und Elena Woydich, für die schöne Arbeitsatmosphäre in den letzten sechs Jahren bedanken - das cbm war für mich stets ein Ort, zu welchem ich gern gefahren bin!

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	EDX-Elementkarten von Gipsbildungen, El-Hachem 2012.....	17
Abbildung 2	Stabilitätsbereich von Gips, Bellmann 2006	18
Abbildung 3	REM-Aufnahmen von Gipsbildungen, Bellmann 2006	18
Abbildung 4	Schwefelprofile, Yu 2013	21
Abbildung 5	Zonierung eines Probekörpers, El-Hachem 2012.....	22
Abbildung 6	Thermodynamische Modellierung des Sulfatangriffs, Kunther 2013b ..	32
Abbildung 7	Makromodell eines Probekörpers, Cefis 2017.....	35
Abbildung 8	Diffusionsweg in Flachprismen.....	38
Abbildung 9	Einspannvorrichtung für Hohlzylinder, Beddoe 1999	39
Abbildung 10	Schnittmodelle der Messzellen	40
Abbildung 11	Messbereiche der orts aufgelösten Analytik.....	49
Abbildung 12	Messlinien für orts aufgelöste Analytik.....	50
Abbildung 13	Schematisches Expansionsfrontmodell	53
Abbildung 14	Konzept der durchgeführten FE-Modellierung.....	55
Abbildung 15	Schamtische Übersicht der durchgeführten Versuche und Modellie- rungen.....	56
Abbildung 16	Typisches Bruchbild von Zementsteinflachprismen	58
Abbildung 17	Dehnung, Dehnungsrate und empirische Standardabweichung der Dehnungsrate von Flachprismen, OPC H.....	59
Abbildung 18	Schematische Darstellung der Rissentwicklung in Flachprismen.....	60
Abbildung 19	Porendurchmesser verteilung von Portlandzementstein	61
Abbildung 20	Röntgendiffraktogramme von Flachprismen aus OPC H	61
Abbildung 21	Dehnung und Dehnungsraten von Flachprismen aus SR- Portlandzementstein.....	63
Abbildung 22	Dehnung und Dehnungsraten für Bindemittel 36_GGBS (36 M.-% GGBS)	64
Abbildung 23	Dehnung und Dehnungsraten von Flachprismen auf Metakaolinbasis .	65
Abbildung 24	Lichtmikroskopische Aufnahme eines Gipshorizonts	66
Abbildung 25	REM-Aufnahme einer beginnenden Gipsbildung.....	68
Abbildung 26	Dehnung von Normmörtelflachprismen aus SR-Portland.....	69

Abbildung 27	Lichtmikroskopische Aufnahme von Gipsbändern	69
Abbildung 28	Lichtmikroskopische Aufnahme von Gipsbändern	70
Abbildung 29	REM-Aufnahme von Gipsbildungen in einem Mörtelprisma	71
Abbildung 30	REM-Aufnahme von gipsverfüllten Rissen	72
Abbildung 31	REM-Aufnahme von gipsverfüllten Rissen	73
Abbildung 32	REM-Aufnahme einer Gipsbildung in der ITZ.....	74
Abbildung 33	REM-Aufnahme eines gipsverfüllten Risses	75
Abbildung 34	Vergleich von Gipshorizonten in Zementstein und Mörtel	75
Abbildung 35	REM-Aufnahme von oberflächennahen Gipshorizonten.....	76
Abbildung 36	REM-Aufnahme einer beginnenden Gipsbildung.....	77
Abbildung 37	REM-Aufnahme einer oberflächennahen Ettringitbildung	78
Abbildung 38	REM-Aufnahme von parallelen Gipsbändern.....	78
Abbildung 39	LA-ICP-MS-Profil von Schwefel in Zementstein.....	79
Abbildung 40	XRD-Profil aus dem Querschnitt eines Zementsteinflachprismas.....	80
Abbildung 41	LA-ICP-MS-Profil von Schwefel in SR-Portlandzementstein.....	81
Abbildung 42	XRD-Profil aus dem Querschnitt von SR-Portlandzementstein.....	82
Abbildung 43	FE-Modellierung der Expansionsspannung in einem Flachprisma.....	85
Abbildung 44	FE-Modellierung der Expansionsspannung in einem Flachprisma.....	86
Abbildung 45	FE-Modellierung eines Rissbildes.....	87
Abbildung 46	FE-Modellierung von Messzapfen.....	88
Abbildung 47	Thermodynamische Modellierung des Sulfatangriffs, OPC H, höhere Sulfatkonzentrationen.....	91
Abbildung 48	Thermodynamische Modellierung des Sulfatangriffs, OPC H, nied- rigere Sulfatkonzentrationen.....	92
Abbildung 49	Thermodynamische Modellierung des Sulfatangriffs, OPC M, höhere Sulfatkonzentrationen.....	93
Abbildung 50	Thermodynamische Modellierung des Sulfatangriffs, OPC M, nied- rigere Sulfatkonzentrationen.....	94
Abbildung 51	Thermodynamische Modellierung des Sulfatangriffs, PC L, höhere Sulfatkonzentrationen.....	98
Abbildung 52	Thermodynamische Modellierung des Sulfatangriffs, PC L, niedrige- re Sulfatkonzentrationen	99

Abbildung 53	Thermodynamische Modellierung des Sulfatangriffs, PC L, Sättigungsindex von Gips	100
Abbildung 54	Dehnung von Hohlzylindern bei sehr hoher Sulfatkonzentration	101
Abbildung 55	Dehnung von Hohlzylindern aus OPC H.....	102
Abbildung 56	LA-ICP-MS-Profile des Schwefelgehalts in Zementstein (OPC H)	103
Abbildung 57	Dehnung von Hohlzylindern aus OPC M	104
Abbildung 58	LA-ICP-MS-Profile des Schwefelgehalts in Zementstein (OPC M)	105
Abbildung 59	Dehnung von Hohlzylindern aus PC L.....	107
Abbildung 60	Dehnung von Feinmörtelhohlzylindern aus PC L	108
Abbildung 61	LA-ICP-MS-Profile des Schwefelgehalts in Zementstein (PC L).....	111
Abbildung 62	XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (PC L), 90 d ...	112
Abbildung 63	XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (PC L), 3,0 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	113
Abbildung 64	XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (PC L), 1,5 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	114
Abbildung 65	XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (PC L), 0,6 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	115
Abbildung 66	XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (PC L), 198 d..	116
Abbildung 67	XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (PC L), 1,5 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	117
Abbildung 68	XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (PC L), 0,6 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	118
Abbildung 69	Spätere XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (PC L), 1,5 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	119
Abbildung 70	Spätere XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (PC L), 0,6 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻	120
Abbildung 71	XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (OPC M und PC L), 90 d	121
Abbildung 72	Massenänderung von Hohlzylindern aus PC L.....	121
Abbildung 73	REM-EDX-Elementkarten von Zementstein (PC L), 3,0 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻ ...	124
Abbildung 74	REM-EDX-Elementkarten von Zementstein (PC L), 1,5 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻ ...	127
Abbildung 75	REM-EDX-Elementkarten von Zementstein (PC L), 1,5 g l ⁻¹ SO ₄ ²⁻ ...	128

Abbildung 76	REM-EDX-Aufnahmen von Gips nach Portlandit (PC L), $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$	129
Abbildung 77	REM-EDX-Elementkarten von Zementstein (PC L), $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, Gipsauflösung.....	130
Abbildung 78	REM-EDX-Elementkarten von Zementstein (PC L), $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$...	131
Abbildung 79	REM-EDX-Elementkarten von Zementstein (PC L), $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$...	132
Abbildung 80	Vergleich der Porosität von Zementstein aus OPC H, 36_GGBS und 65_GGBS	134
Abbildung 81	Thermodynamische Modellierung des Sulfatangriffs, 36_GGBS, hö- here Sulfatkonzentrationen.....	136
Abbildung 82	Thermodynamische Modellierung des Sulfatangriffs, 36_GGBS, niedrigere Sulfatkonzentrationen.....	137
Abbildung 83	Thermodynamische Modellierung des Sulfatangriffs, 65_GGBS, hö- here Sulfatkonzentrationen.....	138
Abbildung 84	Thermodynamische Modellierung des Sulfatangriffs, 65_GGBS, niedrigere Sulfatkonzentrationen.....	139
Abbildung 85	Dehnung von Hohlzylindern aus 36_GGBS	140
Abbildung 86	Dehnung von Feinmörtelhohlzylindern aus 36_GGBS	140
Abbildung 87	Dehnung von Hohlzylindern aus 65_GGBS	141
Abbildung 88	Dehnung von Feinmörtelhohlzylindern aus 65_GGBS	141
Abbildung 89	XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (36_GGBS), 90 d.....	142
Abbildung 90	XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (36_GGBS), Bruchversagen	142
Abbildung 91	XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (65_GGBS), 90 d.....	143
Abbildung 92	XRD-Ergebnisse für Zementstein nach Sulfatlagerung (65_GGBS), 350 d	143
Abbildung 93	Schwefelprofile durch die Querschnitte von Zementsteinhohlzylindern	145
Abbildung 94	Verhältnis der Teilchenstromdichten unter einer konvexen Fläche	146
Abbildung 95	REM-Aufnahme eines Hohlzylinderquerschnitts.....	147
Abbildung 96	REM-Aufnahme eines Hohlzylinderquerschnitts.....	148

Abbildung 97	Fotografie von Netzrissen in Hohlzylinderoberflächen	149
Abbildung 98	Schematische Darstellung der Netzrisbildung in Hohlzylindern.....	150
Abbildung 99	Fotografischer Vergleich von Rissbildern	151
Abbildung 100	Dehnung von Hohlzylindern aus OPC H mit unterschiedlicher Länge.	152
Abbildung 101	Dehnung von Hohlzylindern aus OPC H mit unterschiedlicher Länge.	153
Abbildung 102	Dehnung von Hohlzylindern aus OPC M mit unterschiedlicher Länge	153
Abbildung 103	Dehnung von Hohlzylindern aus OPC M mit unterschiedlicher Länge	154
Abbildung 104	FE-Modellierung der Expansionsspannung in Hohlzylindern	157
Abbildung 105	FE-Modellierung der Expansionsspannung in Hohlzylindern	158
Abbildung 106	Bruchbild eines Hohlzylinders mit Dehnungsbehinderung	159
Abbildung 107	Markantes Bruchbild eines Hohlzylinders mit Dehnungsbehinderung..	159
Abbildung 108	FE-Modellierung der Expansionsspannung in Hohlzylindern mit unterschiedlichen Längen	162
Abbildung 109	FE-Modellierung der Expansionsspannung in Hohlzylindern mit unterschiedlichen Längen	163
Abbildung 110	FE-Modellierung der Expansionsspannung in Hohlzylindern mit unterschiedlichen Durchmessern.....	164
Abbildung 111	FE-Modellierung der Expansionsspannung in Hohlzylindern mit unterschiedlichen Durchmessern.....	165
Abbildung 112	FE-Modellierung der Expansionsspannung in Hohlzylindern aus Hochofenzement	166
Abbildung 113	FE-Modellierung der Expansionsspannung in Hohlzylindern aus Hochofenzement	167
Abbildung 114	FE-Modellierung der Expansionsspannung in Hohlzylindern aus Hochofenzement mit verminderter Maximalspannung.....	168
Abbildung 115	Schematische Darstellung der verschiedenen Angriffsprodukte.....	173
Abbildung 116	Dehnung von Hohlzylindern bei hoher Sulfatkonzentration	176
Abbildung 117	Schematische Darstellung einer Messzelle für Expansionsspannungs- messungen	178

Abbildung 118 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung durch einen Kraftmessstab) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 84 d bzw. 198 d in Natriumsulfatlösung ($1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Sekundärer Gips wurde jeweils anhand von mindestens fünf Beugungswinkeln detektiert. E: Ettringit; Hc: Hemicarbonat; G: Gips; P: Portlandit; Q: Quarz; Cc: Calcit; Pk: Periklas; Z: Zinkit (interner Standard).....	222
Abbildung 119 XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung durch einen Kraftmessstab) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 84 d bzw. 198 d in Natriumsulfatlösung ($0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$). Sekundärer Gips wurde jeweils anhand von mindestens fünf Beugungswinkeln detektiert. E: Ettringit; Hc: Hemicarbonat; G: Gips; P: Portlandit; Q: Quarz; Cc: Calcit; Pk: Periklas; Z: Zinkit (interner Standard).....	223
Abbildung 120 EDX-Elementverteilungen den Bildausschnitt der Gipsbildung aus Abb. 25.	225
Abbildung 121 EDX-Elementverteilungen den Bildausschnitt der Portlanditanreicherung aus Abb. 25.	226
Abbildung 122 Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 31.....	227
Abbildung 123 Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 29.....	228
Abbildung 124 EDX-Elementverteilungen für Abb. 33.	229
Abbildung 125 Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 35.....	230
Abbildung 126 Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 78.....	231
Abbildung 127 Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 77.....	232
Abbildung 128 Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 74.....	233
Abbildung 129 Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 73.....	234

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Gegenüberstellung von Prüfverfahren	30
Tabelle 2	Lagerungslösungen	42
Tabelle 3	Chemische Bindemittelzusammensetzung	44
Tabelle 4	Mineralogische Bindemittelzusammensetzung	44
Tabelle 5	Verwendete Bindemittelzusammensetzungen (jeweils M.-%)	45
Tabelle 6	Ca/Si-Verhältnisse der Bindemittel	45
Tabelle 7	Druckfestigkeiten von Zementstein	83
Tabelle 8	Rohdichten und E-Moduln von Zementstein	84
Tabelle 9	Maximaler thermodynamisch möglicher Kristallisationsdruck von Ettringit	97
Tabelle 10	Maximaler thermodynamisch möglicher Kristallisationsdruck von Gips	97
Tabelle 11	Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	204
Tabelle 12	Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1}$ SO_4^{2-} . BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht mess- bar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.....	204
Tabelle 13	Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	205
Tabelle 14	Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1}$ SO_4^{2-} . BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht mess- bar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.....	205

Tabelle 15	Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	206
Tabelle 16	Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	206
Tabelle 17	Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	206
Tabelle 18	Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	207
Tabelle 19	Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	207
Tabelle 20	Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	208

Tabelle 21	Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	209
Tabelle 22	Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	210
Tabelle 23	Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	210
Tabelle 24	Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	211
Tabelle 25	Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	211
Tabelle 26	Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	212

Tabelle 27 Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	213
Tabelle 28 Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	214
Tabelle 29 Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	215
Tabelle 30 Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	216
Tabelle 31 Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	217
Tabelle 32 Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	218

Tabelle 33 Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70 \text{ mm}$) aus PC L nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.	219
Tabelle 34 Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70 \text{ mm}$) aus PC L nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.....	220

Literaturverzeichnis

- Al-Akhras, Nabil M. (2006). „Durability of metakaolin concrete to sulfate attack“. In: *Cement and Concrete Research* 36, S. 1727–1734.
- Al-Amoudi, Omar Saeed Baghabra (1995). „Performance of 15 reinforced concrete mixtures in magnesium-sodium sulphate environments“. In: *Construction and Building Materials* 9.3, S. 149–158.
- Atahan, H. N. und D. Dikme (2011). „Use of mineral admixtures for enhanced resistance against sulfate attack“. In: *Construction and Building Materials* 25, S. 3450–3457.
- Aye, Thidar und Chiaki T. Oguchi (2011). „Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks“. In: *Construction and Building Materials* 25, S. 2988–2996.
- Bathe, Klaus-Jürgen (2014). *Finite Element Procedures*. 2. Aufl. K.J. Bathe, Watertown MA, Vereinigte Staaten.
- Beddoe, R. E. und R. Lippok (1999). „Hygral stress in hardened cement paste“. In: *Materials and Structures* 32, S. 627–634.
- Bellmann, Frank, Bernd Möser und Jochen Stark (2006). „Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen“. In: *Cement and Concrete Research* 36.2, S. 358–363.
- Blum, J. R. (1843). *Die Pseudomorphosen des Mineralreichs*. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung.
- Bonakdar, A. und B. Mobasher (2010). „Multi-parameter study of external sulfate attack in blended cement materials“. In: *Construction and Building Materials* 24, S. 61–70.
- Bonen, D. und S. L. Sarkar (1993). „Replacement of Portlandite by Gypsum in the Interfacial Zone and Cracking Related to Crystallization Pressure“. In: *Ceramic Transactions* 37, S. 49–59.
- Breitenbücher, R., D. Heinz, K. Lipus, J. Paschke, G. Thielen, L. Urbonas und F. Wisotzky (2006). *Sulfatangriff auf Beton. Sachstandsbericht*. Bd. Heft 554. Berlin: Deutscher Ausschuss für Stahlbeton e.V.
- Brown, P. W. und S. Badger (2000). „The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄ attack“. In: *Cement and Concrete Research* 30, S. 1535–1542.
- Bu, Yuhan, Jiawei Du, Shenglai Guo, Huajie Liu und Chenxing Huang (2016). „Properties of oil well cement with high dosage of metakaolin“. In: *Construction and Building Materials* 112, S. 39–48.
- Candlot, E. (1897). „The Influence of Sea Water on Mortars, übersetzt aus E. Candlot: Thonindustrie-Zeitung, Februar 1897“. In: Hrsg. von O. M. Carter und E. A. Gieseler. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., S. 69–77.
- Cefis, Nicola und Claudia Comi (2014). „Damage modelling in concrete subject to sulfate attack“. In: *Frattura ed Integrità Strutturale* 29, S. 222–229.

- Cefis, Nicola und Claudia Comi (2017). „Chemo-mechanical modelling of the external sulfate attack in concrete“. In: *Cement and Concrete Research* 93, S. 57–70.
- Chabrelie, A. (2010). „Mechanisms of Degradation of Concrete by External Sulfate Ions under Laboratory and Field Conditions“. Dissertation, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.
- Chu, Hong-yan und Jian-kang Chen (2013). „Evolution of viscosity of concrete under sulfate attack“. In: *Construction and Building Materials* 39, S. 46–50.
- Clifton, J. R., G. Frohnsdorff und C. Ferraris (1999). „Standards for Evaluating the Susceptibility of Cement-Based Materials to External Sulfate Attack“. In: *Materials Science of Concrete - Sulfate Attack Mechanisms*. Quebec, Kanada: American Ceramic Society, S. 337–355.
- Cole, W. F. und C. J. Lancucki (1974). „A Refinement of the Crystal Structure of Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “. In: *Acta Crystallographica Section B* B30, S. 921–929.
- Copeland, L. E., D. L. Kantro und G. Verbeck (1960). „Chemistry of Hydration of Portland Cement“. In: *Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement*. Washington, D.C.: United States Department of Commerce, S. 429–465.
- Correns, C. W. (1949). „Growth and Dissolution of Crystals under Linear Pressure“. In: *Discussions of the Faraday Society* 5, S. 267–271.
- Cui, Z. und A. Alipour (2018). „Concrete cover cracking and service life prediction of reinforced concrete structures in corrosive environments“. In: *Construction and Building Materials* 159, S. 652–671.
- Damidot, D. und F. P. Glasser (1993a). „Thermodynamic investigation of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C and the influence of Na_2O “. In: *Cement and Concrete Research* 23.1, S. 221–238.
- Damidot, D. und F. P. Glasser (1993b). „Thermodynamic investigation of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C“. In: *Cement and Concrete Research* 23.5, S. 1195–1204.
- Damidot, D., B. Lothenbach, D. Herfort und F. P. Glasser (2011). „Thermodynamics and cement science“. In: *Cement and Concrete Research* 41.7, S. 679–695.
- De Belie, N., J. Monteny, A. Beeldens, E. Vincke, D. Van Gemert und W. Verstraete (2004). „Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes“. In: *Cement and Concrete Research* 34.12, S. 2223–2236.
- Decker, M., J. Siegel, H. Hilbig und D. Heinz (2021). „LA-ICP-MS on hardened cement paste: laser-material interaction, signal formation and optimization of laser fluence“. In: *Materials and Structures* 54, S. 144.
- Dilnesa, B. Z., B. Lothenbach, G. Renaudin, A. Wichser und D. Kulik (2014a). „Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ “. In: *Cement and Concrete Research* 59, S. 96–111.
- Dilnesa, B. Z., E. Wieland, B. Lothenbach, R. Dähn und K. L. Scrivener (2014b). „Fe-containing phases in hydrated cements“. In: *Cement and Concrete Research* 58, S. 45–55.

- Dundon, M. L. und E. Mack Jr. (1923). „The Solubility and Surface Energy of Calcium Sulfate“. In: *The Journal of the American Chemical Society* 45.11, S. 2479–2485.
- Eibel, Robert (2016). „Expansionsspannung beim Sulfatangriff auf Beton - Einfluss von aluminiumhaltigen Zusatzstoffen“. Masterarbeit, Technische Universität München.
- El-Hachem, R., E. Roziere, F. Grondin und A. Loukili (2012). „Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack“. In: *Cement and Concrete Research* 42, S. 1327–1335.
- Feng, P., J. W. Bullard, E. J. Garboczi und C. Miao (2017). „A multiscale microstructure model of cement paste sulfate attack by crystallization pressure“. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 25, S. 65013–65043.
- Feng, P., E. J. Garboczi, C. Miao und J. W. Bullard (2015). „Microstructural origins of cement paste degradation by external sulfate attack“. In: *Construction and Building Materials* 96, S. 391–403.
- Feng, P., C. Miao und J. W. Bullard (2016). „Factors influencing the stability of AFm and AFt in the Ca-Al-S-O-H system at 25 °C“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 99.3, S. 1031–1041.
- Ferraris, C. F., J. R. Clifton, P. E. Stutzman und E. J. Garboczi (1997). *Mechanisms of the Degradation of Portland Cement-based Systems by Sulfate Attack*. E FN Spon, London, Vereinigtes Königreich.
- Galan, I., H. Beltagui, M. Garcia-Maté, F. P. Glasser und M. S. Imbabi (2016). „Impact of drying on pore structures in ettringite-rich cements“. In: *Cement and Concrete Research* 84, S. 85–94.
- Gollop, R. S. und H. F. W. Taylor (1992). „Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary portland cement paste“. In: *Cement and Concrete Research* 22.6, S. 1027–1038.
- Gollop, R. S. und H. F. W. Taylor (1994). „Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. II. Sulfate-resisting portland cement: ferrite composition and hydration chemistry“. In: *Cement and Concrete Research* 24.7, S. 1347–1358.
- Gollop, R. S. und H. F. W. Taylor (1995). „Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. III. Sulfate-resisting portland cement: reactions with sodium and magnesium sulfate solutions“. In: *Cement and Concrete Research* 25.7, S. 1581–1590.
- Goltermann, P. (1995). „Mechanical Predictions of Concrete Deterioration - Part 2: Classification of Crack Patterns“. In: *ACI Materials Journal* 92.1, S. 58–63.
- González, M. A. und E. F. Irassar (1997). „Ettringite formation in low C3A Portland cement exposed to sodium sulfate solution“. In: *Cement and Concrete Research* 27.7, S. 1061–1071.
- Grazulis, Saulius, Daniel Chateigner, Robert T. Downs, A. F. T. Yokochi, Miguel Quiros, Luca Lutterotti, Elena Manakova, Justas Butkus, Peter Moeck und Armel Le Bail (2009). „Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures“. In: *Journal of Applied Crystallography* 42.4, S. 726–729.

- Greene, K. T. (1960). „Early Hydration Reactions of Portland Cement“. In: *Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement*. Washington, D.C.: United States Department of Commerce, S. 359–374.
- Grounds, T., H. G. Midgley und D. V. Nowell (1988). „Carbonation of Ettringite by Atmospheric Carbon Dioxide“. In: *Thermochimica Acta* 135, S. 347–352.
- Habert, G., C. Billard, P. Rossi, C. Chen und N. Roussel (2010). „Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives“. In: *Cement and Concrete Research* 40, S. 820–826.
- Hallauer, O. (2003). *Beständigkeit verschiedener Betonarten in Meerwasser und in sulfathaltigem Wasser*. Bd. Heft 523. Berlin: Deutscher Ausschuss für Stahlbeton e.V.
- Haufe, J. und A. Vollpracht (2019). „Tensile strength of concrete exposed to sulfate attack“. In: *Cement and Concrete Research* 116, S. 81–88.
- Heinz, D. (1986). „Schädigende Bildung ettringitähnlicher Phasen in wärmebehandelten Mörteln und Betonen“. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- Hime, William G. und Bryant Mather (1999). „Sulfate attack, or is it?“ In: *Cement and Concrete Research* 29, S. 789–791.
- Ikumi, T., S. H. P. Cavalaro, I. Segura und A. Aguado (2014). „Alternative methodology to consider damage and expansions in external sulfate attack modeling“. In: *Cement and Concrete Research* 63, S. 105–116.
- Ikumi, T., S. H. P. Cavalaro, I. Segura, A. de la Fuente und A. Aguado (2016). „Simplified methodology to evaluate the external sulfate attack in concrete structures“. In: *Materials and Design* 89, S. 1147–1160.
- Ikumi, T., I. Segura und S. H. P. Cavalaro (2019). „Effects of biaxial confinement in mortars exposed to external sulfate attack“. In: *Cement and Concrete Composites* 95, S. 111–127.
- Irassar, E. F., V. L. Bonavetti und M. González (2003). „Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature“. In: *Cement and Concrete Research* 33.1, S. 31–41.
- Irbe, Linda, Robin Edward Beddoe und Detlef Heinz (2019). „The role of aluminium in C-A-S-H during sulfate attack on concrete“. In: *Cement and Concrete Research* 116, S. 71–80.
- Juenger, Maria C. G. und Rafat Siddique (2015). „Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete“. In: *Cement and Concrete Research* 78, Part A, S. 71–80.
- Kaspar, Lorenz (2019). „Expansionsspannung beim externen Sulfatangriff auf Beton - Finite-Elemente Modellierungen“. Masterarbeit, Technische Universität München.
- Khan, H. A., A. Castel, M. S. H. Khan und A. H. Mahmood (2019). „Durability of calcium aluminate and sulphate resistant Portland cement based mortars in aggressive sewer environment and sulphuric acid“. In: *Cement and Concrete Research* 124, S. 105852.
- Khatri, R. P., V. Sirivivatnanon und J. L. Yang (1997). „Role of Permeability in Sulphate Attack“. In: *Cement and Concrete Research* 27.8, S. 1179–1189.

- Kulik, D. A., T. Wagner, S. V. Dmytrieva, G. Kosakowski, F. F. Hingerl, K. V. Chudnenko und U. Berner (2013). „GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes“. In: *Computational Geosciences* 17, S. 1–24.
- Kunther, W. und B. Lothenbach (2018). „Improved volume stability of mortar bars exposed to magnesium sulfate in the presence of bicarbonate ions“. In: *Cement and Concrete Research* 109, S. 217–229.
- Kunther, W., B. Lothenbach und K. Scrivener (2013a). „Influence of bicarbonate ions on the deterioration of mortar bars in sulfate solutions“. In: *Cement and Concrete Research* 44, S. 77–86.
- Kunther, W., B. Lothenbach und J. Skibsted (2015). „Influence of the Ca/Si ratio of the C–S–H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure“. In: *Cement and Concrete Research* 69, S. 37–49.
- Kunther, Wolfgang, Barbara Lothenbach und Karen L. Scrivener (2013b). „On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions“. In: *Cement and Concrete Research* 46, S. 23–29.
- Köhler, Sibylle (2009). „Thaumasitbildung in Modellsystemen und die Bedeutung des Ettringits“. Dissertation, Technische Universität München.
- Lebedev, A. L. und V. L. Kosorukov (2017). „Gypsum solubility in water at 25 °C“. In: *Geochemistry International* 55, S. 205–210.
- Lee, S. T., H. Y. Moon, R. D. Hooton und J. P. Kim (2005). „Effect of solution concentrations and replacement levels of metakaolin on the resistance of mortars exposed to magnesium sulfate solutions“. In: *Cement and Concrete Research* 35, S. 1314–1323.
- Lipus, K. (2018). „New Approach for Testing SR Cements“. In: *External Sulphate Attack - Field Aspects and Lab Tests, RILEM Final Workshop of TC 251-SRT*. RILEM Bookseries. Cham, Schweiz: Springer Nature AG, S. 107–120.
- Liu, K., M. Deng und L. Mo (2015). „Influence of pH on the formation of gypsum in cement materials during sulfate attack“. In: *Advances in Cement Research* 27.8, S. 487–493.
- Locher, Friedrich Wilhelm (1966). „Zur Frage des Sulfatwiderstands von Hüttenzementen“. In: *Zement, Kalk, Gips* 19.9, S. 395–401.
- Lothenbach, B., B. Bary, B. L. Bescop, T. Schmidt und N. Leterrier (2010). „Sulfate ingress in Portland cement“. In: *Cement and Concrete Research* 40, S. 1211–1225.
- Lothenbach, B., D. Kulik, T. Matschei, M. Balonis, L. Baquerizo, B. Z. Dilnesa, D. G. Miron und R. Myers (2019). „Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials“. In: *Cement and Concrete Research* 115, S. 472–506.
- Ma, X., O. Copuroglu, E. Schlangen, N. Han und F. Xing (2018). „Expansion and degradation of cement paste in sodium sulfate solutions“. In: *Construction and Building Materials* 158, S. 410–422.
- Mainguy, M., C. Tognazzi, J.-M. Torrenti und F. Adenot (2000). „Modelling of leaching in pure cement paste and mortar“. In: *Cement and Concrete Research* 30.1, S. 83–90.

- Marchand, J., E. Samson, Y. Maltais und J. J. Beaudoin (2002). „Theoretical analysis of the effect of weak sodium sulfate solutions on the durability of concrete“. In: *Cement and Concrete Composites* 24, S. 317–329.
- Maruyama, I. (2010). „Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste: Hydration Pressure“. In: *Journal of Advanced Concrete Technology* 8.2, S. 187–200.
- Maruyama, I. und G. Igarashi (2014). „Cement Reaction and Resultant Physical Properties of Cement Paste“. In: *Journal of Advanced Concrete Technology* 12, S. 200–213.
- Massaad, Georges, Emmanuel Rozière, Ahmed Loukili und Laurent Izoret (2016). „Advanced testing and performance specifications for the cementitious materials under external sulfate attacks“. In: *Construction and Building Materials* 127.Supplement C, S. 918–931.
- Massaad, Georges, Emmanuel Rozière, Ahmed Loukili und Laurent Izoret (2017). „Do the geometry and aggregates size influence external sulfate attack mechanism?“ In: *Construction and Building Materials* 157, S. 778–789.
- Michaelis, William (1897). „The Influence of Sea Water on Hydraulic Binding Media, übersetzt aus W. Michaelis: Verhandlungen des Vereines zur Beförderung des Gewerbefleißes, 1896“. In: Hrsg. von O. M. Carter und E. A. Gieseler. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., S. 39–62.
- Miller, Dalton G. und Philip W. Manson (1933). *Laboratory and Field Tests of Concrete Exposed to the Action of Sulphate Waters*. U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C.
- Min, D. und T. Mingshu (1994). „Formation and expansion of ettringite crystals“. In: *Cement and Concrete Research* 24.1, S. 119–126.
- Monteiro, Paulo J. M. und Kimberly E. Kurtis (2003). „Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack“. In: *Cement and Concrete Research* 33.7, S. 987–993.
- Mulenga, D. M., P. Nobst und J. Stark (1999). „Praxisnahes Prüfverfahren zum Sulfatwiderstand von Beton und Mörtel mit und ohne Flugasche“. In: *37. Forschungskolloquium des DAfStb*. Weimar: Deutscher Ausschuss für Stahlbeton e.V., S. 197–213.
- Möschner, G., B. Lothenbach, F. Winnefeld, A. Ulrich, R. Figi und R. Kretzschmar (2009). „Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite“. In: *Cement and Concrete Research* 39, S. 482–489.
- Müllauer, Wolfram (2013). „Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton - Phasenneubildungen und Expansionsdrücke in Mörteln unter Na₂SO₄ Belastung“. Dissertation, Technische Universität München.
- Müllauer, Wolfram, Robin E. Beddoe und Detlef Heinz (2013). „Sulfate attack expansion mechanisms“. In: *Cement and Concrete Research* 52.0, S. 208–215.
- Nagasako, N. (1928). „On Enantiotropy and Monotropy. II“. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 3.9, S. 209–217.
- Neville, A. (2004). „The confused world of sulfate attack on concrete“. In: *Cement and Concrete Research* 34, S. 1275–1296.
- Odler, I. (1997). „Letter to the Editor - Ettringite Nomenclature“. In: *Cement and Concrete Research* 27.3, S. 473–474.

- Ogawa, S., T. Nozaki, K. Yamada, H. Hirao und R. D. Hooton (2012). „Improvement on sulfate resistance of blended cement with high alumina slag“. In: *Cement and Concrete Research* 42, S. 244–251.
- Pipilikaki, P., D. Papageorgiou, C. Teas, E. Chaniotakis und M. Katsioti (2008). „The effect of temperature on thaumasite formation“. In: *Cement and Concrete Composites* 30.10, S. 964–969.
- Planel, D., J. Sercombe, P. Le Bescop, F. Adenot und J.-M. Torrenti (2006). „Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack: kinetics and size effect“. In: *Cement and Concrete Research* 36, S. 137–143.
- Rickert, J. (2016). *Beurteilung des SVA-Flachprismenverfahrens zur Bestimmung des Sulfatwiderstands von Zementen und Ableitung eines modifizierten, praxisgerechteren Prüfverfahrens*. Düsseldorf: Verein Deutscher Zementwerke e.V.
- Santhanam, M., M. D. Cohen und J. Olek (2001). „Sulfate attack research - wether now?“ In: *Cement and Concrete Research* 31, S. 845–851.
- Santhanam, M., M. D. Cohen und J. Olek (2003). „Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms“. In: *Cement and Concrete Research* 33, S. 341–346.
- Sarkar, S., S. Mahadevan, J. C. L. Meeussen, H. van der Sloot und D. S. Kosson (2012). „Sensitivity Analysis of Damage in Cement Materials under Sulfate Attack and Calcium Leaching“. In: *Journal of Materials in Civil Engineering* 24.4, S. 430–440.
- Scherer, G. W. (1999). „Crystallization in pores“. In: *Cement and Concrete Research* 29, S. 1347–1358.
- Scherer, George W. (2004). „Stress from crystallization of salt“. In: *Cement and Concrete Research* 34.9, S. 1613–1624.
- Schmidt-Döhl, Frank (1996). „Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe“. Dissertation, Technische Universität Braunschweig.
- Schmidt, T., B. Lothenbach, M. Romer, J. Neuenschwander und K. Scrivener (2009). „Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements“. In: *Cement and Concrete Research* 39, S. 1111–1121.
- Scrivener, K. L. und H. F. W. Taylor (1993). „Delayed ettringite formation: a microstructural and microanalytical study“. In: *Advances in Cement Research* 5.20, S. 139–146.
- Skalny, Jan, Jaques Marchand und Ivan Odler (2002). *Sulfate Attack on Concrete*. Spon Press, London/New York.
- Smeaton, John (1791). *A Narrative of the Building and a Description of the Construction of the Edystone [sic!] Lighthouse with Stone*. H. Hughs, London.
- Soive, A., E. Roziere und A. Loukili (2016). „Parametrical study of the cementitious materials degradation under external sulfate attack through numerical modeling“. In: *Construction and Building Materials* 112, S. 267–275.
- Steiger, M. (2005). „Crystal growth in porous materials - I: The crystallization pressure of large crystals“. In: *Journal of Crystal Growth* 282.3-4, S. 455–469.
- Steindl, F. R., I. Galan, A. Baldermann, M. Sakoparnig, L. Briendl, J. Juhart, M. Thumann, M. Dietzel, R. Röck, W. Kusterle und F. Mittermayr (2020). „Sulfate

- durability and leaching behaviour of dry- and wet-mix shotcrete mixes“. In: *Cement and Concrete Research* 137, S. 106180.
- Stroh, J., B. Meng und F. Emmerling (2015). „Monitoring of sulphate attack on hardened cement paste studied by synchrotron XRD“. In: *Solid State Sciences* 48, S. 278–285.
- Strunz, H. (1982). „Pseudomorphosen - Der derzeitige Kenntnisstand - Versuch einer Klassifizierung“. In: *Der Aufschluss* 33.9, S. 313–342.
- Suma, M. F. und M. Santhanam (2018). „Influence of Specimen Size on the Expansion of Portland Cement Mortars Immersed in Sodium Sulphate Solution“. In: *External Sulphate Attack - Field Aspects and Lab Tests, RILEM Final Workshop of TC 251-SRT*. RILEM Bookseries. Cham, Schweiz: Springer Nature AG, S. 81–91.
- Sun, C., J. Chen, J. Zhu, M. Zhang und J. Ye (2013). „A new diffusion model of sulfate ions in concrete“. In: *Construction and Building Materials* 39, S. 39–45.
- Taylor, H. F. W., C. Famy und K. L. Scrivener (2001). „Delayed ettringite formation“. In: *Cement and Concrete Research* 31, S. 683–693.
- Tian, B. und M. D. Cohen (2000). „Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?“ In: *Cement and Concrete Research* 30, S. 117–123.
- Tikalsky, P. J., D. Roy, B. Scheetz und T. Krize (2002). „Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement“. In: *Cement and Concrete Research* 32.8, S. 1239–1246.
- Tittelboom, K. van und N. de Belie (2009). „A Critical Review on Test Methods for Evaluating the Resistance of Concrete against Sulfate Attack“. In: *Concrete in Aggressive Aqueous Environments, Performance, Testing and Modeling*. Toulouse, Frankreich, S. 298–306.
- Van Belleghem, B., R. Montoya, J. Dewanckele, N. Van den Steen, I. De Graeve, J. Deconinck, V. Cnudde, K. Van Tittelboom und N. De Belie (2016). „Capillary water absorption in cracked and uncracked mortar - A comparison between experimental study and finite element analysis“. In: *Construction and Building Materials* 110, S. 154–162.
- VDZ (1897). „Reply to Dr. Michaelis’s Article“. In: Hrsg. von O. M. Carter und E. A. Gieseler. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., S. 63–68.
- Wagner, T., D. A. Kulik, F. F. Hingerl und S. V. Dmytrieva (2012). „GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models“. In: *Canadian Mineralogist* 50, S. 1173–1195.
- Warren, C. J. und E. J. Reardon (1994). „The solubility of ettringite at 25 °C“. In: *Cement and Concrete Research* 24.8, S. 1515–1524.
- Wesche, K. und A. Boes (1973). *Über das Kriechen von Zementstein, Mörtel und Beton*. Bd. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2273. Opladen: Westdeutscher Verlag.
- Whittaker, M., M. Zajac, M. Ben Haha und L. Black (2016). „The impact of alumina availability on sulfate resistance of slag composite cements“. In: *Construction and Building Materials* 119, S. 356–369.
- Whittaker, Mark und Leon Black (2015). „Current knowledge of external sulfate attack“. In: *Advances in Cement Research* 27.9, S. 532–545.

- Wittekindt, W. (1960). „Sulfatbeständige Zemente und ihre Prüfung“. In: *Zement Kalk Gips* 13, S. 565–572.
- Yu, Cheng, Wei Sun und Karen Scrivener (2013). „Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions“. In: *Cement and Concrete Research* 43, S. 105–111.
- Yu, Cheng, Wei Sun und Karen Scrivener (2015a). „Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solutions“. In: *Cement and Concrete Research* 72, S. 37–47.
- Yu, Y., Y. X. Zhang und A. Khennane (2015b). „Numerical modelling of degradation of cement-based materials under leaching and external sulfate attack“. In: *Computers and Structures* 158, S. 1–14.
- Zhang, G., X. Zhang, Q. Ding, D. Hou und K. Liu (2018). „Microstructural Evolution Mechanism of C-(A)-S-H Gel in Portland Cement Pastes Affected by Sulfate Ions“. In: *Journal of Wuhan University of Technology* 33, S. 639–647.

Zitierte Normen und Richtlinien

- DIN EN 196-1:2016-11 - Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit.
- DIN EN 197-1:2011-11 - Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement.
- DIN EN 206:2021-06 - Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität.
- DIN EN 1992-1-1:2021-10 - Eurocode 2: Bemessung und Konstruktion von Stahlbeton- und Spannbetontragwerken - Teil 1-1: Allgemeine Regeln - Regeln für Hochbauten, Brücken und Ingenieurbauwerke.
- DIN 19573:2016-03 - Mörtel für Neubau und Sanierung von Entwässerungssystemen außerhalb von Gebäuden.
- DIN 52450:1985-08 - Prüfung anorganischer nichtmetallischer Baustoffe; Bestimmung des Schwindens und Quellens an kleinen Probekörpern.
- DIN-Fachbericht CEN/TR 15697:2008-10 - Zement - Prüfung der Leistungsfähigkeit hinsichtlich des Sulfatwiderstandes - Bericht zum Stand der Technik.
- ASTM C1012 (2018) - Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution.
- EAD 150009-00-0301 (2017) - Blast Furnace Cement CEM III/A with assessment of sulfate resistance (SR) and optional with low effective alkali content (LA) and/or low heat of hydration (LH).

Urheberrechtserklärung

Die vorliegende Arbeit entstand an der Professur für Gesteinshüttenkunde der Technischen Universität München. Sie wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Sachbeihilfe 274235994 unter der Betreuung von Herrn Professor Dr.-Ing. Detlef Heinz finanziert. Auszüge oder Ergebnisse dieser Arbeit wurden zuvor oder zeitgleich in folgenden Publikationen veröffentlicht:

- Wagner, M.; Decker, M.; Kunther, W.; Machner, A.; Beddoe, R. E.; Heisig, A.; Heinz, D.: Early gypsum formation mechanisms and their contribution to the crystallisation pressure in sulfate resistant hardened cement pastes during external sulfate attack at low sulfate concentrations, (-in Vorbereitung-), 2022.
- Wagner, M.; Decker, M.; Zausinger, C.; Beddoe, R. E.; Heinz, D.: External sulfate attack on hardened OPC-GGBS binders: from chemical composition and sample geometry towards numerical modeling of construction component behavior, 15th International Congress on the Chemistry of Cement, Prag, 2019.
- Wagner, M.; Zausinger, C.; Beddoe, R. E.; Heinz, D.: Sulfatwiderstand von Beton - bald modellierbar?, 59. Forschungskolloquium des Deutschen Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), München, 2018.
- Wagner, M.; Beddoe, R. E.; Urbonas, L.; Heinz, D.: External Sulfate Attack on an OPC-GGBS Binder System: Effect of Aluminium Content and Sample Geometry, 20. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, 2018.

Anhang

Dehnung von Hohlzylindern

OPC H

Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]	H4 [mm]
3	0,033	0,026	0,081	0,037
10	0,130	0,130	0,197	0,155
17	0,590	0,865	0,521	0,582
24	BR	BR	3,750	5,040

Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]	H4 [mm]
3	0,007	0,012	0,008	0,009
10	0,011	0,022	0,013	0,021
17	0,026	0,029	0,018	0,028
24	0,025	0,04	0,026	0,037
31	0,008	0,035	0,032	BR
38	BR	BR	0,036	BR

Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]	H4 [mm]
3	0,001	0,002	0,014	0,000
10	0,054	0,066	0,084	0,049
17	0,120	0,126	0,159	0,121
24	0,183	0,180	0,343	0,203
31	0,530	0,642	BR	0,197
38	BR	BR	BR	1,981

Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]	H4 [mm]
3	0,001	0,004	0,008	0,002
10	0,010	0,014	0,018	0,003
17	0,013	0,021	0,023	0,020
24	0,012	0,024	0,027	0,022
31	0,018	0,032	0,039	0,030
38	0,019	BR	0,031	0,032
45	0,026	BR	BR	0,038
52	0,023	BR	BR	0,031

Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]	H4 [mm]
8	0,014	0,058	0,021	0,017
15	0,039	0,087	0,037	0,056
22	0,078	0,118	0,115	0,121
29	0,134	0,202	0,201	0,314
36	0,432	0,388	0,649	1,216
43	0,972	0,771	1,824	BR

Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]	H4 [mm]
8	0,003	-0,001	0,001	0,002
15	0,007	0,004	0,004	0,008
22	0,008	0,008	0,006	0,010
29	0,007	0,010	0,004	0,010
36	0,011	0,019	0,007	0,017
43	0,011	0,022	0,009	BR
50	0,010	0,040	0,015	BR
57	0,002	0,025	0,016	BR

Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]	H4 [mm]
15	-0,034	-0,006	0,054	0,020
29	-0,042	0,024	0,068	0,040
43	-0,014	0,055	0,114	0,089
57	0,168	0,280	0,338	PN
71	1,121	1,030	1,773	PN

Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC H nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]	H4 [mm]
15	-0,012	-0,002	0,003	-0,006
29	-0,006	0,001	0,004	-0,004
43	-0,001	0,003	0,008	-0,001
57	0,005	0,008	0,011	PN
71	0,000	0,016	0,010	PN
85	0,001	0,026	0,003	PN
99	0,003	0,025	0,010	PN

OPC M

Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]	H4 [mm]
3	0,000	-0,009	0,019	0,008
11	-0,014	0,008	0,019	0,033
18	0,007	0,067	0,041	0,077
25	0,083	0,225	0,134	0,252
32	0,231	0,432	0,233	0,597
39	0,587	0,876	0,406	1,413
46	1,532	1,668	0,674	3,062
53	3,446	2,574	0,951	BR
60	BR	3,560	1,749	BR
67	BR	4,918	2,359	BR
74	BR	BR	3,110	BR

Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]	H4 [mm]
8	-0,011	0,002	-0,001	-0,001
15	-0,013	0,002	0,000	-0,003
22	0,000	0,007	0,004	0,004
29	0,002	0,012	0,012	0,000
36	-0,008	0,003	0,002	-0,012
43	0,005	0,019	0,017	0,000
50	0,011	0,019	0,019	0,001
57	PN	0,025	0,023	0,004
64	PN	0,023	0,025	0,013
71	PN	0,021	0,022	0,001
78	PN	0,028	0,029	0,008
85	PN	0,026	0,032	0,011
92	PN	0,010	0,028	0,002
99	PN	-0,003	0,027	BR

Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]	H4 [mm]
11	0,003	0,002	0,003	0,001
25	0,005	0,005	0,008	0,005
39	0,006	0,006	0,009	0,007
53	0,009	0,009	0,011	0,008
67	0,009	0,010	0,011	0,010
81	0,010	0,013	0,013	0,012
95	0,012	0,016	0,015	0,015
109	0,012	0,017	0,017	0,017
123	0,016	0,018	0,022	0,020
137	0,023	0,022	0,033	0,026
151	0,024	0,019	0,034	0,025
165	0,025	0,015	0,033	0,022
179	0,027	0,013	0,032	0,019
193	0,027	0,014	0,033	0,001

Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]	H4 [mm]
11	0,031	0,007	0,028	0,015
25	0,045	0,030	0,093	0,011
39	0,061	0,044	0,128	0,009
53	0,109	0,057	0,156	0,041
67	0,133	0,071	0,267	0,084
81	0,185	0,081	0,684	0,270
95	0,317	0,195	2,030	0,945
109	0,724	0,878	4,880	2,681
116	1,194	2,158	BR	4,038
123	1,843	3,948	BR	BR

Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]
16	0,040	0,054	0,085
36	0,077	0,112	0,149
57	0,175	0,165	0,250
72	0,247	0,228	0,474
92	0,567	0,451	0,658
104	1,344	0,749	1,355
114	2,397	1,282	2,439
128	4,365	2,335	5,183
135	5,118	3,158	5,928

Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]
23	0,002	0,002	0,003
44	0,005	0,015	0,010
65	0,007	0,018	0,014
83	0,019	0,026	0,022
104	PN	0,020	0,024
124	PN	0,020	0,021
149	PN	0,029	0,031
173	PN	0,038	0,051
191	PN	0,041	0,067
212	PN	0,034	0,056

Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]
16	0,088	-0,057	0,044
36	0,129	-0,130	0,111
51	0,161	-0,030	0,159
65	0,209	-0,015	0,206
83	0,255	0,072	0,278
98	0,277	0,093	0,422
110	0,323	0,289	0,415
124	0,369	0,364	0,528
135	0,565	0,605	0,806
149	0,960	1,144	1,461
156	1,413	1,758	2,019
166	2,075	2,936	3,333

Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus OPC M nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]
23	-0,004	-0,009	-0,009
44	-0,001	-0,005	-0,010
65	0,004	-0,001	-0,007
83	0,008	0,002	-0,003
104	PN	-0,003	-0,006
124	PN	-0,004	-0,007
149	PN	0,000	-0,002
173	PN	-0,001	-0,003
191	PN	-0,001	0,001
205	PN	-0,001	0,000
233	PN	0,001	0,000
261	PN	0,000	-0,012
289	PN	-0,018	-0,014

PC L

Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]
4	0,007	0,002	0,016
11	0,006	-0,008	0,043
18	0,005	-0,013	0,080
25	-0,001	0,007	0,131
32	0,015	0,010	0,202
39	0,062	0,062	0,305
46	0,149	0,162	0,554
53	0,363	0,379	1,198
60	0,977	1,078	2,072
67	1,953	1,979	3,271
74	3,213	3,059	4,585
81	4,582	4,331	5,831
88	5,753	5,464	6,619
95	6,692	6,321	7,459
102	LM	LM	LM

Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $30,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]
4	0,002	0,002	0,005
11	0,006	0,007	0,010
18	0,009	0,006	0,006
25	0,012	0,010	0,007
32	0,010	0,010	0,007
39	0,014	0,010	0,008
46	0,013	0,009	0,009
53	0,014	0,011	0,011
60	0,014	0,014	0,009
67	0,015	0,011	0,012
74	0,017	0,011	0,013
81	0,015	0,004	0,012
88	0,011	-0,007	0,010
95	0,005	-0,011	0,003
102	0,002	0,000	0,000

Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]
16	0,031	0,010	0,002
37	0,047	0,035	0,016
58	0,069	0,037	0,036
79	0,081	0,047	0,046
100	0,103	0,065	0,072
120	0,131	0,212	0,381
139	0,333	0,790	0,527
160	0,828	1,535	0,913
180	1,107	1,928	1,134
205	1,276	1,972	1,287
229	1,306	1,887	1,302
254	1,301	1,811	1,287
268	1,302	1,771	1,292
289	1,292	1,761	1,285
310	1,295	1,723	1,272
331	1,280	1,707	1,257
362	1,280	1,695	1,251

Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $3,0 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]
17	-0,003	-0,007
38	0,000	-0,004
69	0,000	-0,005
87	0,000	-0,004
108	0,001	-0,004
136	0,005	-0,001
157	0,002	-0,003
178	0,004	-0,007
209	0,004	-0,006
241	0,004	-0,006
269	0,003	-0,006
296	0,010	-0,003
332	0,011	-0,003
360	0,011	-0,004

Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]
16	0,008	0,033
37	0,035	0,037
58	0,085	0,049
79	0,146	0,060
100	0,147	0,086
120	0,157	0,083
139	0,099	0,086
160	0,065	0,094
180	0,064	0,098
205	0,067	0,100
229	0,065	0,099
254	0,074	0,109
268	0,083	0,107
289	0,077	0,101
310	0,074	0,101
331	0,074	0,094
362	0,068	0,093

Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]
17	-0,001	-0,001
38	-0,001	-0,002
59	-0,002	-0,002
76	-0,002	-0,005
94	-0,001	-0,002
115	0,002	-0,001
136	0,002	-0,001
157	-0,001	-0,003
178	-0,001	-0,007
209	-0,003	-0,007
241	-0,001	-0,005
269	-0,004	-0,005
296	-0,001	-0,001
332	-0,003	-0,003
360	-0,003	-0,005

Dehnung von Hohlzylindern (ohne zusätzliche Dehnungsbehinderung (Feder), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

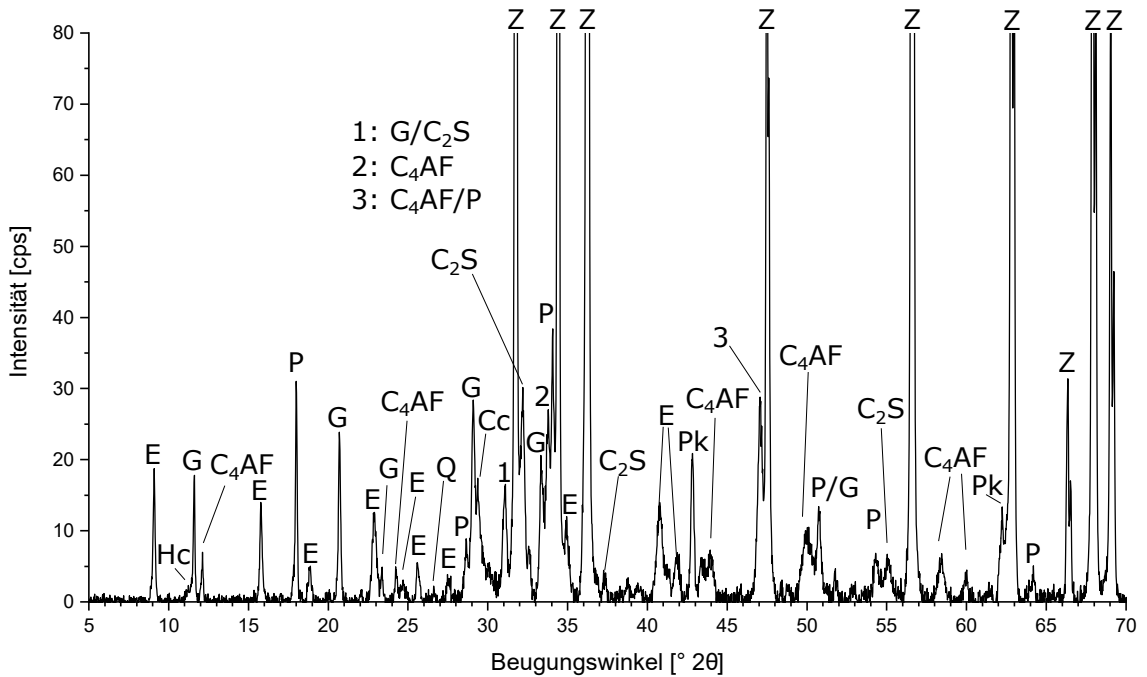
t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]	H3 [mm]
16	-0,002	0,003	0,043
37	0,027	-0,006	-0,081
58	0,030	-0,003	-0,068
79	0,041	0,004	-0,056
100	0,037	-0,009	-0,041
120	0,046	0,054	-0,027
139	0,042	0,004	-0,030
160	0,035	-0,053	-0,026
180	0,041	-0,043	-0,021
205	0,052	-0,051	-0,015
229	0,056	-0,055	-0,017
254	0,051	-0,053	-0,018
268	0,053	-0,055	-0,030
289	0,051	-0,056	-0,029
310	0,050	-0,057	-0,029
331	0,047	-0,064	-0,036
362	0,036	-0,060	-0,048

Dehnung von Hohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung (Kraftmessstab), $l = 70$ mm) aus PC L nach Lagerung in $0,6 \text{ g l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. BR: nicht messbar aufgrund von Bruchversagen; LM: nicht messbar aufgrund Begrenzung des Messrahmens; PN: Probe für zerstörende Prüfungen entnommen.

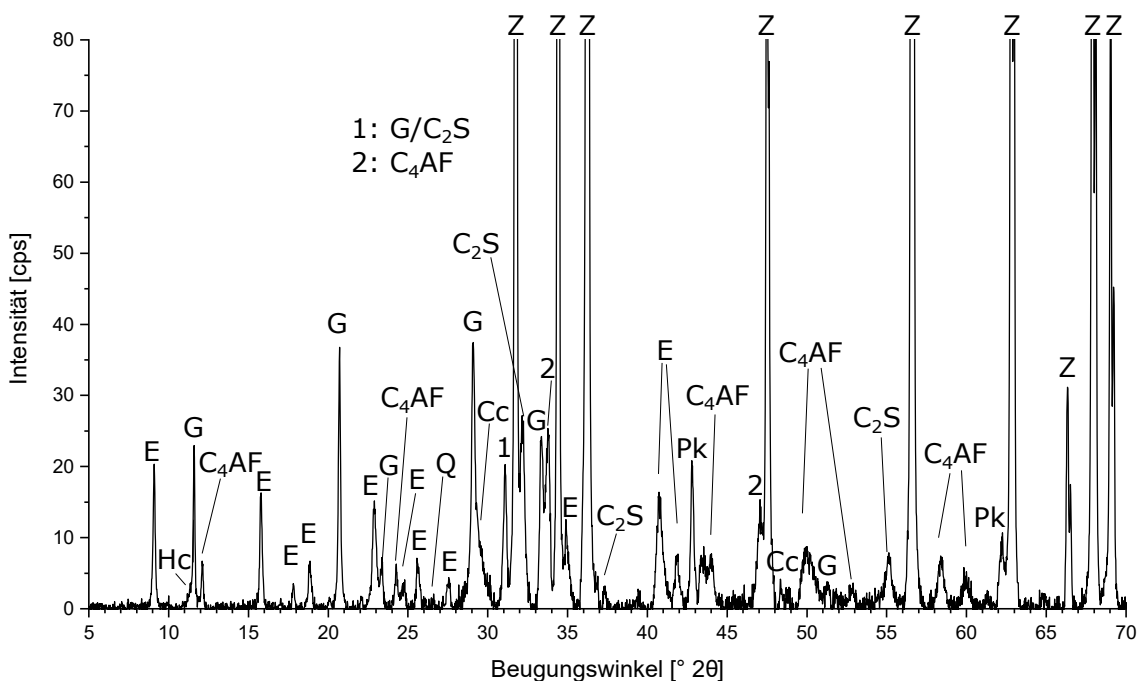
t [d]	H1 [mm]	H2 [mm]
17	-0,008	-0,008
39	-0,002	-0,008
60	-0,002	-0,008
81	-0,002	-0,006
98	-0,005	-0,010
123	0,001	-0,007
137	0,001	-0,009
158	0,001	-0,006
179	0,003	-0,009
200	0,001	-0,005
231	0,000	-0,010
263	0,003	-0,008
291	0,003	-0,010
318	0,009	-0,005
347	0,011	-0,006
361	0,012	-0,007

Röntgendiffraktogramme

PC L, Dehnungsbehinderung (Stab), 1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻, 84 d

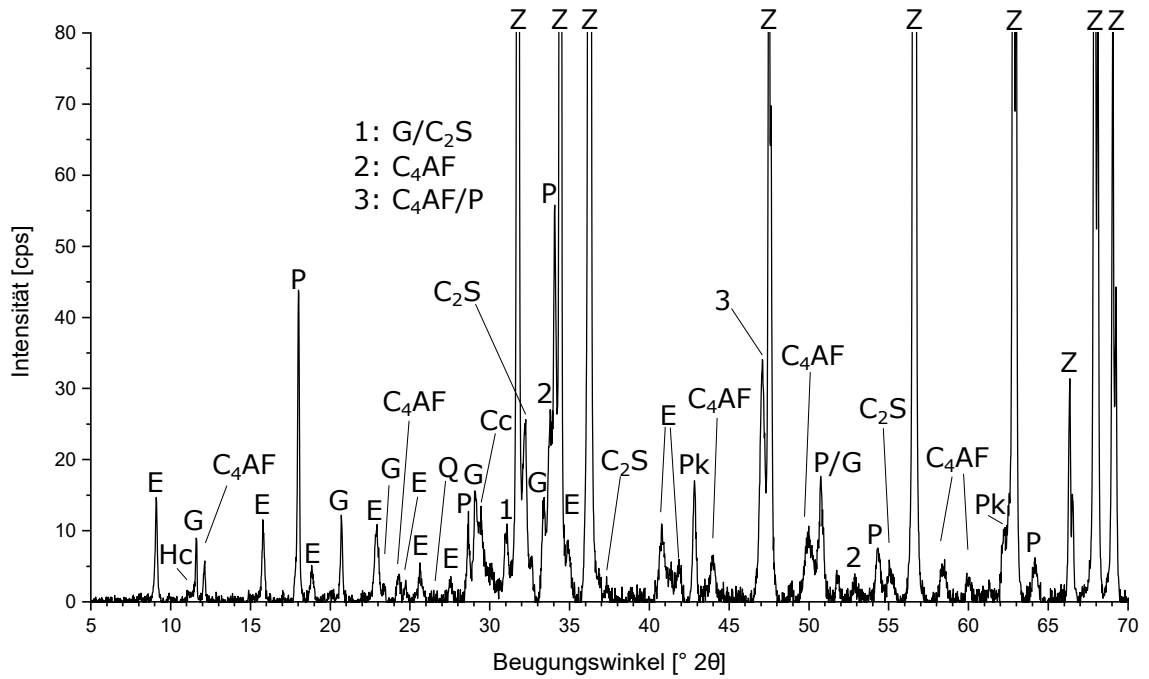


PC L, Dehnungsbehinderung (Stab), 1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻, 198 d

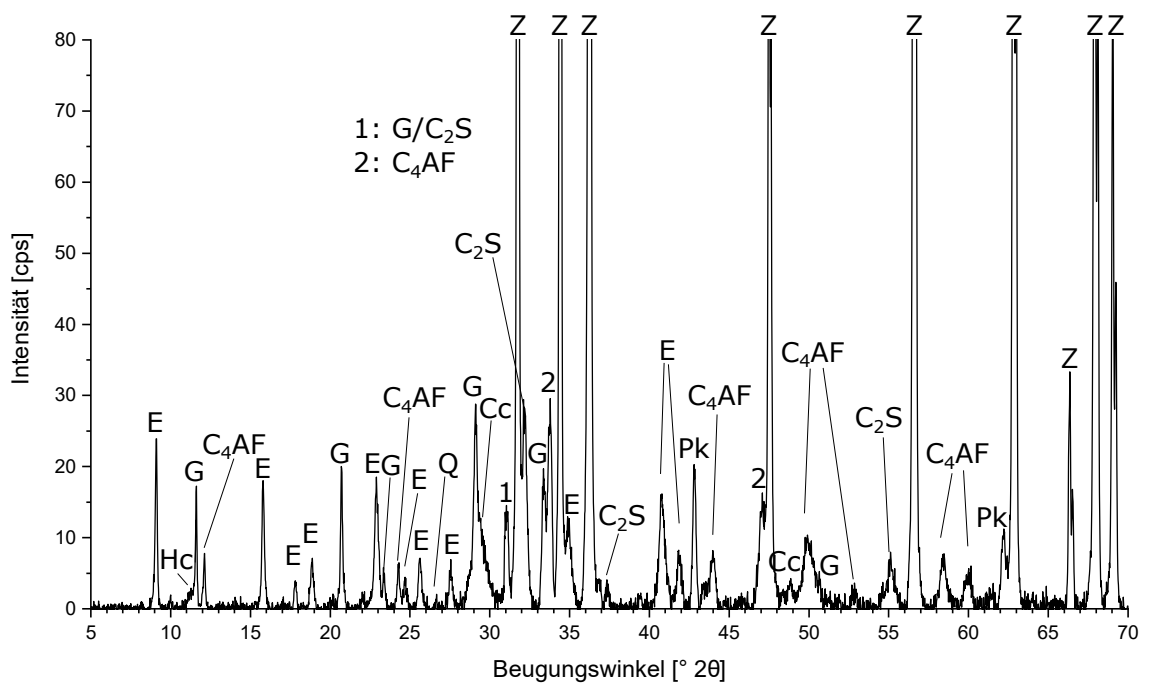


XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung durch einen Kraftmessstab) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 84 d bzw. 198 d in Natriumsulfatlösung (1,5 g l⁻¹ SO₄²⁻). Sekundärer Gips wurde jeweils anhand von mindestens fünf Beugungswinkeln detektiert. E: Ettringit; Hc: Hemicarbonat; G: Gips; P: Portlandit; Q: Quarz; Cc: Calcit; Pk: Periklas; Z: Zinkit (interner Standard).

PC L, Dehnungsbehinderung (Stab), 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻, 84 d

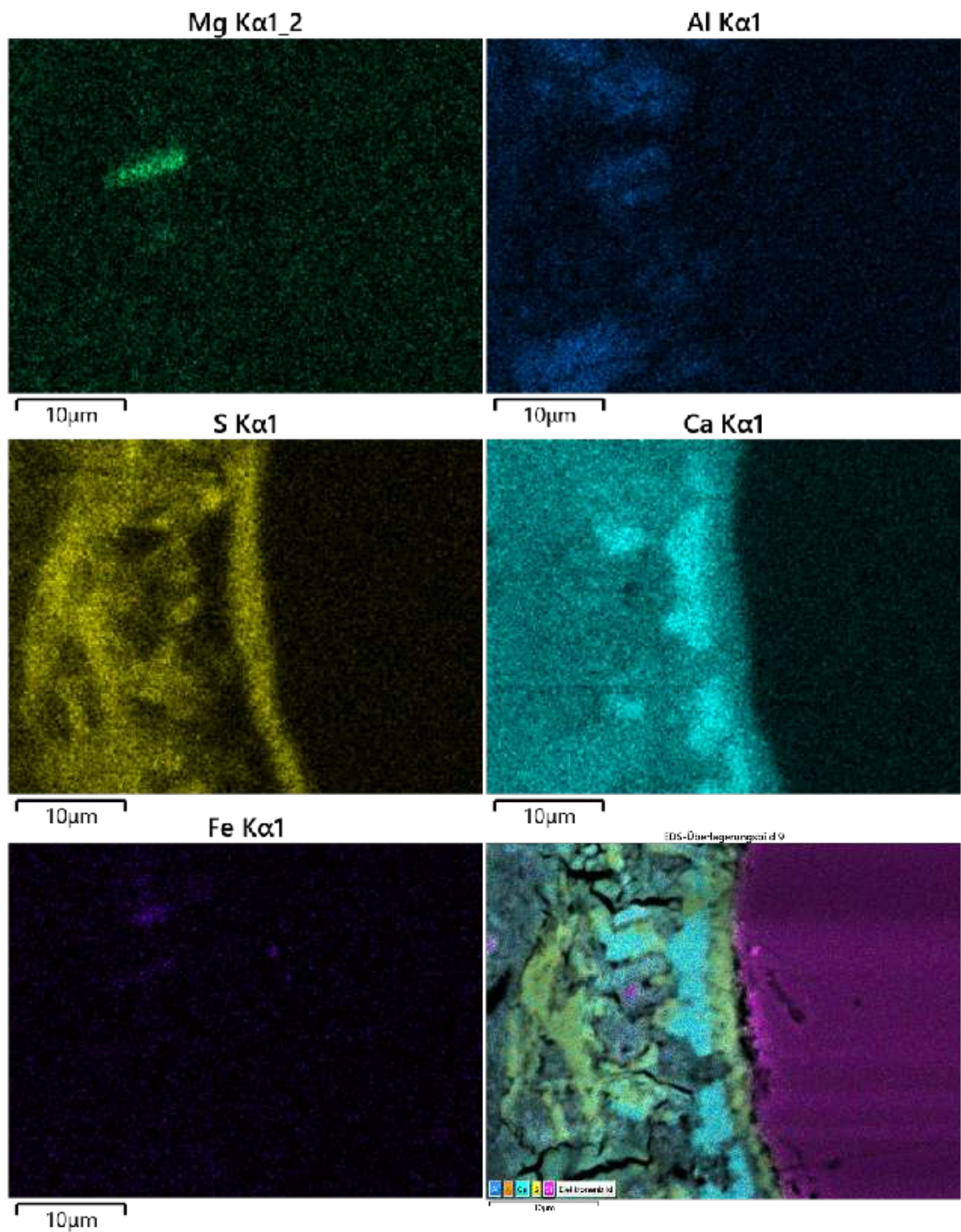


PC L, Dehnungsbehinderung (Stab), 0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻, 198 d

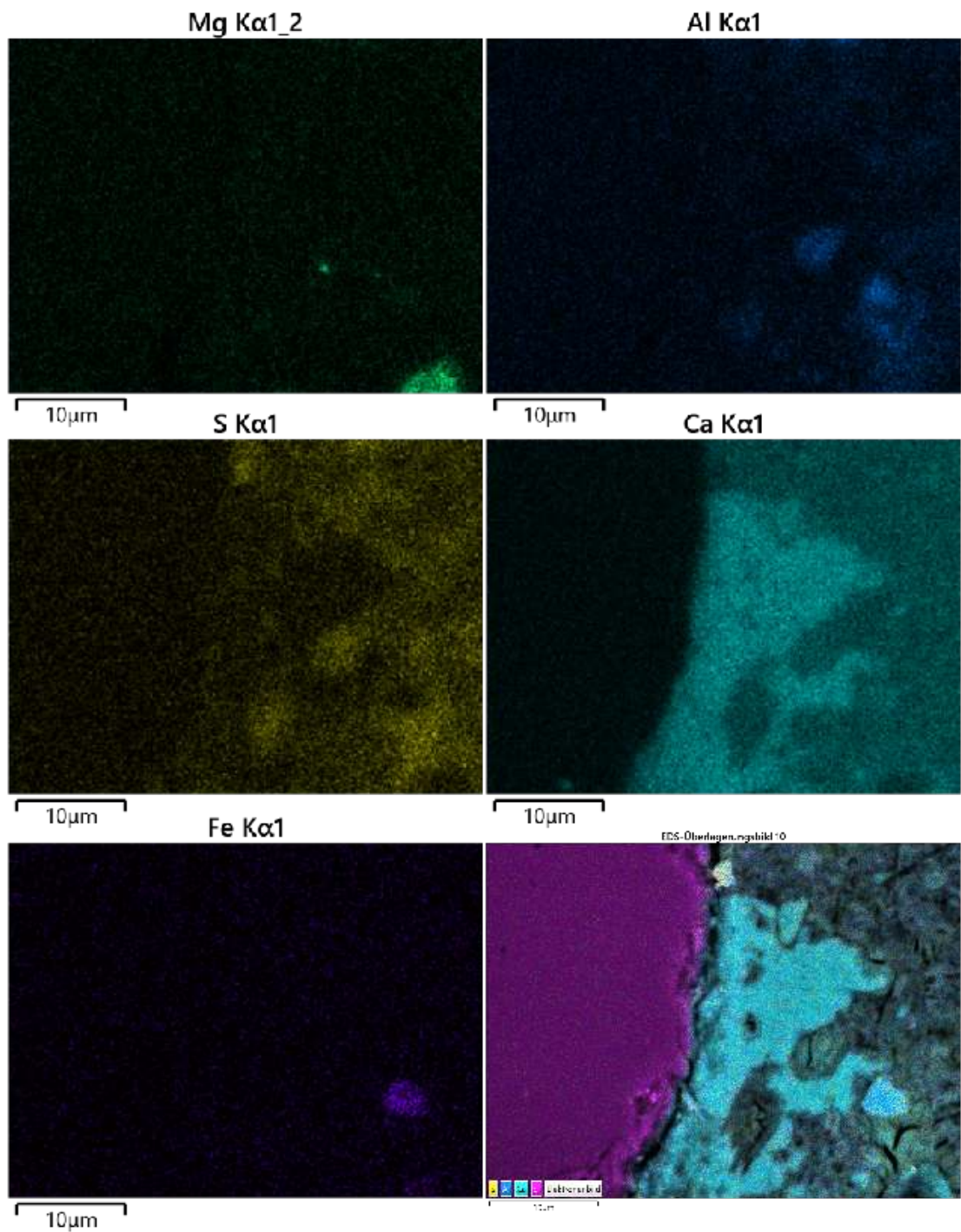


XRD-Ergebnisse für Durchschnittsproben aus Zementsteinhohlzylindern (mit zusätzlicher Dehnungsbehinderung durch einen Kraftmessstab) aus PC L (SR 0, Vorlagerung 28 d, w/b = 0,5) nach einer Lagerungsdauer von 84 d bzw. 198 d in Natriumsulfatlösung (0,6 g l⁻¹ SO₄²⁻). Sekundärer Gips wurde jeweils anhand von mindestens fünf Beugungswinkeln detektiert. E: Ettringit; Hc: Hemicarbonat; G: Gips; P: Portlandit; Q: Quarz; Cc: Calcit; Pk: Periklas; Z: Zinkit (interner Standard).

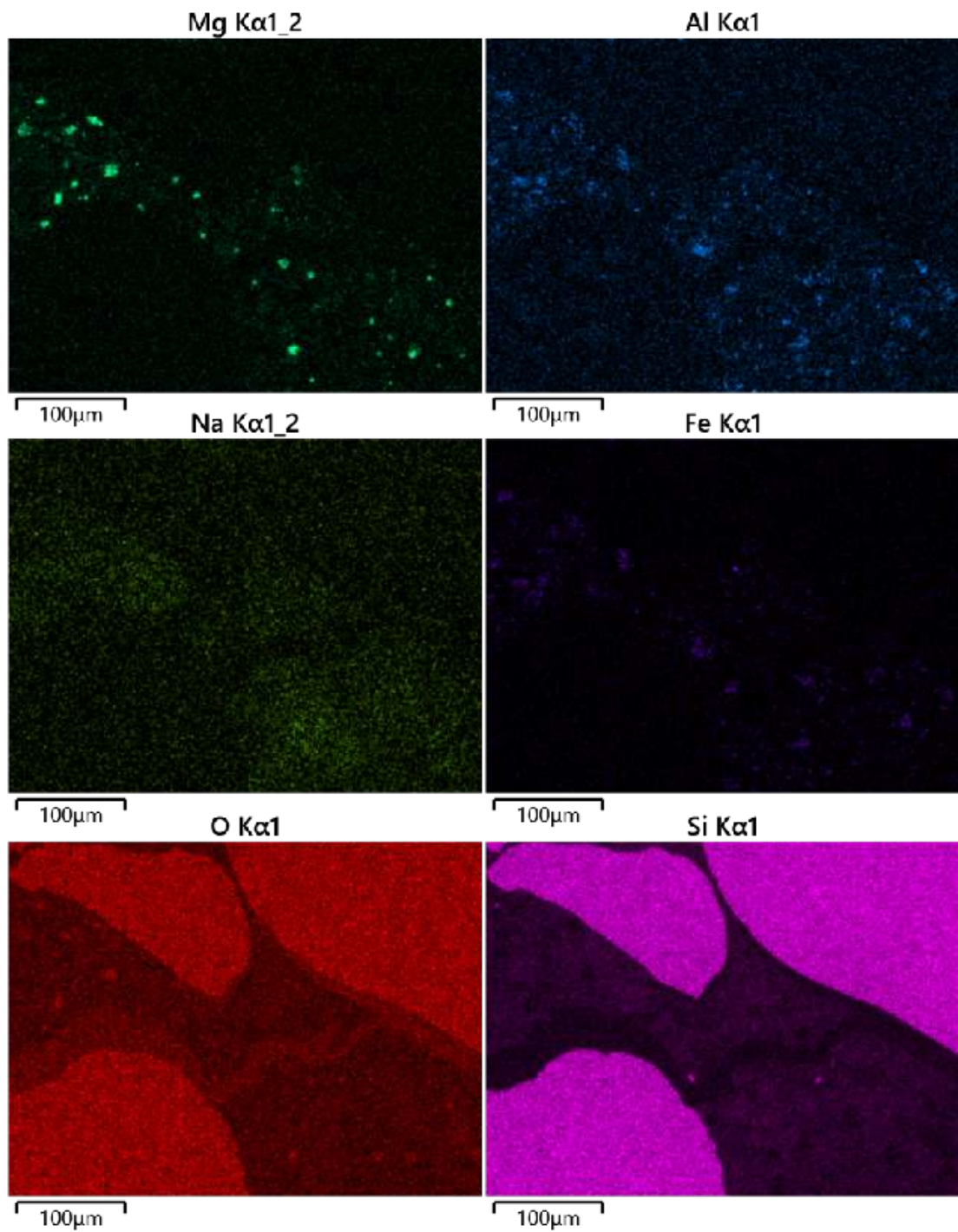
Elementkarten (REM/EDX)



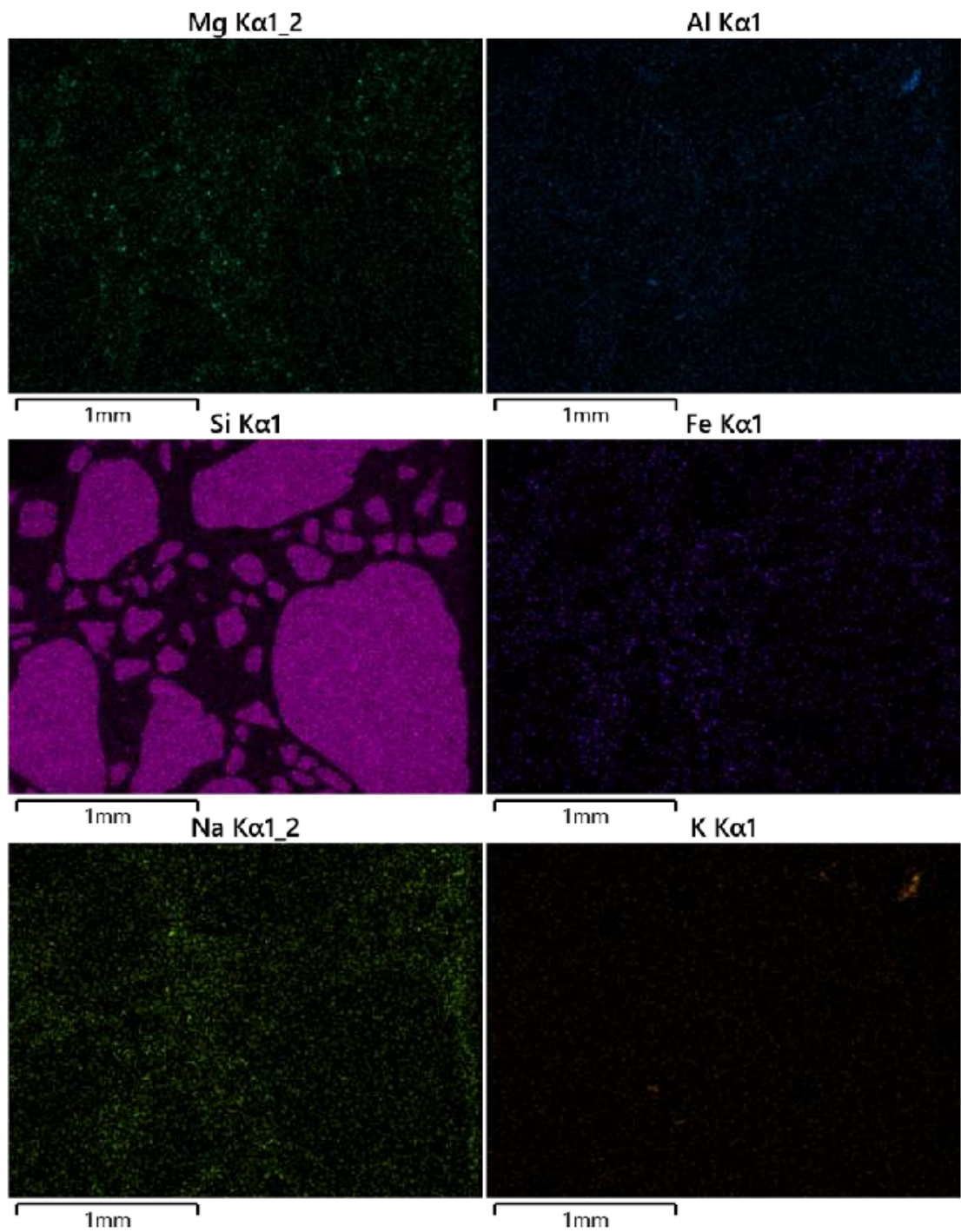
EDX-Elementverteilungen den Bildausschnitt der Gipsbildung aus Abb. 25.



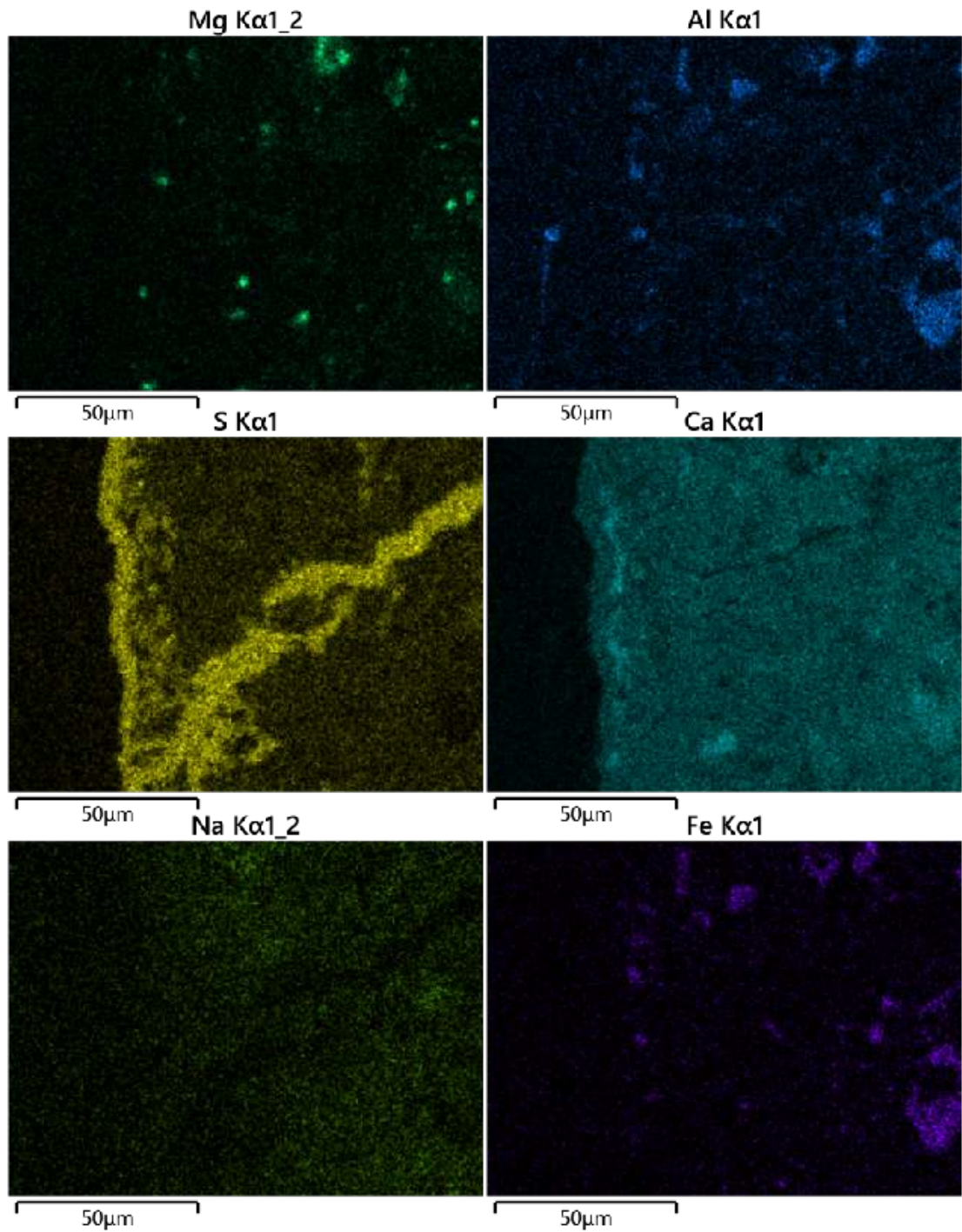
EDX-Elementverteilungen den Bildausschnitt der Portlanditanreicherung aus Abb. 25.



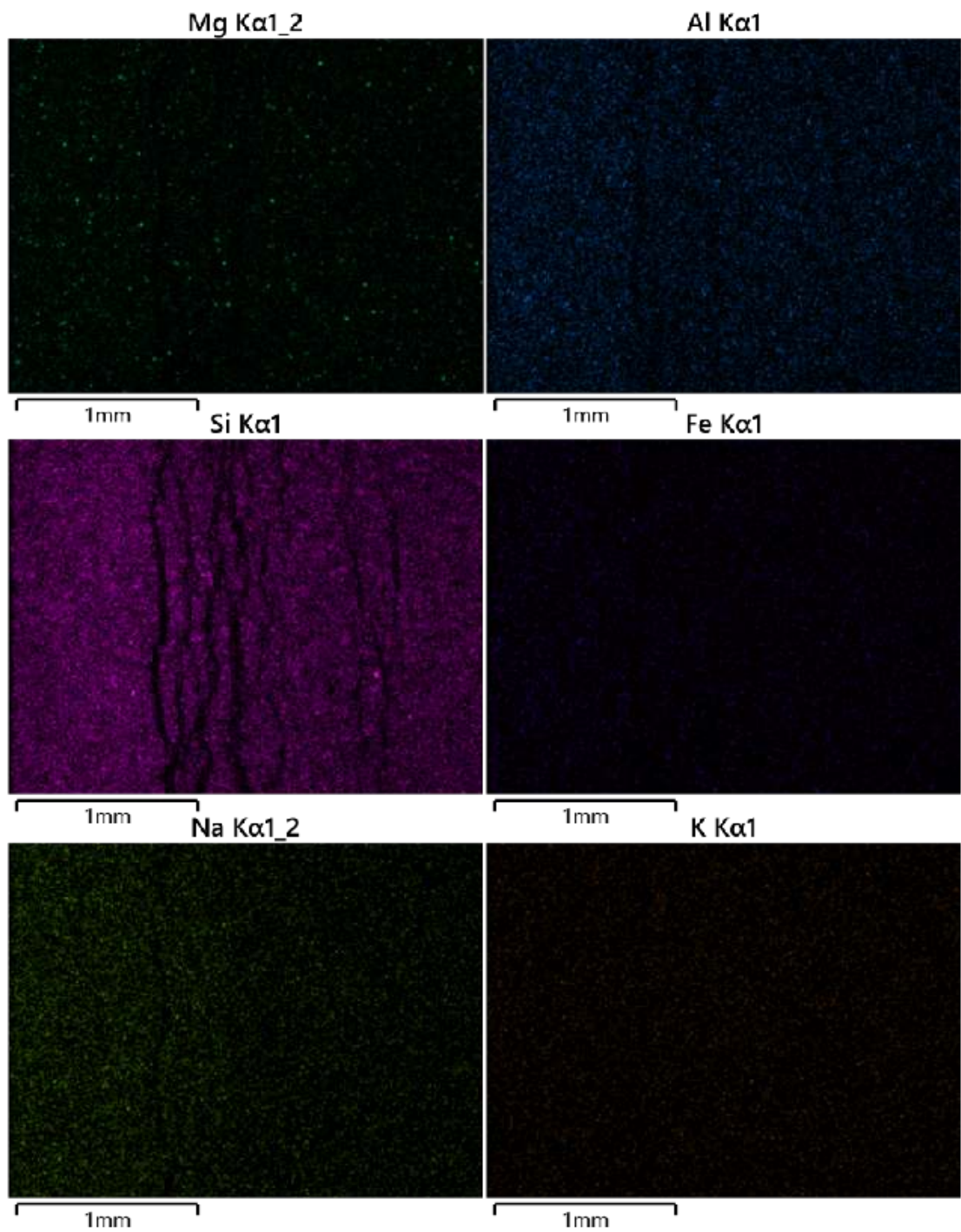
Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 31.



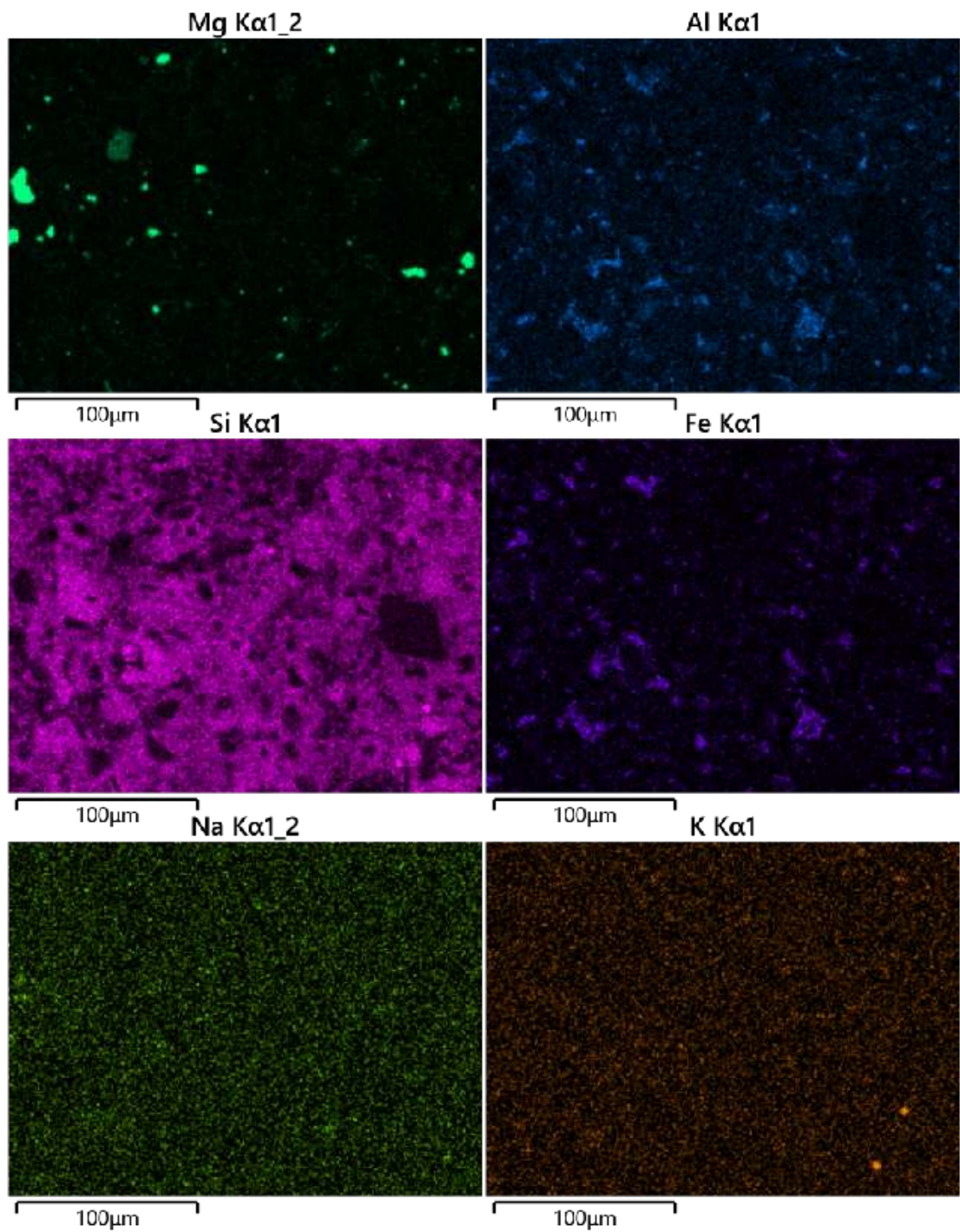
Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 29.



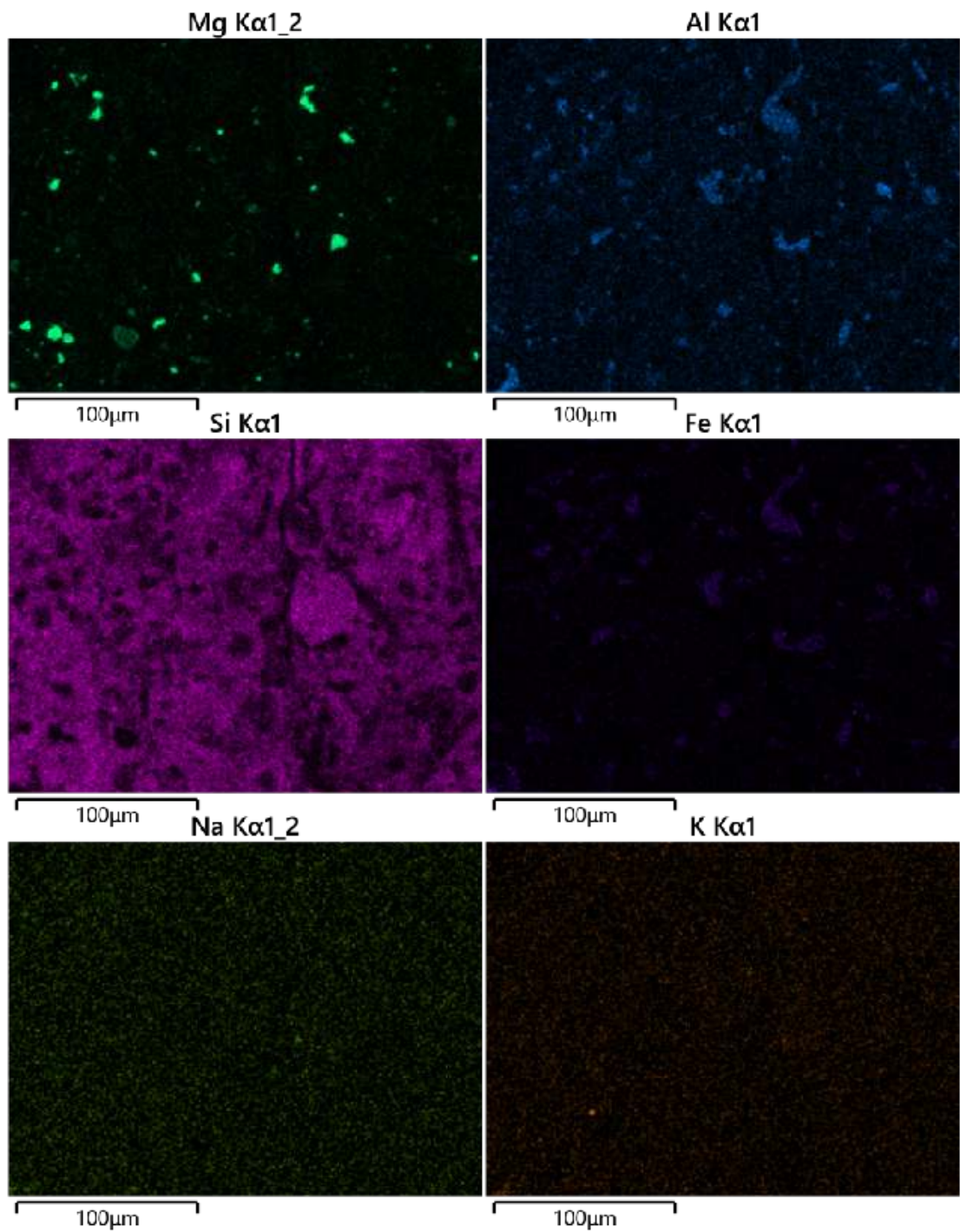
EDX-Elementverteilungen für Abb. 33.



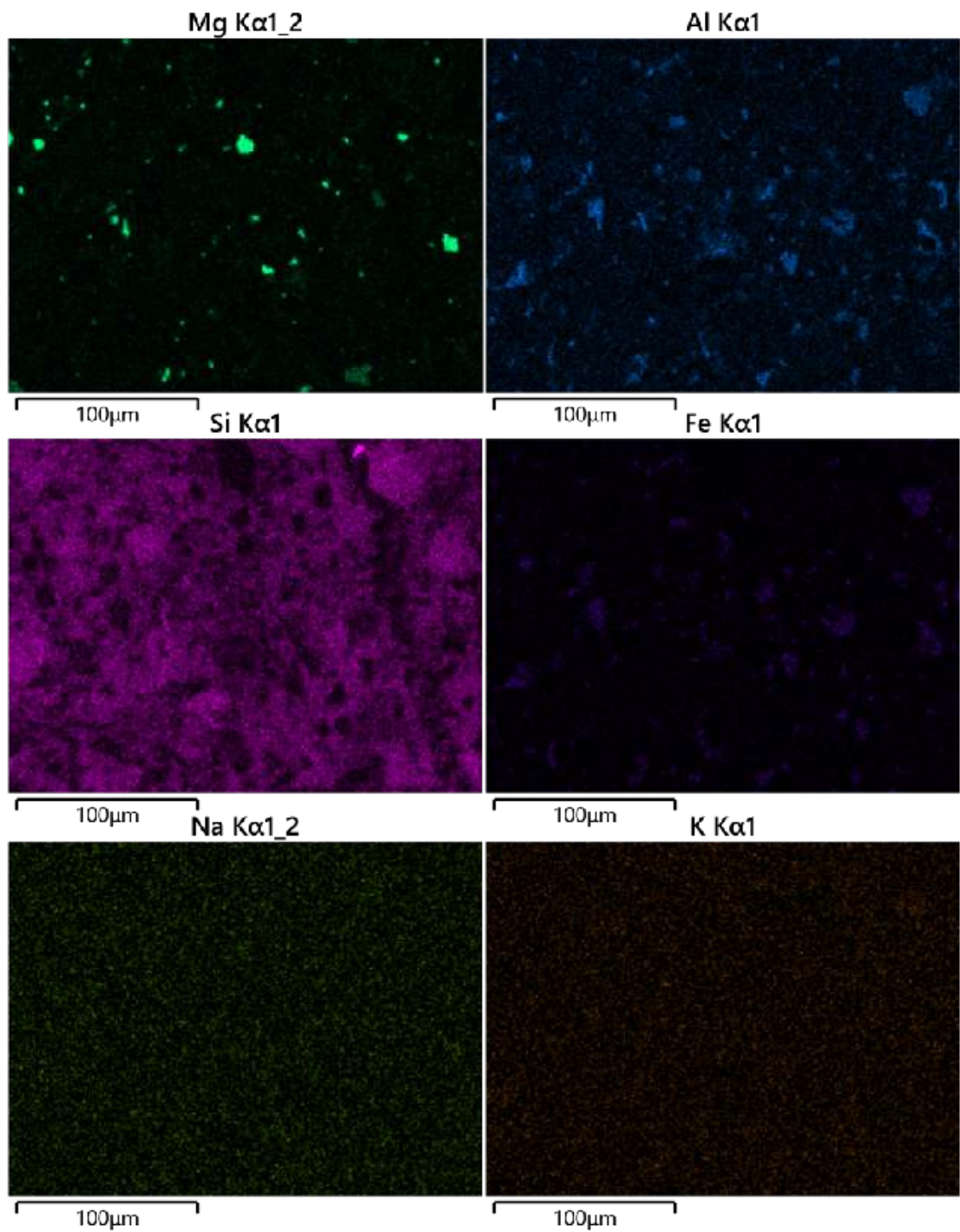
Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 35.



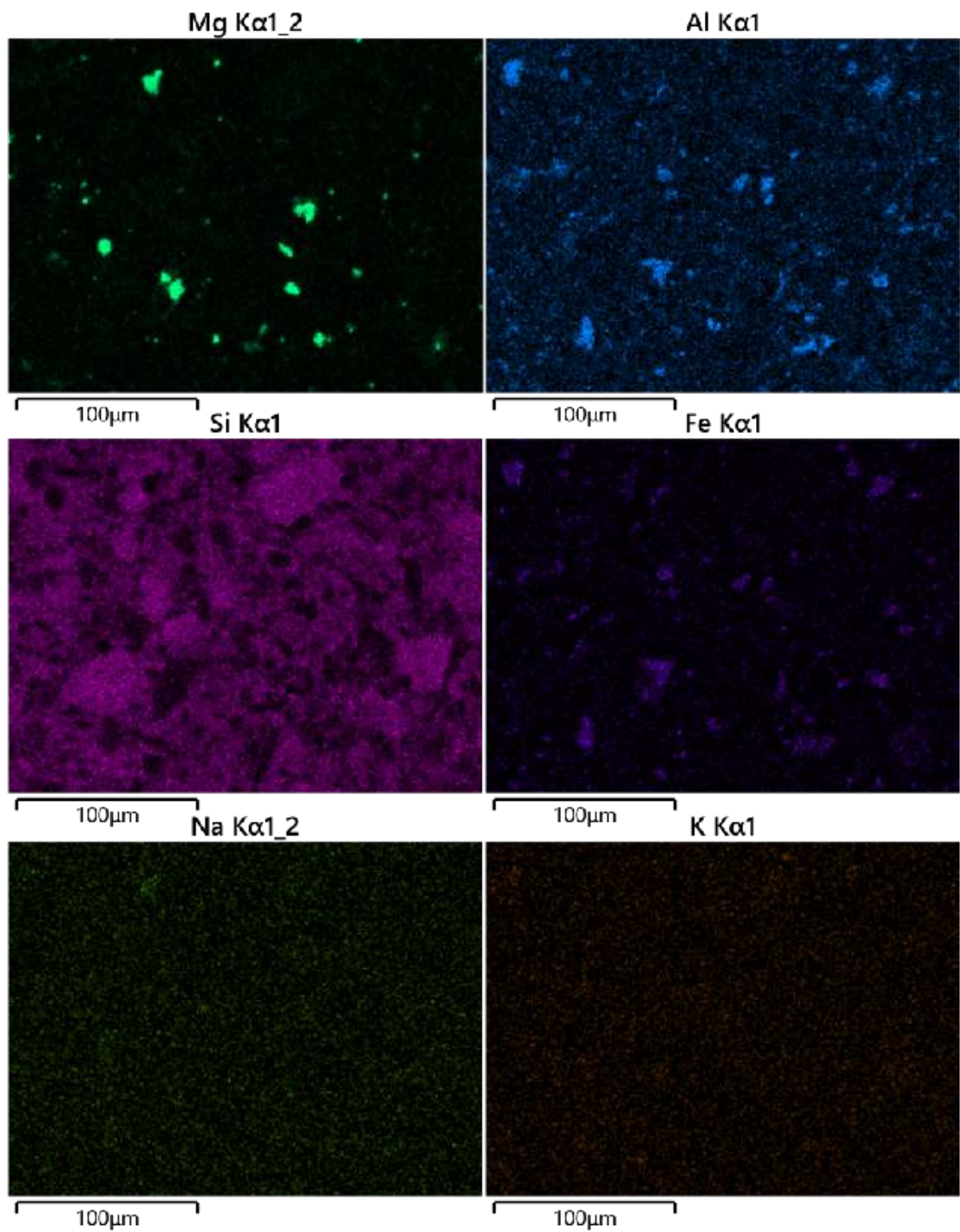
Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 78.



Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 77.



Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 74.



Weitere EDX-Elementverteilungen für Abb. 73.