

AiF-Forschungsvorhaben-Nr.: 16710 N
Bewilligungszeitraum: 01.09.2010 – 28.02.2013

Forschungsthema:

Beeinträchtigung des Sulfatwiderstands flugaschehaltiger Betone und Mörtel durch Magnesiumexposition

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Für Betonbauwerke bedeuten sulfathaltige Wässer und Böden einen Angriff auf deren Dauerhaftigkeit, den sogenannten Sulfatangriff. Besitzt der Beton oder Mörtel keinen ausreichenden Widerstand gegenüber den angreifenden Sulfationen, sind Schädigungen die Folge. Um dies zu vermeiden, enthalten die Regelwerke in Deutschland Festlegungen zur Herstellung und zum Einsatz von Beton mit hohem Sulfatwiderstand. Das in der DIN EN 206-1/DIN 1045-2 verankerte Sicherheitskonzept schreibt bei Sulfatexposition für XA2, d.h. bei einem mäßigen Angriff und für XA3, d.h. bei einem starken Angriff, sowohl die Verwendung von Zement mit hohem Sulfatwiderstand (HS-Zement) als auch die Herstellung von physikalisch dichtem Beton (Begrenzung des Wasserzementwertes und der Mindestzementmenge) vor. HS-Zemente sind nach der in Deutschland bis Juli 2013 gültigen DIN 1164 Portlandzemente (CEM I-HS) mit einem C_3A -Gehalt von höchstens 3 M.-% und einem Al_2O_3 -Gehalt von höchstens 5 M.-% sowie Hochofenzemente (CEM III-HS) mit einem Hüttensandanteil von mindestens 66 M.-%. Ist der mäßige Sulfatangriff auf eine Sulfatkonzentration von bis zu 1500 mg/L beschränkt, kann anstelle eines HS-Zementes auch ein Zement/Steinkohlenflugasche-Gemisch als Bindemittel eingesetzt werden. Steinkohlenflugasche ist hierbei nicht Bestandteil des Zements, sondern Betonzusatzstoff. Je nach Zement muss der Steinkohlenflugaschegehalt im Gemisch mindestens 10 bzw. 20 M.-% betragen:

Herstellung von sulfatwiderstandsfähigem Beton nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2 mit Steinkohlenflugasche nach DIN EN 450;

$(w/z)_{eq} = w/(z + 0,4 f_b) \leq 0,50$; $f_b \leq 0,33 z$; $f_b/(z + f_b) \geq 20$ M.-% bei CEM I, CEM II/A-S, CEM II/B-S, CEM II/A-LL; $f_b/(z + f_b) \geq 10$ M.-% bei CEM II/A-T und CEM II/B-T, CEM III/A

Sulfatgehalt des angreifenden Wassers $SO_4^{2-} \leq 1500$ mg/L

Der Einsatz von Zement/Steinkohlenflugasche-Gemischen bei einem mäßigen Sulfatangriff ist hierzulande seit 1996 geregelt und geht auf vielfältige Untersuchungen zurück, die den positiven Einfluss kalkarmer Steinkohlenflugaschen auf den Sulfatwiderstand belegen. Die deutliche Verbesserung des Sulfatwiderstands wird u.a. auf eine Verfeinerung des Porengefüges und damit eine Verdichtung des Betongefüges zurückgeführt. Obwohl zahlreiche Untersuchungen zum Wirkmechanismus der Flugaschen existieren, ist dieser bis dato noch nicht vollständig aufgeklärt. Dies wird insbesondere bei der Diskussion zum Sulfatwiderstand flugaschehaltiger Mörtel und Betone bei niedriger Temperatur deutlich. Dies ist einer der Gründe, warum bisher nur wenige europäische Länder puzzolan- und flugaschehaltige Zemente als HS-Zemente in ihren nationalen Normen berücksichtigt haben.

Aus der Baupraxis sind bisher keine Probleme bei Verwendung flugaschehaltiger Betone mit hohem Sulfatwiderstand bekannt geworden. Jedoch wurden 2008 und 2009 bei Labor- und

praxisnahen Auslagerungsversuchen Dauerhaftigkeitsprobleme bei Beton- und Mörtelprüfkörpern festgestellt, wenn diese neben dem eigentlichen Sulfatangriff zusätzlich Magnesium im angreifenden Wasser ausgesetzt waren. Dabei lagen die vorkommenden Magnesiumkonzentrationen deutlich unter 200 mg und damit weit unter dem in der Betonnorm bzw. dem in der DIN 4030 genannten Grenzwert von 300 mg für die Expositionsklasse XA1 (schwach angreifend). Sogar in Gegenwart von Magnesiumkonzentrationen von unter 100 mg wurden bei Vorversuchen des Forschungsinstituts der Zementindustrie nach nur wenigen Monaten Exposition signifikante Treibschäden und Gefügeentfestigungen beobachtet. Die gleichen Prüfkörper zeigten hingegen einen hohen Sulfatwiderstand und damit eine gute Dauerhaftigkeit, wenn die angreifende Sulfatlösung kein Magnesium, sondern nur Sulfat in Form von Natriumsulfat enthielt.

2 Forschungsziel und Lösungsweg

Als übergeordnetes Ziel des Forschungsvorhabens galt es zu prüfen, ob weiterhin von einem sicheren, unbedenklichen Einsatz von Portland- und Portlandkompositzement/Steinkohlenflugasche-Gemischen zur Herstellung von Beton mit hohem Sulfatwiderstand für die Verwendung in der Expositionsklasse XA2 auszugehen ist.

Hierzu wurde untersucht, bei welchen Kombinationen aus Portland- bzw. Portlandkompositzement und Steinkohlenflugasche und unter welchen Randbedingungen ein Sulfatangriff durch Lösungen mit 1500 mg Sulfat/L und Magnesiumgehalten von kleiner 300 mg/L zu Schädigungen an Mörteln und Betonen führen kann. Des Weiteren wurde herausgearbeitet, welche Rolle die Flugaschen und welche die verwendeten Zemente spielen und welche Anforderungen an den Beton zu stellen sind, um Schädigungen in der Baupraxis zu vermeiden. Hierzu war es erforderlich, die im Schädigungsfall ablaufenden Reaktionsprozesse zu untersuchen und die ablaufenden Mechanismen zu verstehen.

Die durchgeführten Arbeiten waren in fünf Arbeitspakete aufteilt: AP 1 Beschaffung und Charakterisierung der Ausgangsstoffe; AP 2 Herstellung der Zement/Flugasche-Gemische, der Mörtel- und Betonprüfkörper; AP 3 Vorlagerung mit anschließender Charakterisierung der Prüfkörper (Festigkeit, Porosität, Fotodokumentation); AP 4 Lagerung in Prüf- und Referenzlösung, Untersuchung der Prüfkörper zu definierten Zeitpunkten und AP 5 Gefügeuntersuchungen mittels REM/EDX und XRD.

Tabelle 1 Untersuchte Zemente und Zement/Flugasche-Gemische

Zement	ohne SFA	20 M.-% SFA X	20 M.-% SFA Y	30 M.-% SFA X	30 M.-% SFA Y
CEM I 32,5 R	A0	A20X	A20Y	A30X	A30Y
CEM II/A-LL 32,5 R	B0	B20X	B20Y	B30X	B30Y
CEM II/B-S 42,5 N	C0	C20X	C20Y	-	-
CEM II/B-M (S-LL) 32,5 R	D0	D20X	D20Y	-	-
CEM I 42,5 R-HS	E0	E20X	E20Y	-	-
CEM III/B 42,5 N-HS	F0	F20X	F20Y	-	-

fettgedruckt: neben Mörtel- wurden auch Betonversuche durchgeführt

Es wurden sechs Zemente, davon zwei HS-Referenzzemente, und zwei Steinkohlenflugaschen im Versuchsprogramm eingesetzt. Hieraus wurden zuerst die Zement/Flugasche-Gemische und anschließend die Mörtel- und Betonprüfkörper hergestellt (**Tabelle 1**). Die Prüfkörper wurden vor der Sulfatlagerung vorgelagert. Da ein Einfluss der Vorlagerung erwartet wurde, wurden verschiedene Bedingungen berücksichtigt (**Tabelle 2**).

Tabelle 2 Vorlagerungsbedingungen

14d	2 d in der Form bei 20 °C und 95 % r.F. und danach 12 d in Calciumhydroxidlösung bei 20 °C (Standardvorlagerung)
2d	2 Tage in der Form bei 20 °C und 95 % r.F.
90d	2 d in der Form bei 20 °C und 95 % r.F., danach 88 d in Calciumhydroxidlösung bei 20 °C
14dL	2 d in der Form bei 20 °C und 95 % r.F., danach 12 d im Klimaraum bei 20 °C, 65 % r. F.
28dL	2 d in der Form bei 20 °C und 95 % r.F., danach 26 d im Klimaraum bei 20 °C, 65 % r. F.
90dL	2 d in der Form bei 20 °C und 95 % r.F., danach 88 d im Klimaraum bei 20 °C, 65 % r. F.

Die anschließende Sulfatlagerung (Sulfatangriff) erfolgte ebenfalls bei verschiedenen Bedingungen. Im Wesentlichen wurde der Magnesiumgehalt (0, 160 und 300 mg/L) variiert (**Tabelle 3**). Parallel zu jeder Sulfatlagerung fand auch eine Lagerung in gesättigter Calciumhydroxidlösung (Referenzlösung) statt.

Tabelle 3 Versuchsmatrix für die Mörtel- und Betonversuche in Abhängigkeit der Lagerbedingungen

	Beton	Mörtel			
	T = 8 °C	T = 8 °C		T = 20 °C	
Bindemittel	S1500/160	S1500/300	S1500/160	S1500/0	S1500/160
CEM I	A0	-	A0	-	-
CEM I/20% SFA	A20X,A20Y	A20X,A20Y	A20X,A20Y	A20X,A20Y	A20X,A20Y
CEM I/30% SFA	-	-	A30X,A30Y	-	-
CEM II/A-LL	B0	-	B0	-	-
CEM II/A-LL/20% SFA	B20X,B20Y	B20X,B20Y	B20X,B20Y	-	-
CEM II/A-LL/30% SFA	-	-	B30X,B30Y	-	-
CEM II/A-S	-	-	C0	-	-
CEM II/A-S/20% SFA	-	-	C20X,C20Y	-	-
CEM II/B-M	-	-	D0	-	-
CEM II/B-M/20% SFA	-	-	D20X,D20Y	-	-
CEM I-HS	E0	-	E0	-	-
CEM I-HS/20% SFA	-	-	E20X,E20Y	-	-
CEM III/B-HS	F0	-	F0	-	-
CEM III/B-HS/20% SFA	-	-	F20X,F20Y	-	-

S1500/0 ≙ nur Natriumsulfatlösung (1500 mg SO₄/L)

S1500/160 ≙ Lösung aus Natrium- und Magnesiumsulfat (1500 mg SO₄/L, 160 mg Mg/L)

S1500/300 ≙ Lösung aus Natrium- und Magnesiumsulfat (1500 mg SO₄/L, 300 mg Mg/L)

Die Auswirkungen des Sulfatangriffs wurden anschließend durch die Bestimmung der relativen Längenänderung, des dynamischen E-Moduls, der Porosität, der visuell erkennbaren Veränderungen und durch mikroanalytische Gefügecharakterisierung ermittelt.

3 Ergebnisse

3.1 Allgemein

Der Vergleich des Sulfatwiderstands von Mörtel- und Betonprüfkörpern aus zahlreichen Versuchen mit magnesiumfreien (S1500/0) und magnesiumhaltigen Prüflösungen (S1500/160 und S1500/300) erlaubt die Folgerung, dass Magnesium einen verschärfenden Einfluss auf den Sulfatangriff haben kann. Allerdings machte sich dieser nur unter bestimmten Prüfbedingungen bemerkbar.

Eine deutliche Verringerung des Sulfatwiderstands wurde insbesondere bei Prüfkörpern auf Basis der flugaschefreien Mörtel und Betone beobachtet, sofern die Zemente von vornherein keinen hohen Sulfatwiderstand aufwiesen. Im Versuchsprogramm waren dies der CEM I, CEM II/A-LL und CEM II/B-S. Die in magnesiumfreier Prüflösung S1500/0 bei 8 °C gelagerten Flachprismen blieben über den gesamten Prüfzeitraum ohne nennenswerte Dehnung. Die in magnesiumhaltiger Prüflösung S1500/160 bei 8 °C gelagerten Flachprismen zeigten hingegen nur über die ersten Monate keine signifikanten Dehnungen. Nach einem Jahr oder später kam es zu einem steilen Dehnungsanstieg (**Bild 1** und **Bild 2**).

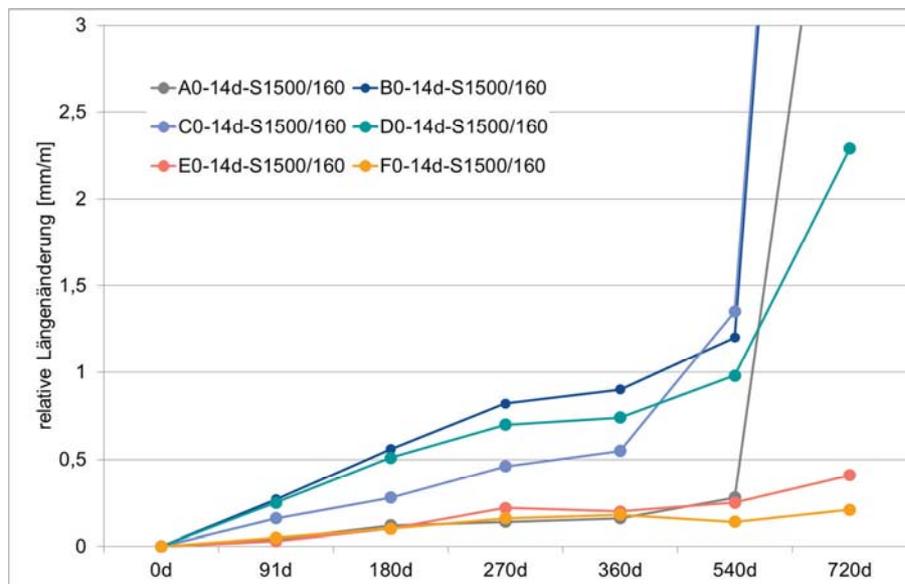


Bild 1

Relative Längenänderung von Mörtelflachprismen, Mörtel ohne Flugasche, 14 Tage Vorlagerung bei 20 °C in Calciumhydroxidlösung, danach Lagerung bei 8 °C in Prüflösung S1500/160

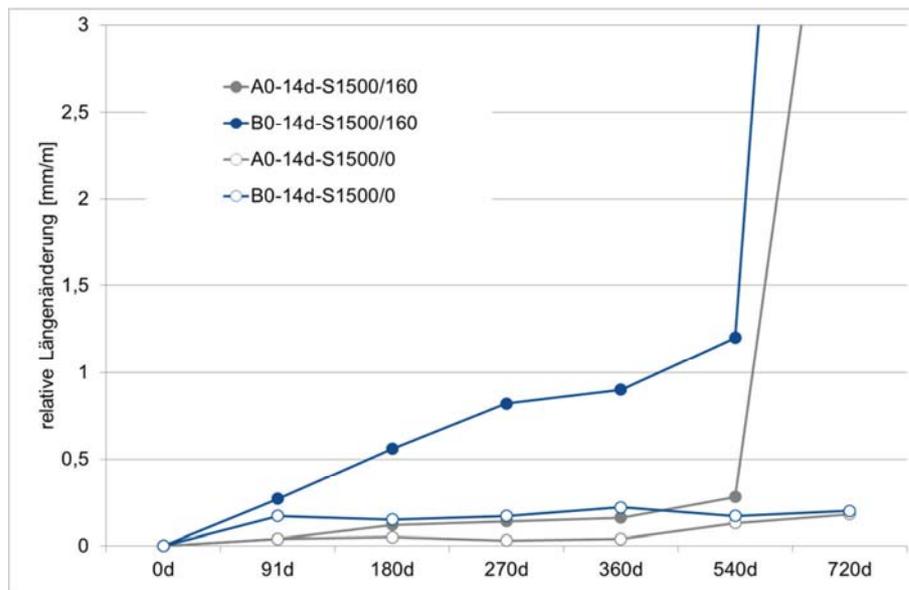


Bild 2

Relative Längenänderung von Mörtelflachprismen, Mörtel ohne Flugasche, 14 Tage Vorlagerung bei 20 °C in Calciumhydroxidlösung, danach Lagerung bei 8 °C in Prüflösung S1500/160 bzw. S1500/0

Damit verbunden waren Abplatzungen, vorwiegend an den Ecken und Kanten der Prüfkörper (**Bild 4** und **Bild 6**). Die Gefügeuntersuchungen zeigten, dass sich sekundärer Ettringit und Thaumasit gebildet hatten, die für die Gefügeentfestigung und die Dehnungen verantwortlich waren. Sekundärer Gips wurde hingegen nicht beobachtet.



Bild 3 Flachprisma des Typs A0 nach zwei Jahren Lagerung in S1500/0 bei 8 °C



Bild 4 Flachprisma des Typs A0 nach zwei Jahren Lagerung in S1500/160 bei 8 °C



Bild 5 Flachprisma des Typs B0 nach zwei Jahren Lagerung in S1500/0 bei 8 °C

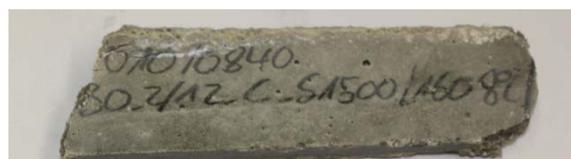


Bild 6 Flachprisma des Typs B0 nach zwei Jahren Lagerung in S1500/160 bei 8 °C

3.1.1 Einfluss der Flugasche

Eine den Voruntersuchungen entsprechende Verschärfung des Sulfatangriffs bei flugaschehaltigen Mörteln konnte nicht in dem erwarteten Ausmaß beobachtet werden. Ausgehend von den Standardprüfbedingungen, mit einer vierzehntägigen Vorlagerung der Mörtelprüfkörper, bzw. einer 28-tägigen Vorlagerung der Betonprüfkörper, wurden bei Lagerung in magnesiumhaltiger Prüflösung bei 8 °C nahezu keine erkennbaren äußeren Schädigungen festgestellt. Zwar zeigten die Flachprismen moderate Dehnungen, doch waren nur leichte oberflächliche Veränderungen ersichtlich, die auf die Bildung von Thaumasit zurückzuführen

waren. Auch zeigten die Dehnungen einen anderen Verlauf als den bei geschädigten Flachprismen flugaschefreier Mörtel typischen Verlauf. Anstatt eines exponentiellen Anstiegs mit zunehmender Schädigung der Prüfkörper, trat zu Beginn ein Dehnungsanstieg ein, der nach wenigen Monaten abflachte und anschließend nahezu unverändert verblieb (**Bild 7**).

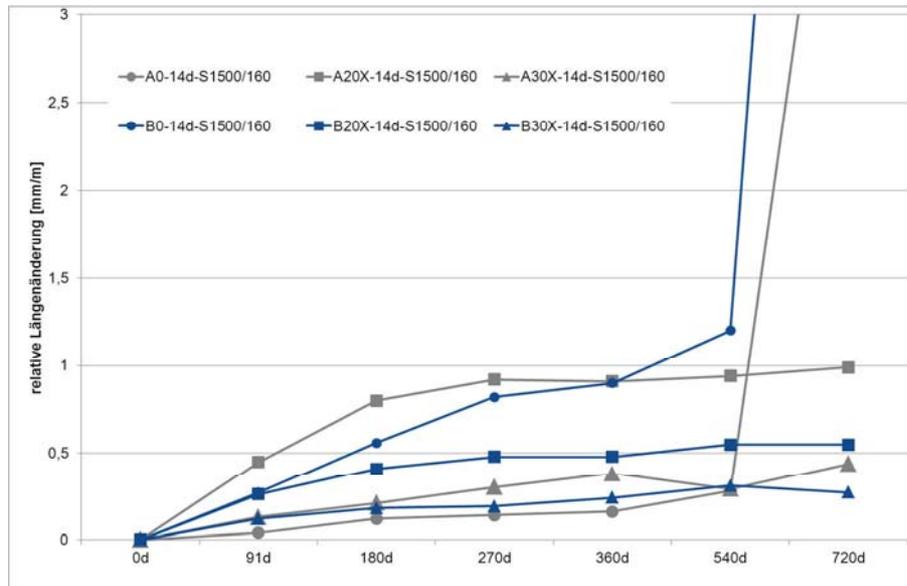


Bild 7

Relative Längenänderung von Mörtelflachprismen, Mörtel mit und ohne Flugasche, 14 Tage Vorlagerung bei 20 °C in Calciumhydroxidlösung, danach Lagerung bei 8 °C in Prüflösung S1500/160

Eine Erklärung hierfür geht davon aus, dass schon zu Beginn reichlich Sulfationen in das Gefüge eindringen. Diese bildeten jedoch keine relevanten Mengen an Treibphasen, wie sek. Ettringit oder sek. Gips. Stattdessen wurden sie eher physikalisch von den C-S-H-Phasen aufgenommen. Hierdurch trat zwar auch eine gewisse Gefügedehnung auf. Damit waren aber keine Entfestigungen oder Rissbildungen verbunden. Die Spektren in **Bild 8** und **Bild 9** zeigen typische Elementzusammensetzungen des Zementsteins in etwa 300 µm Abstand unterhalb der Oberfläche, bei einer flugaschefreien und einer flugaschehaltigen Probe, bei Lagerung in S1500/160 bei 8 °C. Die flugaschehaltige Probe zeigt einen höheren Schwefel-Peak als die flugaschefreie Probe und hat damit zu diesem Zeitpunkt mehr Sulfat ins oberflächennahe Gefüge aufgenommen.

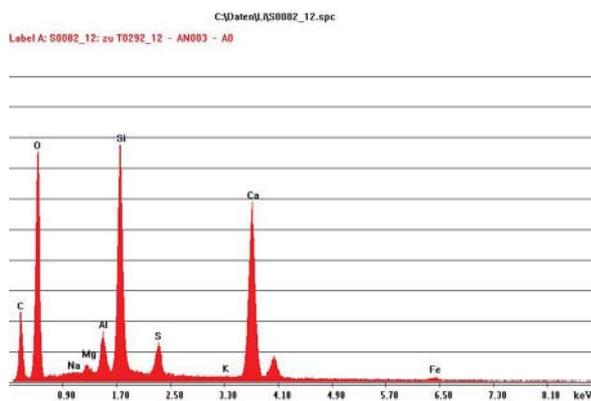


Bild 8 EDX-Analyse, ca. 300 µm vom Rand entfernt, bei der Probe A0 nach einem Jahr Lagerung in S1500/160 bei 8 °C

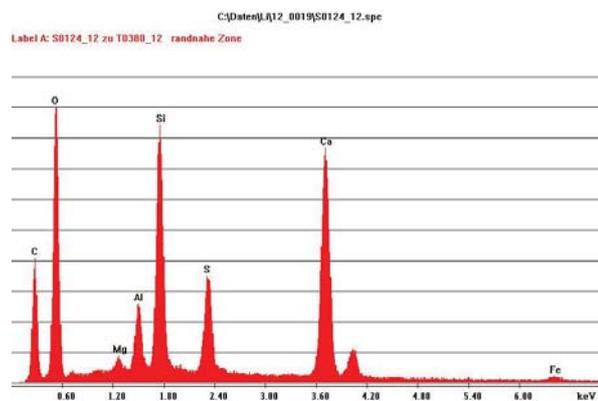


Bild 9 EDX-Analyse, ca. 300 µm vom Rand entfernt, bei der Probe A20X nach einem Jahr Lagerung in S1500/160 bei 8 °C

Bei den Betonwürfeln auf Basis der Zement/Flugasche-Gemische kam es nur zu leichten Abplatzungen, insbesondere an den Würfecken. Allerdings war damit kein Rückgang der Druckfestigkeit verbunden. Mit zunehmendem Alter stieg auch bei diesen Prüfkörpern die Druckfestigkeit weiter an und verblieb auf dem Niveau der in Referenzlösung gelagerten Prüfkörper. Die erkennbaren Schädigungen waren rein oberflächlich. Aufgrund der Lagerung bei 8 °C traten die Abplatzungen hauptsächlich durch die Bildung von gefügeentfestigendem Thaumasit ein.

Zwischen den beiden Flugaschen SFA X und SFA Y kam es nur zu geringen Unterschieden. Tendenziell zeigten Prüfkörper mit Flugasche SFA Y geringere Dehnungen und Schädigungen und damit einen höheren Sulfatwiderstand als die mit Flugasche SFA X. Dies bestätigt die Erwartungen, dass die Gemische mit weniger reaktiven Flugaschen (hier SFA X) einen geringeren Sulfatwiderstand aufweisen als die mit der anderen Flugasche.

Eine Erhöhung des Anteils an Flugasche von 20 auf 30 M.-% Flugasche im Gemisch mit Zement führte zu einer Verbesserung des Sulfatwiderstands. Die Prüfkörper zeigten geringere Dehnungen und keine erkennbaren Schädigungen (**Bild 7**).

3.1.2 Vorlagerung

Die Vorlagerung hatte einen entscheidenden Einfluss auf das Untersuchungsergebnis. Wurde die Vorlagerungszeit der Mörtelflachprismen von 14 auf 2 Tage verringert, folgten schon nach wenigen Monaten hohe Dehnungen, in dessen Folge die Prüfkörper zerfielen (**Bild 10** bis **Bild 13**). Durch den zu geringen Fortschritt der puzzolanischen Reaktion der Flugasche war das Gefüge zu Beginn des Sulfatangriffs weniger dicht als bei längerer Vorlagerung. Es konnte verstärkt Sulfat eindringen. Dort wurde es vom vorhandenen C-S-H adsorbtiv aufgenommen oder reagierte zu sek. Ettringit.



Bild 10 Flachprisma des Typs A20Y mit 2 Tagen Vorlagerung, nach zwei Jahren Lagerung in S1500/160 bei 8 °C



Bild 11 Flachprisma des Typs B20Y mit 2 Tagen Vorlagerung, nach zwei Jahren Lagerung in S1500/160 bei 8 °C



Bild 12 Flachprisma des Typs A20Y mit 14 Tagen Vorlagerung, nach zwei Jahren Lagerung in S1500/160 bei 8 °C



Bild 13 Flachprisma des Typs B20Y mit 14 Tagen Vorlagerung, nach zwei Jahren Lagerung in S1500/160 bei 8 °C

Eine verlängerte Vorlagerung, hier 90 anstatt 14 Tage, sollte demnach die Sulfatbeständigkeit erhöhen, da die Flugasche mehr Zeit zur puzzolanischen Reaktion hat und damit verstärkt zur Gefügeverdichtung beitragen kann. Dies wurde auch in den Voruntersuchungen

beobachtet. Allerdings konnte der Effekt in diesem Forschungsvorhaben nicht im erwarteten Umfang nachvollzogen werden. Zum einen blieben schon die 14 Tage vorgelagerten Flachprismen nahezu ungeschädigt und zum anderen traten bei Gemischen aus CEM I mit Flugasche und CEM II/A-LL mit Flugasche auch nach 90 Tagen Vorlagerung deutliche Dehnungen an Prüfkörpern auf, wenngleich hiermit keine relevanten Schädigungen korrelierten. Eine weitere Variation der Vorlagerung betraf die Vorlagerungsatmosphäre. Standardmäßig wurden die Prüfkörper nach dem Ausschalen bei 20 °C in gesättigter Calciumhydroxidlösung vorgelagert. Alternativ fand die Vorlagerung nach dem Ausschalen im Klimaraum bei 20 °C und 65 % r. F. statt. Zwar zeigten die Mörtelflachprismen zu Beginn erhöhte Dehnungen, allerdings blieben diese dann über den gesamten Versuchszeitraum auf nahezu unverändertem Niveau und ohne erkennbare Schäden. Erfolgte die Vorlagerung über 28 anstatt 14 Tage im Klimaraum bei 20 °C und 65 % r. F., fielen die Dehnungen höher aus und es kam zu Abplatzungen an den Flachprismen. Ansonsten zeigte die Vorlagerung in Luft insbesondere bei den Normprismen auf Basis der flugaschefreien Zemente CEM I und CEM II/A-LL einen negativen Einfluss. Es kam zu einem signifikanten Abfall des dynamischen E-Moduls und einer erkennbaren Oberflächenentfestigung. Bei den flugaschehaltigen Prüfkörpern trat dieser Effekt allerdings nicht auf. Bei den 90 Tage in Luft oder in Calciumhydroxidlösung vorgelagerten Prüfkörpern kam es zu keinen Schäden und keiner Verringerung des dynamischen E-Moduls oder der Druckfestigkeit.

3.1.3 Temperatur

Im Versuchsprogramm wurden nur sehr wenige Versuche, und zwar nur mit dem CEM I, bei einer Lagerungstemperatur von 20 °C durchgeführt. Die Mörtelprüfkörper auf Basis des CEM I mit SFA X bzw. SFA Y zeigten nur leichte Dehnungen, hohe Druckfestigkeiten und einen kontinuierlich ansteigenden dynamischen E-Modul. Visuell waren keinerlei Schädigungen erkennbar (**Bild 16** und **Bild 17**). Zum Vergleich zeigen die Bilder **Bild 14** und **Bild 15** die entsprechenden bei 8 °C gelagerten Prüfkörper.



Bild 14 Flachprisma des Typs A20X nach zwei Jahren Lagerung in S1500/160 bei 8 °C



Bild 15 Flachprisma des Typs A20Y nach zwei Jahren Lagerung in S1500/160 bei 8 °C



Bild 16 Flachprisma des Typs A20X nach zwei Jahren Lagerung in S1500/160 bei 20 °C



Bild 17 Flachprisma des Typs A20Y nach zwei Jahren Lagerung in S1500/160 bei 20 °C

3.1.4 Zementart

Erwartungsgemäß zeigten die Referenzzemente (E, F) unter allen Prüfbedingungen einen hohen Sulfatwiderstand. Weder die zusätzliche Magnesiumexposition noch die Zugabe von 20 M.-% Flugasche hatten einen negativen Einfluss auf den Sulfatwiderstand.

Die vier anderen Zemente zeigten hingegen Unterschiede im Sulfatwiderstand, sofern es sich um die flugaschefreien Mörtelproben handelte. Beim CEM I, CEM II/A-LL und CEM II/B-S kam es nach 2 Jahren Lagerung bei 8 °C in S1500/160 zu massiven Schädigungen. Der CEM II/B-M (S-LL) zeigte diese Schädigungen nicht, obwohl am Ende der Prüfdauer erhöhte Dehnungen von rd. 2,3 mm/m vorlagen. Der Grund hierfür liegt vermutlich in einer variierenden Zusammensetzung der C-S-H-Phasen und der unterschiedlichen Form der Sulfataufnahme.

Die flugaschehaltigen Mörtelprüfkörper verhielten sich bei allen vier Zementen ähnlich gut, so dass hieraus keine Differenzierung der Sulfatbeständigkeit abgeleitet werden konnte. Es bestätigte sich der Ansatz der Flugascheregelung (nach DIN1045-2 bzw. DAfStb-Rundschreiben), wonach durch Steinkohlenflugasche der Sulfatwiderstand von Beton erhöht wird.

Ein besonderes Verhalten zeigten auch die nur 2 Tage vorgelagerten Prüfkörper auf Basis des CEM II/B-M (S-LL) mit 20 M.-% SFA X (D20X). Nach 2 Jahren Lagerung bei 8 °C in S1500/160 waren die Flachprismen vollständig intakt, ohne jegliche erkennbare Veränderung (**Bild 18**). Dennoch zeigten die Flachprismen eine relative Längenänderung von rd. 2,7 mm/m, einen Wert, bei denen ansonsten die meisten anderen Proben bereits starke Risse aufwiesen. Die Probe D20X zeigt, dass eine hohe Dehnung des Prüfkörpers bei diesem Prüfverfahren nicht unbedingt mit Gefügeentfestigung, Rissbildung oder Abplatzungen verbunden sein muss. Die Ursache hierfür wird wie schon zuvor erwähnt, in der variierenden Zusammensetzung der C-S-H-Phasen und der unterschiedlichen Form der Sulfataufnahme gesehen.

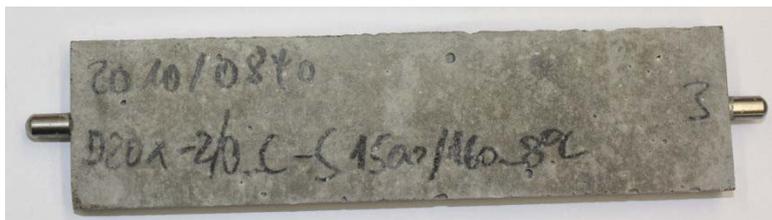


Bild 18 Flachprisma der Probe D20X, mit zwei Tagen Vorlagerung (2d), nach 2 Jahren Lagerung in S1500/160 bei 8 °C

3.1.5 Betonversuche

Den Zustand der Betonprüfkörper am Ende der Sulfatlagerung zeigen **Bild 19** bis **Bild 26**. Die Betonwürfel auf Basis der beiden HS-Referenzzemente (E, F) blieben erwartungsgemäß ungeschädigt. Ebenfalls erwartungsgemäß, waren die Betonwürfel auf Basis des Portland- und des Portlandkalksteinzements geschädigt und zeigten somit keinen hohen Sulfatwiderstand. Es kam zu Abplatzungen an Ecken und Kanten. Im Gemisch mit 20 M.-% Flugasche war der Sulfatwiderstand der Betone hingegen deutlich erhöht. Jedoch kam es auch hier vereinzelt zu leichten Abplatzungen an Ecken und Kanten, insbesondere bei Verwendung von Flugasche SFA X.

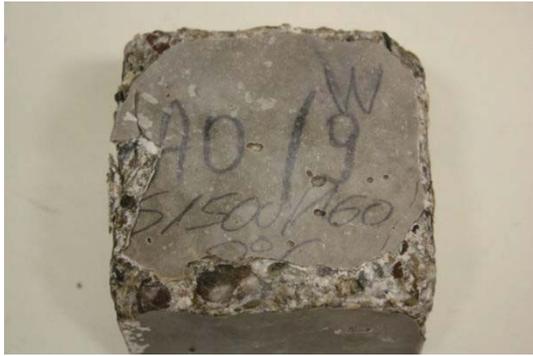


Bild 19 CEM I ohne Flugasche, 2 Jahre Lagerung bei 8 °C in S1500/160



Bild 20 CEM II/A-LL ohne Flugasche, 2 Jahre Lagerung bei 8 °C in S1500/160

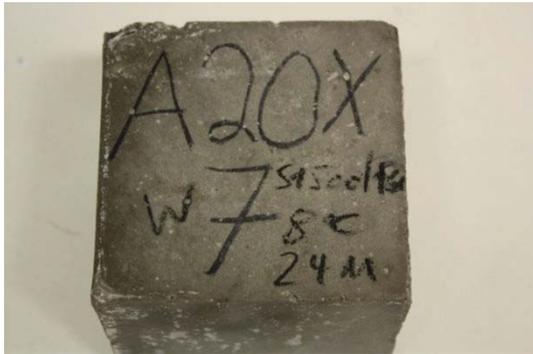


Bild 21 CEM I mit 20 M.-% SFA X, 2 Jahre Lagerung bei 8 °C in S1500/160

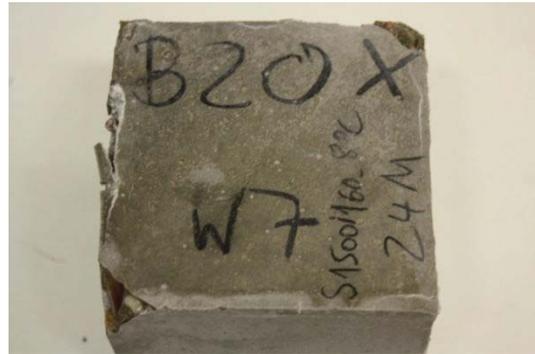


Bild 22 CEM II/A-LL mit 20 M.-% SFA X, 2 Jahre Lagerung bei 8 °C in S1500/160

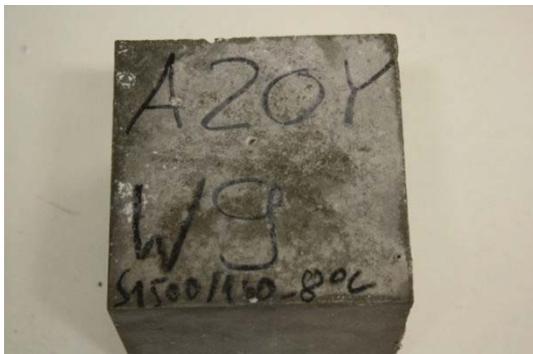


Bild 23 CEM I mit 20 M.-% SFA Y, 2 Jahre Lagerung bei 8 °C in S1500/160



Bild 24 CEM II/A-LL mit 20 M.-% SFA Y, 2 Jahre Lagerung bei 8 °C in S1500/160



Bild 25 CEM I-HS ohne Flugasche, 2 Jahre Lagerung bei 8 °C in S1500/160

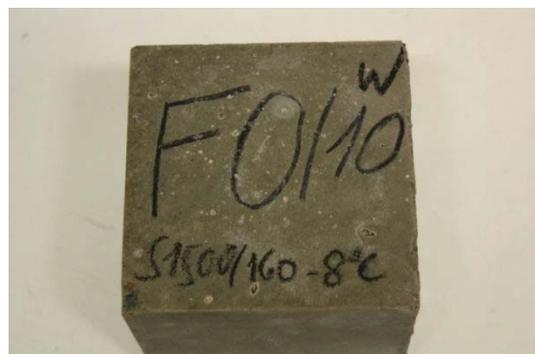


Bild 26 CEM III/B-HS ohne Flugasche, 2 Jahre Lagerung bei 8 °C in S1500/160

3.1.6 Unterschiede zu den Ergebnissen der Vorversuche

Im Vergleich zu den Ergebnissen der VDZ-Vorversuche und der Untersuchungen, die vom Deutschen Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb) initiiert waren, fiel die Verschärfung des Sulfatwiderstands durch Magnesiumexposition im hier beschriebenen Versuchsprogramm deutlich schwächer aus. Im Wesentlichen wird dies auf die Unterschiede zwischen den verwendeten Steinkohlenflugaschen und dem C₃A-Gehalt der Zemente zurückgeführt. Die im DAfStb-Projekt eingesetzte Steinkohlenflugasche hatte aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften eine deutlich geringere Reaktivität als die beiden hier im Versuchsprogramm eingesetzten Flugaschen. Deshalb verbesserten die Flugaschen durch ihre stärkere und früher einsetzende Puzzolanität den Sulfatwiderstand deutlicher als im DAfStb-Projekt.

3.2 Reaktionsmechanismus

Aus den hier beschriebenen Untersuchungsergebnissen, in Verbindung mit Erkenntnissen aus anderen im Forschungsinstitut durchgeführten Untersuchungen, konnte der folgende Reaktionsmechanismus abgeleitet werden.

Aufgrund einer verhältnismäßig kurzen Vorlagerungszeit (hier 2 oder 14 Tage) fand bis zum Beginn der Sulfatlagerung nur eine unzureichende puzzolanische Reaktion der Flugasche statt. Dieser Effekt verstärkte sich, je geringer die Reaktivität der Flugasche war. Im Vergleich zu Prüfkörpern ohne Flugasche, wurde die Entwicklung der Gefügedichtigkeit verzögert und damit der physikalische Anteil des Sulfatwiderstands der flugaschehaltigen Prüfkörper deutlich verringert. Die Sulfatlagerung bei 8 °C verstärkte diesen Effekt weiter.

Aufgrund der Magnesiumexposition kam es zu einer weiteren Schwächung des Zementsteingefüges. Denn das aus der Sulfatlösung herrührende Magnesium reagierte mit dem aus der Zementhydratation stammenden Calciumhydroxid zu Magnesiumhydroxid und Calciumsulfat. Hierdurch wurde der Flugasche das für die puzzolanische Reaktion benötigte Calciumhydroxid entzogen. Im oberflächennahen Bereich der Prüfkörper wurde die puzzolanische Reaktion der Flugasche dadurch noch weiter gehemmt.

Das bei der Reaktion entstandene Calciumsulfat wurde vermutlich zur Bildung von Ettringit verbraucht, da sich kein Gips im Gefüge nachweisen ließ.

Da das Calciumhydroxid für die Reaktion mit Magnesium oder die puzzolanische Reaktion mit Flugasche verbraucht wurde, verringerte sich der pH-Wert in den oberflächennahen Bereichen der Prüfkörper. Der hier zuvor gebildete Ettringit war bei der gewählten niedrigen Umgebungstemperatur von 8 °C und einem herabgesetzten pH-Wert nicht mehr stabil und wandelte sich zu Thaumasit um. Bei 20 °C ist dieser Reaktionsweg hingegen sehr viel weniger wahrscheinlich. Zugleich ist bei 8 °C auch die Umwandlung von C-S-H-Phasen in Thaumasit thermodynamisch wesentlich wahrscheinlicher als bei 20 °C. Durch eine so ermöglichte massive Thaumasitbildung kam es bei betroffenen Prüfkörpern zu einer nahezu vollständigen Entfestigung des oberflächennahen Zementsteingefüges. Das für die Thaumasitbildung notwendige Carbonat wurde entweder über die Zementkomponenten (Kalksteinmehl), das angreifende Wasser oder die Atmosphäre bereitgestellt. Die Gegenwart von atmosphärischem und von im Wasser gelöstem Carbonat zeigte sich ebenfalls in der omnipräsenten Oberflächencarbonatisierung.

Die Reaktionen laufen auch bei einer niedrigen Sulfatkonzentration von 1500 mg/L ab.

Der Calciumaluminatgehalt des Klinkers war ebenfalls von Bedeutung. Denn die sich bei der Hydratationsreaktion bildende primäre Ettringitmenge ist abhängig vom C_3A -Gehalt. Je höher dieser ist, umso mehr Ettringit kann sich in Folge in Thaumasit umwandeln.

Die Kombination der Einflüsse machte sich insbesondere im oberflächennahen Gefüge der Prüfkörper bemerkbar. Waren alle Faktoren gleichzeitig erfüllt, war die Gefügeausbildung unzureichend und Sulfat konnte verstärkt von außen in das Gefüge eindringen und dort Thaumasit bilden.

Bild 27 bis **Bild 30** zeigen anhand einer Probe auf Basis von Portlandkalksteinzement mit 20 M.-% Flugasche sich im Gefüge ausgebildete Thaumasitbereiche. Erkennbar ist auch die oberflächennahe Brucitschicht.

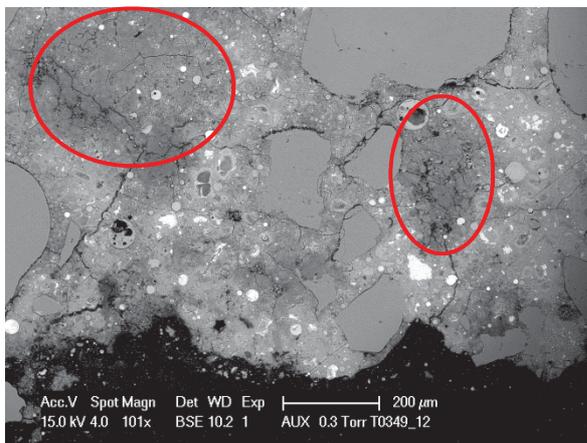


Bild 27 Rasterelektronenmikroskopische Anschliffaufnahme der Randzone eines Mörtelprismas mit CEM II/A-LL und 20 M.-% Flugasche SFA X, 14 Tage Vorlagerung, nach 1 Jahr in S1500/160 bei 8 °C (B20X-14d-S1500/160), V = 100, Thaumasit in rot markierten Bereichen

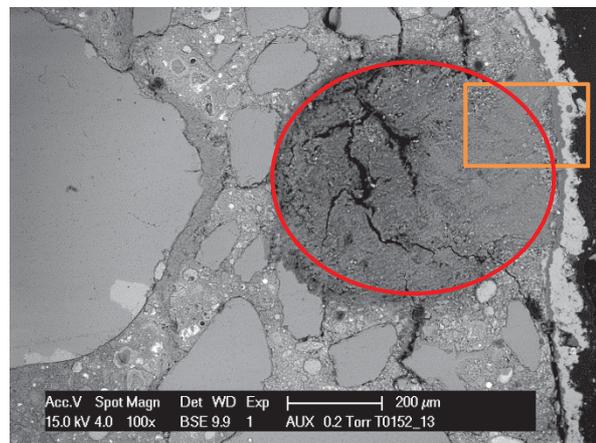


Bild 28 Rasterelektronenmikroskopische Anschliffaufnahme der Randzone eines Mörtelprismas mit CEM II/A-LL und 20 M.-% Flugasche SFA X, 14 Tage Vorlagerung, nach 2 Jahren in S1500/300 bei 8 °C (B20X-14d-S1500/300), V = 100, Thaumasit im rot markierten Bereich

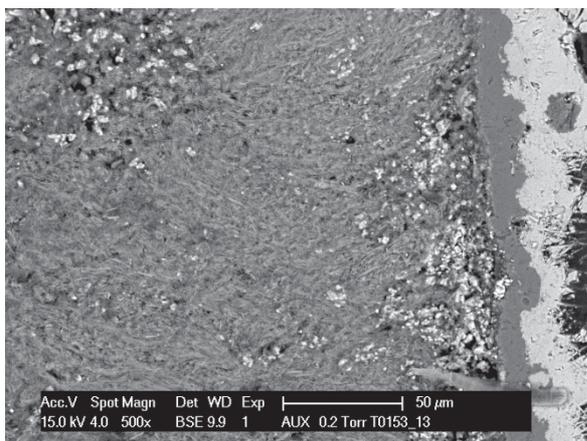


Bild 29 Rasterelektronenmikroskopische Anschliffaufnahme, Ausschnittvergrößerung von **Bild 28**, V = 500, die oberflächliche Carbonatschicht ist hell, die darunter liegende Brucitschicht dunkel

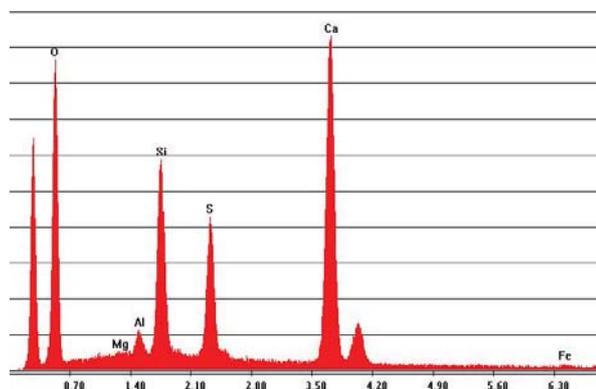


Bild 30 EDX-Fensteranalyse zu **Bild 29**, zeigt die typische Elementzusammensetzung von Thaumasit

Das Magnesium führte zu einer Verschärfung des Sulfatangriffs an den Oberflächen der Prüfkörper, weil durch die Reaktion mit dem Calciumhydroxid der pH-Wert herabgesetzt, gleichzeitig die puzzolanische Reaktion der Flugasche gehemmt und eine Thaumasitbildung ermöglicht wurde. Daher kam es bei Lagerung in magnesiumfreier Prüflösung zu keiner schädigenden Thaumasitbildung.

4 Zusammenfassung der Forschungsergebnisse

Ziel des Forschungsvorhabens war es, zu untersuchen, ob durch die Anwesenheit von geringen Mengen Magnesium (< 300 mg/L) eine Verschärfung eines Sulfatangriffs eintreten kann und welche Mechanismen hierfür in Betracht kommen. Dahinter steckt die Frage, ob es trotz Einhaltung der derzeitigen technischen Regeln für die Zusammensetzung von Beton mit hohem Sulfatwiderstand, auf Basis eines Zement/Flugasche-Gemisches, zu einem treibenden oder gefügeentfestigenden Angriff kommen kann, wenn das angreifende Medium sowohl Sulfat als auch Magnesium enthält. Es sollte geklärt werden, ob hierdurch der sichere, unbedenkliche Einsatz von insbesondere Portland- und Portlandkalksteinzement/Flugasche-Gemischen zur Herstellung von Beton für die Verwendung in der Expositionsklasse XA2 beeinträchtigt wird.

Für die Versuche wurden sechs Zemente, vier mit bekanntermaßen niedrigem Sulfatwiderstand (CEM I 32,5 R, CEM II/A-LL 32,5 R, CEM II/B-S 42,5 N, CEM II/B-M (S-LL) 32,5 R und zwei mit hohem Sulfatwiderstand (CEM I 42,5 R-HS, CEM III/B 42,5 N-HS) ausgewählt. Hinzu kamen zwei deutsche Steinkohlenflugaschen unterschiedlicher Provenienz.

Es wurden sowohl Prüfkörper aus Normmörtel-Mischungen nach DIN EN 196-1 mit 0, 20 und 30 M. % Flugasche als auch Betonprüfkörper mit 0 und 20 M.-% Flugasche ($k=0,4$) hergestellt und in praxisnahen Sulfatlösungen sowie in Referenzlösung über zwei Jahre gelagert.

Die Vorlagerung der Prüfkörper erfolgte nach dem Ausschalen entweder bei 20 °C in gesättigter Calciumhydroxidlösung oder im Klimaraum an Luft bei 20 °C und 65 % r. F. Die Länge der Vorlagerung wurde zwischen 2, 14, 28 oder 90 Tage variiert.

Bei den praxisnahen Prüflösungen handelte es sich um Sulfatlösungen mit einem Sulfatgehalt von 1500 mg/L und einem Magnesiumgehalt von 0, 160 oder 300 mg/L. Die Referenzlösung bestand aus einer gesättigten Calciumhydroxidlösung. Alle Lösungen wurden in regelmäßigen Abständen erneuert. Die Zusammensetzung der Prüflösung wurde bei einigen dieser Termine untersucht. Die Lagerung in Prüf- und Referenzlösung erstreckte sich über 2 Jahre und erfolgte bei 8 °C und nur für einzelne Proben zusätzlich auch bei 20 °C.

Visuelle Veränderungen wurden bei allen Prüfkörpern bewertet und dokumentiert. Relative Längenänderungsmessungen wurden an Mörtelflachprismen durchgeführt. An Mörtelnormprismen wurden Resonanzfrequenzmessungen zur Bestimmung des dynamischen Elastizitätsmoduls vorgenommen und die Druckfestigkeit bestimmt. Druckfestigkeiten und Porenverteilungen wurden auch an Betonprüfkörpern ermittelt. Gefügeuntersuchungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt.

Zu starken Längenänderungen und signifikanten Schäden an Prüfkörpern kam es nur bei Lagerung in magnesiumhaltiger Prüflösung. Damit wurde nachgewiesen, dass Magnesium auch in einer Konzentration von ≤ 300 mg/L zu einer Verschärfung des Sulfatangriffs beitragen kann. Betroffen waren im Wesentlichen die Prüfkörper auf Basis der nicht sulfatbestän-

digen Zemente CEM I, CEM II/A-LL und CEM II/B-S. Die beiden Referenzzemente CEM I-HS und CEM III/B-HS sowie der CEM II/B-M (S-LL) zeigten hingegen keine Beeinträchtigung des Sulfatwiderstands. Bei den schwerpunktmäßig untersuchten Gemischen aus Portlandzement bzw. Portlandkalksteinzement mit Steinkohlenflugasche wurde unter bestimmten Prüfbedingungen ebenfalls eine Verschärfung des Sulfatangriffs beobachtet. Gleiches galt auch für Gemische aus CEM II/B-S und Flugasche. Bei den meisten Prüfbedingungen wurde diese Verschärfung jedoch nicht beobachtet.

So traten auch bei Prüfkörpern auf Basis von Zement/Flugasche-Gemischen hohe Dehnungen und signifikante Schäden auf, wenn diese in kombinierter Magnesium-/Natriumsulfatlösung bei 8 °C gelagert wurden und wenn die Prüfkörper vorab nur einer Vorlagerung von 2 oder 14 Tagen ausgesetzt waren. Bei längerer Vorlagerungszeit traten Schädigungen der Prüfkörper erst bei einer Magnesiumkonzentration von 300 mg/L auf. Die Unterschiede zwischen den beiden Flugaschen waren nicht signifikant. Tendenziell trug Flugasche SFA Y aber zu einem höheren Sulfatwiderstand bei als Flugasche SFA X, was gut mit deren höherer Reaktivität erklärt werden kann. Eine Erhöhung des Flugascheanteils von 20 auf 30 M.-% bewirkte eine Verbesserung des Sulfatwiderstands. Allerdings wurden Gemische mit 30 M.-% Flugasche nicht für alle Zemente und nur für wenige Versuchskonstellationen mitgeprüft.

Die Ursache für die beobachteten Dehnungen und Schädigungen der Prüfkörper auf Basis der nicht sulfatbeständigen Zemente beruhte auf den bekannten Reaktionsmechanismen. Sulfat reagierte mit Calciumaluminat zu sekundärem Ettringit. Verschärft wurde der Angriff durch Magnesium, das im oberflächennahen Probenbereich mit Calciumhydroxid reagierte und für eine Herabsetzung des pH-Werts sorgte. Unter den dann eingetretenen Bedingungen war Ettringit thermodynamisch nicht mehr ausreichend stabil und reagierte zu Thaumasit. Das Thaumasit führte zu einer Gefügeentfestigung, nach dem zuvor der sekundäre Ettringit auch Dehnungen verursachte.

Im Falle von Zement/Flugasche-Gemischen sollte Flugasche für einen hohen Sulfatwiderstand sorgen. Allerdings setzt dies voraus, dass die Flugasche puzzolanisch reagieren und eine Gefügeverdichtung bewirken kann. Bei einer Vorlagerung von 2 oder 14 Tagen mit anschließender Lagerung bei 8 °C war dies nur begrenzt möglich. Daher fand keine ausreichende Gefügeverdichtung statt und somit war der physikalische Anteil, der zur Ausbildung des Sulfatwiderstands beiträgt, nicht so hoch wie bei längeren Vorlagerungen und/oder höheren Umgebungstemperaturen. Zusätzlich sorgte die Reaktion von Magnesium mit Calciumhydroxid für eine Hemmung der puzzolanischen Reaktivitäten, da auch hierfür Calciumhydroxid benötigt wird. Aufgrund der hieraus resultierenden unzureichenden Gefügeentwicklung konnte verstärkt Sulfat in die oberflächennahe Gefügezone eindringen und dort zur Bildung von Thaumasit beitragen. Diese fand in einer dünnen Schicht unterhalb der überwiegend aus Calciumcarbonat aufgebauten, ebenfalls dünnen Oberfläche statt. Im fortgeschrittenen Stadium reichte diese Phasenumbildung für eine Schädigung bis zum Zerfall von Prüfkörpern aus.

Eine Thaumasitbildung fand nicht nur in Mörteln auf Basis von Portlandkalksteinzement/Flugasche-Gemischen, sondern auch in solchen auf Basis von Portlandzement/Flugasche-Gemischen statt. Das für die Bildung von Thaumasit benötigte Carbonat musste folglich nicht in Form von Kalksteinmehl vorliegen. Bekanntermaßen wird CO₂ vom Zementstein auch über die Luft oder Wasser aufgenommen. Ansonsten käme es nicht zur beobachteten Carbonatisierung von Mörteln und Betonen.

Eine schädigende Thaumasitbildung fand nur dort statt, wo durch die Hemmung der Flugaschereaktion und die Herabsetzung des pH-Wertes die notwendigen Bildungsbedingungen vorlagen. Diese Zone umfasste aber nur wenige mm in einem Mörtel- oder Betonkörper. Bei nur 10 mm dünnen Mörtelflachprismen reichte dies aus, damit hohe Dehnungen und ein vollständiger Zerfall eintreten konnten. Bei den Mörtelnormprismen und den Betonprüfkörpern waren die Auswirkungen deutlich geringer. Unabhängig von den eingetretenen geringen Beeinträchtigungen an den bekanntermaßen empfindlichen Ecken und Kanten, fand keine Verringerung der Druckfestigkeit statt. Mögliche Schädigungen betrafen allein die Oberfläche.

Bei den beiden Referenzzementen, dem CEM I-HS und dem CEM III/B-HS, wurde unter allen Prüfbedingungen auch in Gegenwart von Magnesium ein hoher Sulfatwiderstand festgestellt.

Die Verschärfung des Sulfatangriffs durch eine zusätzliche geringe Magnesiumkonzentration sollte daher für die Baupraxis (Sulfatexpositionsklasse XA2) keine oder nur eine sehr geringe Relevanz haben. Dies gilt sowohl für die Verwendung von HS-Zementen als auch für die Verwendung von Gemischen aus Steinkohlenflugasche und Zement, insbesondere Portland- und Portlandkalksteinzement, gemäß der in der DIN EN 206-1/DIN 1045-2 verankerten Regelung.

„Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.“

5 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 16710 N der Forschungsvereinigung Verein Deutscher Zementwerke e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages