

# **Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur

an der Fakultät Bauingenieurwesen der  
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von  
Katrin Bollmann  
aus Magdeburg

Gutachter:                   1. Prof. Dr.-Ing. habil. J. Stark  
                                  2. Prof. Dr.-Ing. habil. U. Ludwig  
                                  3. Prof. Dr.-Ing. habil. D. Knöfel

Tag der Disputation:     31. Mai 2000



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>
	1
<b>2</b>	<b>Erkenntnisstand</b>
	2
2.1	Schadensbilder
	2
2.2	Begriffsbestimmung
	6
2.3	Grundlagen zum Ettringit
	8
2.3.1	Morphologie von Ettringit und Monosulfat
	8
2.3.2	Einfluß der Lösungskonzentration auf die Ettringitbildung
	10
2.3.2.1	Das System $\text{CaO} - \text{CaSO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$
	10
2.3.2.2	Einfluß der Alkalien auf das System $\text{CaO} - \text{CaSO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$
	13
2.3.3	Thermische Stabilität des Ettringits
	17
2.4	Primäre Ettringitbildung
	20
2.4.1	Grundlegende Theorien
	20
2.4.2	Einfluß des pH-Wertes (Alkaligehalt)
	23
2.5	Ettringitbildung im erhärteten Beton
	27
2.5.1	Äußere Sulfatquellen
	28
2.5.2	Innere Sulfatquellen
	28
2.5.2.1	Theorien zur Wärmebehandlung (Temperatur)
	29
2.5.2.2	Theorien zum Frost- und Frost-Tausalz-Angriff
	31
2.5.2.3	Carbonatisierung
	32
2.5.2.4	Klinker als Sulfatquelle
	32
2.5.3	Theorien zum Einfluß von Feuchte
	33
2.5.4	Zusammenhänge mit der AKR
	34
2.5.5	Weitere Einflußfaktoren
	35
2.5.5.1	Betonzusammensetzung
	36
2.5.5.2	Technologische Einflüsse
	38
2.5.5.3	Nutzungsbedingte Einflüsse
	38
2.6	Theorien zu Schädigungsmechanismen im Zusammenhang mit der Ettringitbildung
	39
2.6.1	Expansionstheorien
	39
2.6.2	Vorschädigung
	44
2.6.3	Mögliche Schädigungsmechanismen
	46
2.7	Zusammensetzung der Porenlösung
	46
2.7.1	Einfluß des Alkaligehaltes
	47
2.7.2	Einfluß von Zusatzstoffen
	49
2.7.3	Einfluß von Salzen
	50
2.8	Testmethoden für Betondehnungen infolge Ettringitbildung
	51
<b>3</b>	<b>Offene Fragen und Zielstellung der Untersuchungen</b>
	<b>53</b>

		Seite
<b>4</b>	<b>Angewendete Untersuchungsmethoden</b>	<b>55</b>
4.1	Festigkeitsuntersuchungen	56
4.2	Porositäts-Messungen	56
4.3	Ultraschall-Messungen	56
4.4	Längenänderungs-Messungen	59
4.5	Ermittlung der Masseänderungen / Wasseraufnahme	60
4.6	Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstandes mittels CDF-Test	61
4.7	Mikroskopische Untersuchungen an Dünnschliffen	61
4.8	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM und ESEM)	62
4.9	Gewinnung der Porenlösung aus Zementstein	63
4.10	pH-Wert-Messungen	65
4.11	Chemische Analyse zur Ermittlung der Ionen-Konzentration	66
4.12	Phasenanalytische Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie	66
<b>5</b>	<b>Untersuchungen an gefüggedichten Zementbetonen</b>	<b>68</b>
5.1	Zusammensetzung der Betone und Variation der Randbedingungen	68
5.2	Wechselagerungsprogramm	69
5.3	Veränderung der Festbetonkenngrößen und Gefügeveränderungen	72
5.3.1	Dehnung	72
5.3.2	Masseänderung, Dichte, Porosität	78
5.3.3	Druckfestigkeit	80
5.3.4	Biegezugfestigkeit und Ultraschall-Geschwindigkeit	81
5.3.5	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	83
5.3.6	Kapillare Wasseraufnahme	87
5.4	Schlußfolgerungen zu Einflußfaktoren auf die Gefügeveränderungen	89
<b>6</b>	<b>Untersuchungen an Straßenbetonen (LP-Betone)</b>	<b>91</b>
6.1	Erscheinungsbild alter geschädigter Straßenbetone	91
6.2	Untersuchungen an Straßenbetonen im Labor	96
6.2.1	Zeitraffendes Wechselagerungsprogramm unter Laborbedingungen	96
6.2.2	Zusammensetzung der Betone und Variation der Randbedingungen	98
6.2.3	Veränderung der Festbetonkenngrößen und Gefügeveränderungen	101
6.2.3.1	Dehnung	101
6.2.3.2	Masseänderung	104
6.2.3.3	Ultraschall-Geschwindigkeit und dynamischer E-Modul	105
6.2.3.4	Mikroskopische Untersuchungen	108
6.2.3.5	Schlußfolgerungen zu weiteren Einflußgrößen	118
6.2.4	Untersuchungen an Bohrkernen aus Betonfahrbahnplatten	119
6.3	Untersuchungen zur Frost-Tausalz-Beständigkeit im Zusammenhang mit der Ettringitbildung	121
6.3.1	Ergebnisse der CDF-Prüfung an wechselgelagerten Betonproben	121
6.3.2	Theorien zum Schädigungsmechanismus	125
6.4	Schlußfolgerungen zu Einflußgrößen auf die Gefügeveränderungen	125

		Seite
<b>7</b>	<b>Untersuchungen an LP-haltigen Mörteln</b>	127
7.1	Wechselagerung unter Laborbedingungen	127
7.2	Zusammensetzung der Mörtel und Variation der Randbedingungen	128
7.3	Veränderung der Festbetonkenngrößen und Gefügeveränderungen	130
7.3.1	Dehnung	130
7.3.2	Masseänderung	132
7.3.3	Ultraschall-Geschwindigkeit	134
7.3.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	136
7.4	Vergleich zu Betonen mit unterschiedlichen Alkaligehalten	138
7.5	Schlußfolgerungen zum Einfluß des Alkaligehaltes des Zementes	142
<b>8</b>	<b>Untersuchungen an Zementsteinproben</b>	143
8.1	Untersuchung der Porenlösung	144
8.1.1	Einfluß des w/z-Wertes	145
8.1.2	Einfluß des Alkaligehaltes des Zementes	148
8.1.3	Einfluß von Zusätzen	151
8.2	Veränderung des Alkaligehaltes der Porenlösung durch äußere Einflüsse	153
8.2.1	Auswaschen der Alkalien	153
8.2.2	Wirkung von Tausalzen	156
8.3	Schlußfolgerungen zur Zusammensetzung der Porenlösung	158
<b>9</b>	<b>Stabilität von Ettringit</b>	159
9.1	Ettringit-Synthese bei verschiedenen pH-Werten in der Reaktionslösung	159
9.2	Ettringit-Zersetzung bei hohen pH-Werten	163
9.3	Ettringit-Rekristallisation bei pH-Wert-Absenkung	164
<b>10</b>	<b>Thesen zur Ettringitbildung im erhärteten Beton</b>	166
10.1	Erscheinungsformen des Ettringit	166
10.2	Mechanismen der Ettringitbildung im erhärteten Beton	171
10.3	Möglichkeiten zur Vermeidung der Ettringit-Rekristallisation	172
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	173
<b>12</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	176

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

### Formelzeichen und Abkürzungen

	Einheit	Bedeutung
A	m <sup>2</sup>	Fläche
A <sub>O</sub>	cm <sup>2</sup> /g	spezifische Oberfläche nach Blaine
AF	mm	Abstandsfaktor
AFm	-	eisenhaltige Form des Monosulfats
AFt	-	eisenhaltige Form des Ettringits
AKR	-	Alkali-Kieselsäure-Reaktion
BL	-	Belastungsstufe
β <sub>D</sub>	N/mm <sup>2</sup>	Druckfestigkeit
β <sub>BZ</sub>	N/mm <sup>2</sup>	Biegezugfestigkeit
c	mol/l	Konzentration
DEF	-	verspätete Ettringitbildung (engl.: <b>D</b> elayed <b>E</b> ttringite <b>F</b> ormation)
ΔG	kJ/mol	freie Reaktionsenthalpie
ΔH	kJ/mol	Wärmeinhalt
ΔS	J/mol·K	Entropie
E <sub>dyn</sub>	GPa	dynamischer Elastizitäts-Modul
EA	h:min	Erstarrungsanfang
EE	h:min	Erstarrungsende
EPZ	-	Eisenportlandzement
ε	mm/m	Dehnung
FFT	-	Fast-Fourier-Transformation
FWHM	Δ2-Theta	Halbwertsbreite (engl.: full-width-at-half-maximum)
HOZ	-	Hochofenzement
HS-Zement	-	Zement mit hohem Sulfatwiderstand
KS	-	steife Konsistenz
l	mm	Länge der Meßstrecke
La	%	Gesamtluftgehalt
L 300	%	Mikroluftporengehalt bis 300 µm im Beton
LP	-	Luftporen
m	g	Masse
M	g/mol	Molmasse
NA-Zement	-	Zement mit niedrigem Alkaligehalt
n.b.	-	nicht bestimmt
μ	-	Querdehnzahl
p	%	Gesamtporosität
pCa	-	negativer dekadischer Logarithmus der Calcium-Ionen-Konzentration
pH	-	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoff-Ionen-Konzentration
PZ	-	Portlandzement
ρ <sub>R</sub>	g/cm <sup>3</sup>	Trockenrohdichte
ρ <sub>0</sub>	g/cm <sup>3</sup>	Reindichte

	Einheit	Bedeutung
SEF	-	sekundäre Ettringitbildung (engl.: <b>S</b> ekundary <b>E</b> ttringite <b>F</b> ormation)
s	mm	Schall-Weg
t	s	Zeit
v	km/s	Ultraschall-Geschwindigkeit
w	kg/(m <sup>2</sup> ·h <sup>1/2</sup> )	Wasseraufnahmekoeffizient
w/z-Wert	-	Wasser-Zement-Verhältnis
WA	%	Wasseranspruch

### Abkürzungen für Meßmethoden

CDF	Test für den Frost-Tausalz-Widerstand (engl.: <b>C</b> apillary suction of <b>D</b> eicing solution and <b>F</b> reeze thaw test)
DTA	Differenzthermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESEM	atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop (engl.: <b>E</b> nvironmental <b>S</b> canning <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscop)
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
ICP	Emissionspektroskopie (engl.: <b>I</b> nductively <b>C</b> oupled <b>P</b> lasma)
NMR-Spektroskopie	<b>N</b> uclear <b>M</b> agnetic <b>R</b> esonance Spectroscopy
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SR-EDD	in situ synchrotron energy-dispersive diffraction
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: X-Ray-Diffraction)

### In der Silicatchemie übliche Kurzformen

A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	CaO
S	SiO <sub>2</sub>
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	H <sub>2</sub> O
$\bar{S}$	SO <sub>3</sub>
$\bar{N}$	Natriumäquivalent
C-A-H	Calcium-Aluminat-Hydrate
C-S-H	Calcium-Silicat-Hydrate

## **Vorwort**

Die Erkenntnisse aus der vorliegenden Arbeit zum Thema „Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen“ sollen dazu beitragen, daß Dauerhaftigkeitsprobleme von Betonbauwerken zielsicher vermieden werden können.

Die Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar. Die Ergebnisse basieren teilweise auf Untersuchungen, die durch das Bundesministerium für Verkehr gefördert wurden und mit freundlicher Genehmigung in dieser Arbeit verwendet werden konnten.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. J. Stark danke ich für die Betreuung der Arbeit und sein reges fachliches Interesse am Thema Ettringitbildung. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. U. Ludwig und Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. D. Knöfel für das Interesse, die Diskussionsbereitschaft und die Begutachtung der Arbeit.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des F. A. Finger-Institutes für Baustoffkunde und des Bereiches Bauchemie der Bauhaus-Universität Weimar, die mich durch fachliche Diskussionen und bei dem praktischen und analytischen Teil der Arbeit unterstützt haben, besonders Herrn Mario Neugebauer, Herrn Dr. Bernd Möser, Herrn Dr. Ernst Freyburg, Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Erfurt sowie Herrn Dipl.-Ing. (FH) Hermann Wagner.

Weimar, im Juni 2000

Katrin Bollmann



## **1 Einleitung und Problemstellung**

Seit dem Beginn der Entwicklung des Zementbetons Mitte des 19. Jahrhunderts verbreiterte sich sein Anwendungsgebiet sehr stark. Die ständige Weiterentwicklung der Herstellungs- und Verarbeitungstechnologien und der Einsatz verschiedenster Zusätze im Beton ermöglichen es heute, gezielt auch sehr hohe Betonfestigkeiten zu erreichen, die den Festigkeiten natürlicher Gesteine entsprechen. In Kombination mit präziseren statischen Berechnungen und den vielseitigen Verarbeitungsmöglichkeiten eröffneten sich damit völlig neue Einsatzgebiete und das „künstliche Gestein“ Beton wurde zu einem der wichtigsten Baustoffe. Mit dem steigenden Einsatz des Zementbetons, den veränderten Herstellungs- und Einsatzbedingungen und der hiermit verbundenen ständigen Weiterentwicklung und Anpassung der Betoneigenschaften durch Veränderung der Betonzusammensetzung rückte aber auch das Problem der Dauerhaftigkeit immer mehr in den Vordergrund. Die auftretenden Schadensbilder wurden immer vielfältiger. Auf der Grundlage heutiger Erkenntnisse sind viele Schadensmechanismen bekannt und durch gezielte Auswahl der Ausgangsstoffe und der Betonzusammensetzung vermeidbar. Aber nicht immer sind als Schadensauslöser eindeutige Herstellungs- oder Verarbeitungsfehler bzw. offensichtlich falsch eingesetzte Bindemittel, Zusatzmittel oder Mischungszusammensetzungen feststellbar und die Schadensursachen können häufig nicht vollständig geklärt werden. Grund dafür ist die Komplexität der in dem Mehrkomponentensystem Beton ablaufenden Vorgänge während Herstellung, Erhärtung und Nutzung, die dadurch noch nicht ausreichend erforscht und bewiesen sind.

Zu den bisher noch teilweise ungeklärten Problemen gehören die Vorgänge im Zusammenhang mit der Ettringitbildung im Beton. Während die primäre Ettringitbildung in der Anfangsphase der Hydratation als positiver Effekt die Erstarrungsregelung ermöglicht, wird der Ettringitbildung im erhärteten Beton häufig eine schadensauslösende Rolle zugeschrieben. Es existieren zahlreiche unterschiedliche Hypothesen zu Ursachen, Randbedingungen und zeitlichem Ablauf dieser „sekundären“ „späten“ oder „verspäteten“ Ettringitbildung und den damit verbundenen Schädigungen. Dabei wird die Frage, ob und wie der Ettringit am Schädigungsmechanismus beteiligt ist, nicht einheitlich beantwortet. Es ist nicht erwiesen, ob die Ettringitbildung im erhärteten Beton selbst die primäre Ursache der gefundenen Gefügestörungen ist, oder ob Gefügespannungen durch andere Belastungen (wie z.B. Temperatur- und Feuchtegefälle und Frost-Tausalz-Belastungen) zu Schwachstellen und Vorschädigungen im Gefüge führen, die die Kristallisation von Ettringit fördern und dadurch in der Folge aufgeweitet werden.

So lange Ursachen und Schadensmechanismen im Zusammenhang mit der Ettringitbildung im erhärteten Beton nicht eindeutig geklärt sind, können Schäden an Betonbauwerken auch nicht zuverlässig vermieden werden.

## 2 Erkenntnisstand

### 2.1 Schadensbilder

Schäden infolge von Treiberscheinungen im erhärteten Beton traten mit Beginn der Anwendung des Betons als Baustoff auf und zahlreiche Ursachenforschungen wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts durchgeführt [1]. Die Probleme waren damals noch zumeist auf unsachgemäße Zementzusammensetzungen zurückzuführen, die zu Kalktreiben, Magnesiatreiben, Alkali-Kieselsäure-Reaktion (in Verbindung mit reaktiven Zuschlägen) oder Gipstreiben/Sulfatreiben führten. Solche Schäden können heute über die gezielte Begrenzung des Schadensverursachers im Beton durch entsprechende Zement- und Betonzusammensetzungen vermieden werden. Ebenso kann durch sehr dichte Betongefüge eine nachträgliche Zufuhr von treibenden Stoffen in den Beton eingeschränkt und durch die Wahl der Zementzusammensetzung berücksichtigt werden.

Die dann seit den 40er Jahren zunächst aus den USA bekannt gewordenen Schadensfälle in Verbindung mit nachträglichen treibenden Phasenneubildungen im erhärteten Beton ohne äußere Zufuhr weiterer Reaktionspartner wurden überwiegend durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) verursacht.

Weitere Betonschäden in Form charakteristischer Netzrißbildung und extremer Dehnung sowie Festigkeitsverlusten häuften sich seit den 70er Jahren. Diese Schäden entstanden im Zusammenhang mit einer Ettringitbildung im erhärteten Beton, die als „sekundäre“, „verspätete“ (delayed) oder auch „späte“ (late) Ettringitbildung bezeichnet wird. Bereits im Jahre 1917 wurde der sogenannte „Zementbazillus“ Ettringit von PASSOW und SCHÖNBERG, und fast gleichzeitig auch von NITZSCHE, in einem geschädigten Beton unter dem Mikroskop festgestellt [1]. Eine der ersten Veröffentlichungen über eine betonschädigende Ettringitbildung im erhärteten Beton stammt aus dem Jahre 1945 von LERCH [2], der sich auch auf bereits Jahrzehnte ältere Arbeiten bezieht. Ähnliche Befunde zur Ettringitbildung beschrieben im Jahre 1965 KENNERLEY [3] und im Jahre 1979 VOLKWEIN [4]. Als kennzeichnendes Merkmal solcher Schäden wurde die Bildung großer Ettringit-Kristalle in Poren, Rissen und den Kontaktzonen Zuschlag/Zementstein festgestellt, ohne daß ein äußerer Sulfatangriff stattgefunden hatte.

Schäden im Zusammenhang mit einer Ettringitbildung im erhärteten Beton wurden zunächst überwiegend an wärmebehandelten Betonfertigteilen, wie z.B. Spannbetonschwellen und Außenwandelementen, festgestellt, die während ihrer Nutzung der freien Bewitterung mit häufiger Durchfeuchtung ausgesetzt waren [5, 6]. Betroffen waren vor allem hochwertige Betone mit hohen Festigkeiten und geringer Porosität. Mit Beginn der 80er Jahre wurden deshalb zahlreiche Untersuchungen zu dieser **verspäteten Ettringitbildung** (Delayed Ettringite Formation) oder **sekundären Ettringitbildung** (Secondary Ettringite Formation) im Beton als Folge der Wärmebehandlung durchgeführt und unterschiedliche Hypothesen zum Schadensmechanismus aufgestellt. Mit dem chemisch-mineralogischen Zusammenhang zwischen Wärmebehandlung und Phasenneubildung befaßten sich seit den 80er Jahren in Deutschland u.a. LUDWIG et al. [7 - 12], WIEKER et al. [13 - 17], SYLLA [5] sowie NECK [6].

Das Problem der Ettringitbildung ist jedoch nicht auf wärmebehandelte Betone reduzierbar. In den vergangenen Jahren wurde zunehmend auch in Verbindung mit Schäden an nicht wärmebehandelten Betonbauteilen eine ohne Sulfatzufuhr von außen stattfindende auffällige Ettringitbildung in Gefügestörungen und Poren beobachtet. Auch diese Betone waren während ihrer Nutzung häufig wechselnder Durchfeuchtung und z.T. auch zusätzlicher Tausalzbelastung ausgesetzt (z.B. Fahrbahndecken, Brückenkappen, Fundamente, Staudämme). Teilweise war an

den geschädigten Betonen eine Kombination der nachträglichen Ettringitbildung mit einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion zu beobachten [18 - 20]. Mit den Problemen dieser unter normalen Umgebungsbedingungen an normalverfestigten Betonen stattfindenden, häufig als **späte Ettringitbildung** (Late Ettringite Formation) bezeichneten Phasenneubildung beschäftigten sich u.a. DIAMOND [21], JOHANSEN et al. [22, 23] und eigene Untersuchungen [24 - 31].

Schäden im Zusammenhang mit Ettringitbildung im erhärteten Beton, treten meist erst nach mehrjähriger Nutzung in feuchter Umgebung auf. Anfangs bilden sich netzförmig Haarrisse, die sich im Laufe der Zeit erweitern. Im fortgeschrittenen Stadium und unter Einwirkung von Witterungseinflüssen, statischen sowie dynamischen Belastungen werden diese Risse grober und daher deutlich sichtbar (map cracking; Abb. 1). Die Rißbildung geht mit z.T. extremen Längenänderungen (Betondehnungen) einher. Die Folge sind deutliche Beeinträchtigungen der Festbetoneigenschaften: erhöhte Durchlässigkeit des Gefüges, sinkende Festigkeiten (vor allem Biegezugfestigkeit) und ein stark abfallender E-Modul.

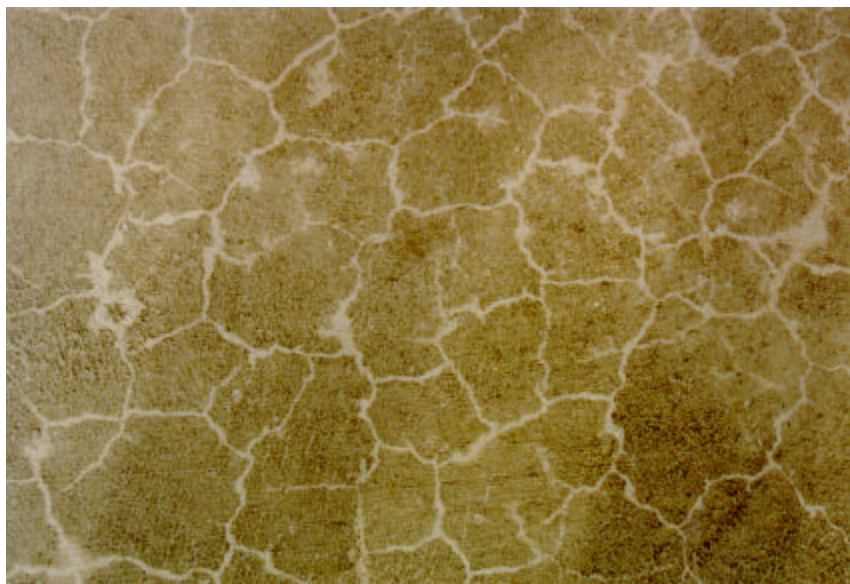


Abb. 1: Makroskopisches Schadensbild einer Betonoberfläche - map cracking (grobkristalliner Ettringit in Schwachstellen des Gefüges nachweisbar)

Die Untersuchung derartig geschädigter Betone erfolgt mittels Betrachtung von Bruchflächen (Abb. 2), von Dünnschliffen (Abb. 3) im Polarisationsmikroskop (Vergrößerung bis 100 : 1) oder von Bruchflächen und Anschliffen im konventionellen Rasterelektronenmikroskop (REM) bzw. im atmosphärischen Rasterelektronenmikroskop (ESEM). Dabei werden große Ettringitkristalle in den verschiedensten Erscheinungsformen in Rissen (Abb. 4), in den Kontaktzonen zwischen Grobzuschlag und Matrix (Abb. 5) und in Poren (Abb. 6) gefunden, die die stattgefundenen Gefügeveränderungen verdeutlichen. Die Ursachen der vielen verschiedenen Erscheinungsformen von Ettringit sind bisher noch nicht vollständig geklärt und werden von verschiedenen Autoren z.B. auf unterschiedliche Ionen-Konzentrationen und pH-Werte der Lösungsphase [32 - 38] oder auf das Wasser-Feststoff-Verhältnis bei der Hydratation und den verfügbaren Raum [39] zurückgeführt. Schlanke Nadeln oder Nadelbüschel bilden sich nach MEHTA [39] nur bei hohen Wasser-Feststoff-Verhältnissen und in großen Hohlräumen, während sich bei den üblichen niedrigen Wasser-Feststoff-Verhältnissen kurze prismatische Kristalle bilden.

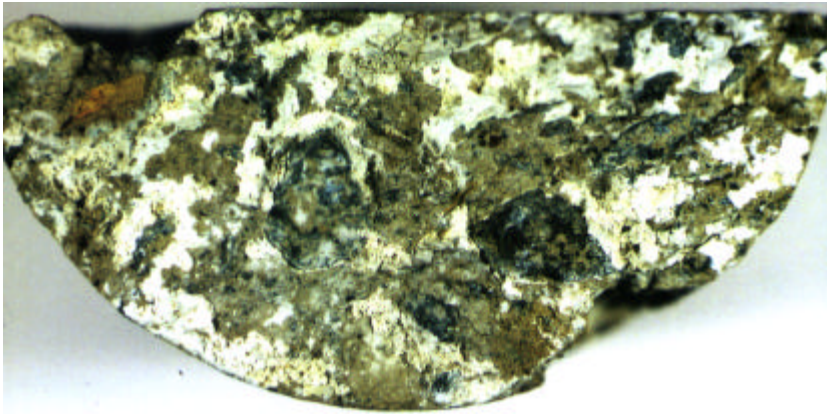


Abb. 2: Bruchfläche eines geschädigten Betons mit weißen Ettringitablagerungen

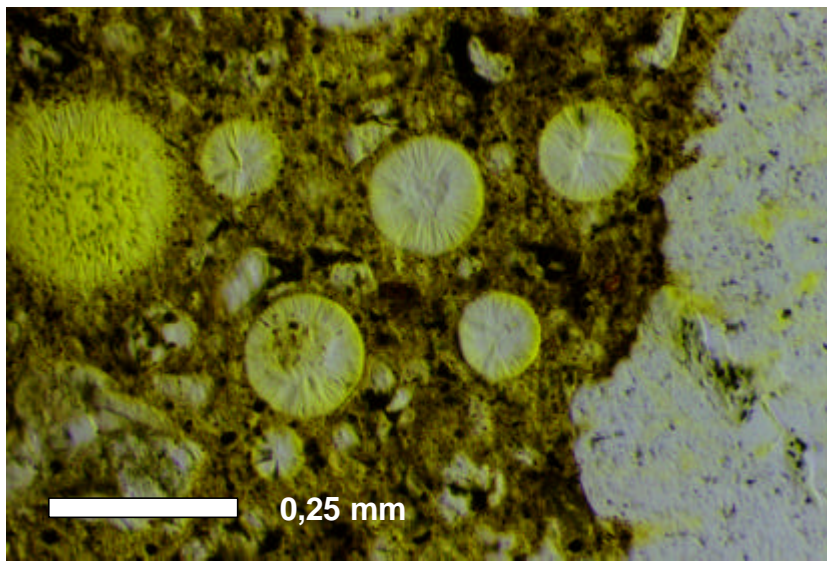


Abb. 3: Gefüge eines geschädigten Betons im Dünnschliff: Ettringit in Poren

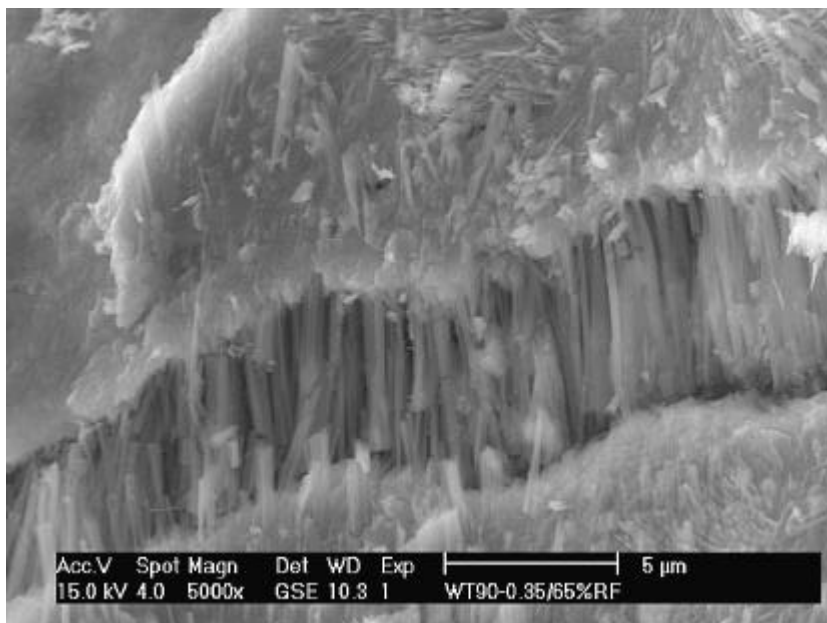


Abb. 4: Ettringitkristalle in einem Riß in der Matrix;  
ESEM-Aufnahme eines geschädigten Betons





Abb. 5: Dichte Ettringitformationen auf der Oberfläche eines Quarzzuschlages in der Kontaktzone zur Matrix; REM-Aufnahme eines geschädigten Betons

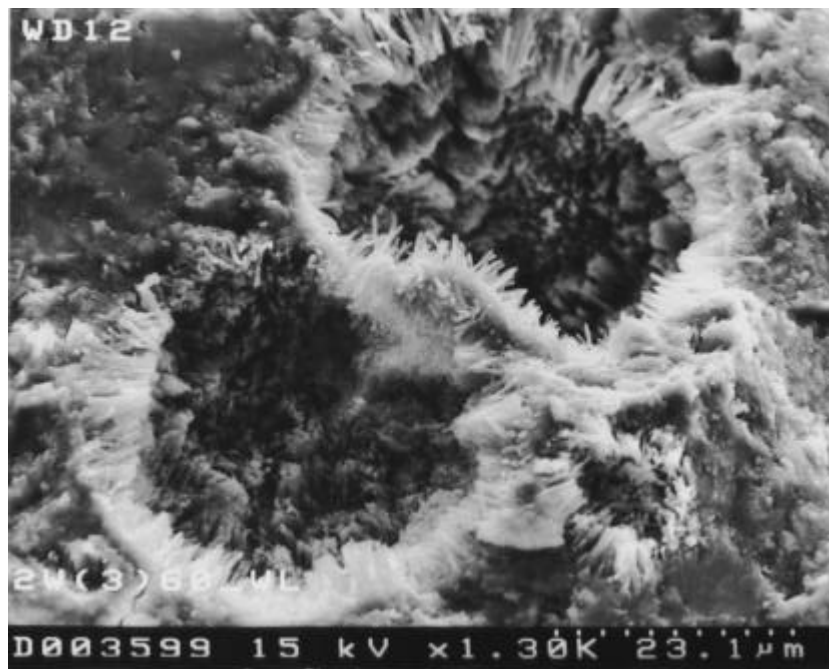


Abb. 6: Ettringit an Porenwänden; REM-Aufnahme eines geschädigten Betons

Anhand des makroskopischen Schadensbildes ist eine eindeutige Aussage zu Schadensursachen nicht möglich, da sich die Schadensbilder im Zusammenhang mit Frost, AKR oder Ettringitbildung im erhärteten Beton häufig ähneln (map cracking) und unterschiedliche Ursachen auch in Kombination auftreten und sich gegenseitig bedingen können. Die mikroskopischen Untersuchungen, vor allem an Dünnschliffen, stellen eine geeignete Methode zur Schadensanalyse dar [40, 41]. THAULOW et al. [22, 42] geben als typisches mikroskopisches Erscheinungsbild für Schäden durch verspätete Ettringitbildung infolge Wärmebehandlung an, daß sich vollständig um die Zuschläge herum Hohlräume ausbilden, deren Spaltbreite mit der Korngröße zunimmt und die leer, teilweise oder vollständig mit Ettringit gefüllt sein können. Aber auch mikroskopische Schadensanalysen können nicht sicher

nachweisen, ob die im erhärteten Beton gefundenen Ettringitkristalle Ursache oder Folge einer Betonschädigung sind und welcher Zusammenhang zwischen Betonschädigung und Ettringitbildung besteht.

Weitere analytische Untersuchungen zur qualitativen und quantitativen Ettringitbestimmung sind, allerdings mit Einschränkungen, prinzipiell am Zementstein z.B. mittels Differenzthermoanalyse, Röntgendiffraktometrie [43], NMR-Spektroskopie [44] oder selektiver Lösungsverfahren [45, 46] möglich. An einem so inhomogenen und in seiner Zusammensetzung stark variablen Material wie Beton sind sie jedoch mit einer Reihe von Problemen behaftet und erschweren dadurch die Untersuchungen am Gesamtsystem. Zum einen ist die interessierende Phase Ettringit im Beton immer nur in so geringen Mengen vorhanden, die meist unter der Nachweisgrenze liegen, andererseits ist die Anreicherung bei der Probenaufbereitung durch Entfernen der Grobzuschläge keine befriedigende Lösung, da der Ettringit häufig an den Zuschlagoberflächen anhaftet und dadurch aus der Probe mit entfernt wird. Deshalb ist unter anderem die Frage, ob sich durch die Rekristallisation von Phasen in einem intakten erhärteten Betongefüge tatsächlich ein Kristallisationsdruck aufbauen kann, der Rißbildungen und Betonschädigungen verursacht, nicht eindeutig beantwortet.

## 2.2 Begriffsbestimmung

Ettringit (oder auch Candlot-Michaelis'sches Salz [47]) ist ein meist nadelförmig hexagonal-prismatisch kristallisierendes Mineral. Als natürliches vorkommendes Mineral wurde er z.B. in den Kalkeinschlüssen der Basaltlava des Ettringer und Mayener Bellerberges (Eifel) gefunden [48, 49, 50] und von LEHMANN erstmalig 1874 [48] und auch später [51, 52] beschrieben. Weitere natürliche Vorkommen gibt es in Scawt Hill (Irland) [53], in Tombstone/Arizona [54] und Crestmore (Californien). Um das Jahr 1890 gelang CANDLOT und MICHAELIS die Synthese von Ettringit im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Ursache des „Sulfattreibens“ und sie bezeichneten den entstehenden Ettringit als „Zement-Bazillus“ [1, 55]. Bei der Zementhydratation entsteht Ettringit als Reaktionsprodukt aus  $C_3A$ , Gips/Anhydrit und Wasser unter Anwesenheit von Calciumhydroxid.

Nach seiner chemischen Zusammensetzung wird Ettringit auch als Calcium-Sulfo-Aluminat-Hydrat, Trisulfoaluminat [47] oder Tricalciumaluminat-Trisulfathydrat bezeichnet. Folgende Schreibweisen der Formel sind möglich:

Strukturformel  $Ca_6Al_2[(OH)_4, SO_4]_3 \cdot 26 H_2O$

Oxidische Schreibweise  $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3 CaSO_4 \cdot 32 H_2O$

Kurzform der oxidischen Schreibweise  $C_3A \cdot 3 \bar{CS} \cdot H_{32}$

Erst 1929 wurde von LERCH, ASHTON und BOGUE die sulfatärmere Verbindung, das blättchenförmige Tricalciumaluminat-Monosulfathydrat (Monosulfat), in reiner Form dargestellt und seine Zusammensetzung sowie die physikalischen Eigenschaften ermittelt:

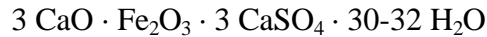
Oxidische Schreibweise  $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12 H_2O$

Kurzform der oxidischen Schreibweise  $C_3A \cdot \bar{CS} \cdot H_{12}$

Der häufig im Zusammenhang mit betonschädigender Ettringitbildung verwendete Begriff AFt-Phase schließt eine eventuell existierende eisenhaltige Form des Ettringits ein, die als Hydratationsprodukt aus  $C_4AF$  /  $C_6A_2F$  /  $C_6AF_2$ , Gips/Anhydrit und Wasser entstehen soll.

AFt-Phase nach SMOLCZYK [56]:  $C_3(A,F) \cdot 3 \bar{CS} \cdot H_{31}$

Ob dieser "Eisen-Ettringit" wirklich existiert, oder ob 2 verschiedene Phasen (Ettringit und Eisenhydroxid) nebeneinander vorliegen, die durch die verwendeten Analysemethoden nicht eindeutig zu trennen waren, ist bisher nicht nachgewiesen. BOGUE und LERCH [57] geben an, bei der Hydratation von  $C_2F$  mit Calciumhydroxid und Gips die reine dem Ettringit entsprechende Eisenverbindung gefunden zu haben und auch BUHLERT und KUZEL [58] und LIANG et al. [59] gehen von seiner Existenz aus:



Da Ettringit im Zementstein, Mörtel oder Beton zu unterschiedlichen Zeitpunkten und aus unterschiedlichen Reaktionspartnern entstehen kann und dadurch auf unterschiedliche Weise wirksam wird, werden in Abhängigkeit vom Bildungszeitpunkt die **primäre Ettringitbildung** zu Hydratationsbeginn und die **Ettringitbildung im bereits erhärteten Betongefüge** unterschieden. Die primäre Ettringitbildung läuft normalerweise sofort nach Wasserzugabe zu den Reaktionspartnern im noch nicht erhärteten Gefüge ab und regelt den Erstarrungsprozeß durch Verzögerung der Reaktion des  $C_3A$ . Findet die Ettringitbildung im erhärteten Zementstein, Mörtel oder Beton statt, wird sie im allgemeinen als späte (late), verspätete (delayed) oder sekundäre (secondary) Ettringitbildung bezeichnet. Da die Ursachen dieser Ettringitbildung im erhärteten Beton sehr verschieden sein können, scheint eine Differenzierung der Begriffe sinnvoll. Jedoch werden die Begriffe in der Literatur nicht einheitlich angewendet.

Eine Einteilung erfolgt häufig in **verspätete Ettringitbildung** (delayed ettringite formation), die infolge erhöhter Temperaturen während der Erhärtung auftreten kann und in **späte Ettringitbildung** (late ettringite formation), die bei normalen Umgebungstemperaturen stattfindet [60].

FU und BEAUDOIN [61] schlagen folgende Unterscheidung vor:

Die **verspätete Ettringitbildung (DEF)** findet nur in wärmebehandelten Betonen statt und verläuft relativ langsam. Die Ursache der verspäteten Ettringitbildung ist das schnelle Sulfatadsorptionsvermögen der C-S-H-Phasen bei höheren Temperaturen [62], die darauf folgende langsame Sulfatabgabe des C-S-H-Gels bei Normaltemperaturen, die Migration zu den Rissen und die dortige Reaktion mit den aluminathaltigen Phasen. Im Gegensatz dazu läuft die **sekundäre Ettringitbildung (SEF)** relativ schnell in all jenen Betonen ab, in denen AFt oder AFm (eisenhaltige Form des Monosulfats) nachträglich durch extreme Trocknung bei erhöhten Temperaturen zersetzt wurde. Das Calciumsulfat löst sich in diesem Fall bei Wiederbefeuchtung sehr schnell und reagiert nach der Migration in die Risse wiederum mit den aluminathaltigen Phasen.

JOHANSEN et al. [22] stufen den **primären Ettringit** als normales Produkt der Portlandzementhydratation ein, das auch in sulfatresistenten und hüttensandhaltigen Zementen gebildet wird, fein verteilt im Gefüge vorliegt und nicht treibend wirkt. Die **verspätete Ettringitbildung** wird auch auf die Instabilität von Ettringit bei höheren Temperaturen (etwa  $65^\circ\text{C}$  -  $70^\circ\text{C}$ ) zurückgeführt. Kann Ettringit sich durch zu hohe Wärmebehandlungstemperaturen entweder gar nicht bilden oder zersetzt er sich wieder, dann kann er sich unter nachfolgender Feuchtlagerung bei Umgebungstemperatur verspätet im erhärteten Betongefüge bilden und Dehnungen und möglicherweise auch Reißbildung verursachen. Im Gegensatz dazu kann die **sekundäre Ettringitbildung** in feucht gelagerten Betonen stattfinden, wenn der primär oder verspätet gebildete Ettringit in Lösung geht und in größeren verfügbaren Hohlräumen als sekundärer grobkristalliner Ettringit wieder auskristallisiert. Dieser Vorgang wird darauf zurückgeführt, daß kleine Kristalle weniger stabil sind als große (Sammelkristallisation – „Ostwald ripening“). Diese sekundäre Ettringitbildung führt zu keinen Treiberscheinungen.

Nach ODLER [63] ist noch eine detailliertere Einteilung notwendig:

Die **frühe primäre Ettringitbildung** (early primary ettringite) findet innerhalb der ersten Stunden nach Hydratationsbeginn aus  $C_3A$  im noch plastischen Zementleim statt, bis durch Verbrauch des Calciumsulfats die Monosulfatbildung einsetzt, und ist nicht treibend. Die **späte primäre Ettringitbildung** (late primary ettringite) läuft ab, wenn erhebliche Mengen Calciumsulfat mit dem Klinker vermahlen wurden und die Ettringitbildung aus  $C_3A$  dadurch Tage oder sogar Wochen andauert. Sie wirkt treibend. Ebenfalls treibend wirkt **die Ettringitbildung durch äußere Sulfatquellen** (external ettringite), d.h. durch Sulfatangriff, aufgrund der zusätzlichen Bildung von Ettringit im erhärteten Beton aus dem noch unreaktierten  $C_3A$  oder dem Monosulfat. Die Ettringitbildung, die nach einer Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb der thermischen Stabilitätsgrenze des Ettringits stattfindet, wird als **verspätete Ettringitbildung** bezeichnet. Der aus dem Monosulfat sich feinkristallin und langsam bildende Ettringit kann treibend wirken und zu Rißbildung im erhärteten Beton führen. Im Gegensatz zu diesen vier mikrokristallinen Ettringit-formen wird der häufig in Rissen und an Grobzuschlaggrenzflächen zu findende grobkristalline Ettringit als **sekundärer Ettringit** bezeichnet. Er bildet sich nach ODLER auch infolge wiederholter Trocknung und Wiederbefeuchtung aus dem primär oder verspätet gebildeten Ettringit, aber nur in wärmebehandelten Betonen. Welchen Beitrag er bei Treiberscheinungen leistet, ist nicht eindeutig.

In der folgenden Arbeit wird prinzipiell zwischen **primär gebildetem Ettringit** und der **Ettringitbildung im erhärteten Beton** unterschieden. Da sich die Untersuchungen auf nicht wärmebehandelte Betone beziehen und äußere Sulfatquellen weitestgehend ausgeschlossen sind, sind die zuvor definierte **verspätete Ettringitbildung** und „**external**“ Ettringit nicht zu erwarten.

## 2.3 Grundlagen zum Ettringit

Für den 32 Mol Kristallwasser enthaltenden Ettringit  $[C_3A \cdot 3 \bar{C}S \cdot H_{32}]$  ergibt sich eine Molmasse von 1254,6 g/mol, wobei 1 Mol Ettringit 21,54 %  $C_3A$ , 32,55 %  $CaSO_4$  (oder 26,82 %  $CaO$ , 8,13 %  $Al_2O_3$  und 19,14 %  $SO_3$ ) und 45,91 %  $H_2O$  enthält. Das heißt, fast die Hälfte der Molmasse ist Kristallwasser. Wasserfrei gerechnet (chemische Analyse) ergeben sich für die Oxide 49,6 %  $CaO$ , 15,0 %  $Al_2O_3$  und 35,4 %  $SO_3$ .

Die Dichte reiner Ettringitkristalle liegt nach LEHMANN [48] bei  $1,7504 \text{ g/cm}^3$ , nach [54] in Abhängigkeit vom Fundort auch bei  $1,772 \text{ g/cm}^3$ .

### 2.3.1 Morphologie von Ettringit und Monosulfat

**Ettringit** ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ) kristallisiert hexagonal-prismatisch. Nach dem Strukturmodell von MOORE und TAYLOR [64, 65, 66] liegen in den Kristallen Säulen aus den Kationen der Zusammensetzung  $\{Ca_3[Al(OH)_6] \cdot 12 H_2O\}^{3+}$  vor. Darin sind die  $Al(OH)_6^{3-}$ -Oktaeder über gemeinsame Kanten mit den  $CaO_8$ -Polyedern verknüpft, wobei die in das Kristall eingebauten Aluminium-Ionen über gemeinsame OH-Gruppen an die  $Ca^{2+}$ -Ionen gebunden sind (Abb. 7). In den zwischen den Säulen verbleibenden Hohlräumen (Kanälen) sind die  $SO_4^{2-}$ -Tetraeder und die verbleibenden Wassermoleküle eingelagert, so daß die einzelnen Säulen mit einer anionischen Schicht aus  $[(SO_4)_3 \cdot 2H_2O]^{6-}$  umgeben sind. Damit ist  $H_2O$  teilweise nur sehr schwach gebunden und eine  $H_2O$ -Abgabe bei der Trocknung ist leicht möglich. Frühere Modelle von BANNISTER et al. [53] oder LEA [67] ergeben ein ähnliches Bild.



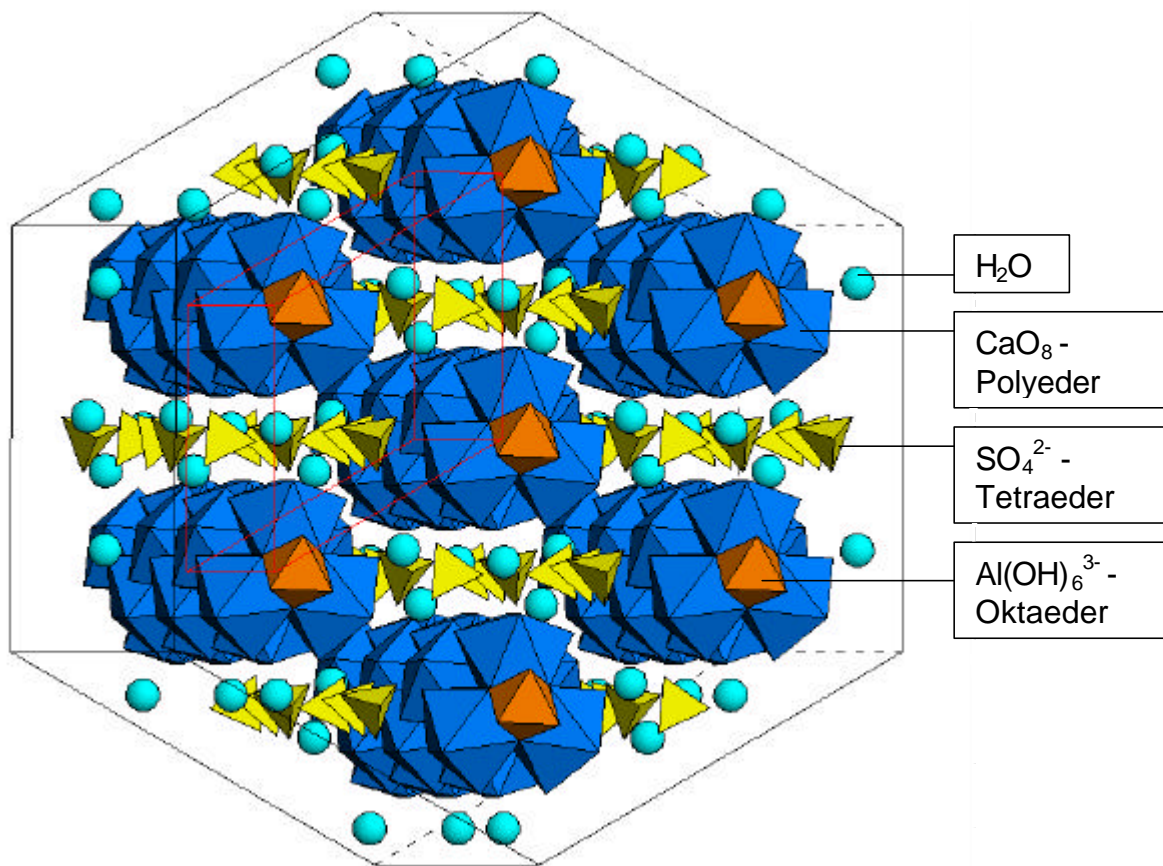


Abb. 7: Strukturmodell des Ettringits [erstellt von Dr. Neubauer/ Uni Erlangen]

Die über die OH-Gruppen ausgebildete Verbindung zwischen den  $\text{Al}^{3+}$ - und den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ermöglicht eine langnadelige Kristallform und bewirkt Festigkeiten sowohl in Längs- als auch in Querrichtung. CHARTSCHENKO et al. [37, 38] leiten daraus eine Abhängigkeit der Ettringitmorphologie vom pH-Wert ab. Nach ihrer Auffassung kann man über die  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentrationen der umgebenden Lösungen direkt Einfluß auf den Kristallisationsprozeß des Ettringits nehmen. Auch HENDERSON, TURRILLAS und BARNES [32], WARREN und REARDON [33] sowie POELLMANN et al. [68] fanden, daß sowohl die Morphologie als auch die Gitterstruktur der Kristalle und die Stabilität durch die  $\text{OH}^-$ -Ionen der jeweils umgebenden Lösung beeinflusst werden.

Neben dem reinen Ettringit existieren weitere, ettringitähnliche Verbindungen, die durch teilweisen bis vollständigen Austausch von Anionen und/oder Kationen entstehen. Dazu zählt **Thaumasit** [50], ein Calcium-Silicat-Carbonat-Sulfat-Hydrat, daß nach EDGE und TAYLOR [69, 70] folgende chemische Zusammensetzung aufweist:



Die Molmasse von Thaumasit beträgt 622,62 g/mol. Er ist in den optischen und röntgenographischen Daten dem Ettringit ähnlich. Nach KOLLMANN [50, 71, 72, 73] ist durch die kristallstrukturelle Ähnlichkeit von Ettringit und Thaumasit eine Mischkristallbildung, sowohl kristallchemisch als auch kristallgeometrisch möglich, wobei Aluminium-Ionen durch Silicium-Ionen und Sulfat-Ionen durch Carbonat-Ionen ersetzt werden. Das wird deutlich, wenn man die Einheitszellen betrachtet und die Formeln entsprechend umschreibt:

Ettringit:  $\{ \text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \} \cdot [(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

Thaumasit:  $\{ \text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \} \cdot [(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{CO}_3)_2]$

Auch POELLMANN und KUZEL et al. [58, 68, 74, 75, 76, 77] sowie BENSTED [78] erwähnen die Existenz von verschiedenen Verbindungen mit ettringitähnlichen Strukturen, deren chemische Zusammensetzung (stöchiometrisches Verhältnis) nicht der des reinen Ettringits entspricht. Es können Sulfat-Ionen durch Carbonat- und Hydroxid-Ionen ersetzt werden. Die stabilste Verbindung ist dabei jedoch der Sulfat-Ettringit. Es besteht auch die Möglichkeit des Ersatzes von  $\text{Al}^{3+}$  beispielsweise durch  $\text{Fe}^{3+}$  (AFt-Phase),  $\text{Cr}^{3+}$  oder  $\text{Si}^{4+}$  (Thaumasit) und der Einbau von Chloriden [66]. GOUGAR et al. [79] gehen davon aus, daß Ettringit im Zementstein durch diesen Einbau von Fremdionen bei der Schadstoffeinbindung wirksam werden kann.

Im Zusammenhang mit Betonschäden durch Treiberscheinungen wurden in einigen Fällen [71, 72, 80, 81, 82] neben Ettringit das hexagonale Mineral Thaumasit (und auch Woodfordit - ein dem Ettringit ähnliches Mineral, wobei 2  $\text{SO}_4^{2-}$  durch  $\text{SiO}_4^{2-}$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  ersetzt sind) oder Ettringit/Thaumasit-Übergangsverbindungen nachgewiesen. Es wird davon ausgegangen, daß die Thaumasitbildung über die Zwischenstufe der Ettringitbildung abläuft.

**Monosulfat** gehört zu den blättchenförmigen Calciumaluminathydraten, die auf hexagonalen Strukturelementen basieren und aus Schichtpaketen  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$  aufgebaut sind. Die oktaedrischen Lücken dieser Hydroxylschicht sind geordnet von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen besetzt. Der Ladungsausgleich erfolgt durch die Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$ , die sich gemeinsam mit den Wassermolekülen zwischen diesen Schichten befinden. Die Elementarzelle des Monosulfates beinhaltet drei solcher Schichten [65, 75].

Nach KUZEL [75] ist auch in den blättchenförmigen Calciumaluminathydraten (Monosulfat) ein Austausch von Sulfat- durch Chlorid-Ionen (Monochlorid / Friedel'sches Salz) und ein Ersatz des  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Fe}^{3+}$  (AFm-Phase) oder  $\text{Cr}^{3+}$  möglich.

Monochlorid:  $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

AFm-Phase:  $\text{C}_3(\text{A},\text{F}) \cdot \bar{\text{CS}} \cdot \text{H}_n$

## 2.3.2 Einfluß der Lösungskonzentration auf die Ettringitbildung

### 2.3.2.1 Das System $\text{CaO} - \text{CaSO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Zahlreiche frühere Untersuchungen von MEHTA et al. [34, 36, 83, 84, 85] zur Entstehung, zur Beschaffenheit und zum Verhalten von Ettringit ergaben, daß Ettringit nur bei Stoffmengenverhältnissen von  $1,0 < \bar{C} / \bar{S} < 4,0$  und / oder  $0,25 < \bar{\text{Al}} / \bar{S} < 1,00$  existiert, wobei sich bei  $\bar{C} / \bar{S} > 2,5$  und  $\bar{\text{Al}} / \bar{S} > 0,33$  Monosulfat mit verschiedenen Wassermengen bildet [86].

JONES [87] sowie D'ANS und EICK [47, 88] untersuchten Lösungen mit  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaSO}_4$  in verschiedenen Konzentrationen. Nach diesen Untersuchungen fallen in Abhängigkeit von den Ionen-Konzentrationen verschiedene Bodensätze aus. Befinden sich alle zur Bildung notwendigen Ionen in ausreichender Menge in der Lösung, bildet sich Ettringit. In Abhängigkeit von der Ionen-Konzentration der einzelnen Bestandteile  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{Al}^{3+}$  kommt es zusätzlich zur Bildung verschiedener anderer fester Verbindungen.

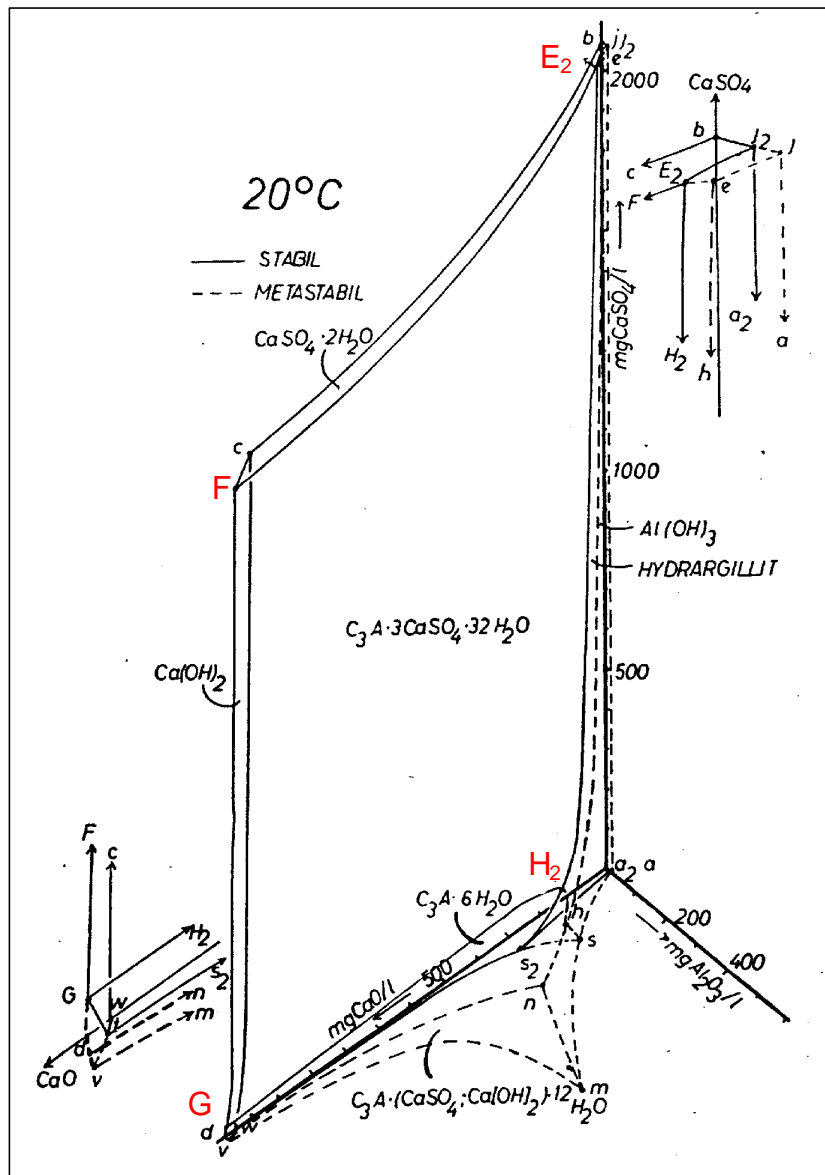


Abb. 8: Das System  $\text{CaO} - \text{CaSO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  nach D'ANS und EICK [47, 88]

Das stabile Existenzgebiet des Ettringits unter Gleichgewichtsbedingungen liegt in den dreidimensionalen Mehrstoffdiagrammen zwischen den Invarianz-Punkten F, G,  $\text{H}_2$  und  $\text{E}_2$ . Das von D'ANS und EICK [47, 88] entwickelte dreidimensionale Phasenmodell (Abb. 8) zeigt, daß sich bei sehr hohen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalten neben Ettringit zusätzlich Portlandit und Gips bilden. Enthält die Lösung hingegen hohe Gehalte an Aluminium, bilden sich verschiedene metastabile Phasen, wie Monosulfat,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  und Aluminiumhydroxid. Entsprechend der Zusammensetzung der Lösung stellt sich zwischen dem gebildeten Bodensatz und den in der Lösung befindlichen Ionen ein Gleichgewicht ein. Verändert sich die Zusammensetzung der Lösung, kommt es zum Nachlösen bzw. weiteren Ausfällen der festen Bestandteile. Die Abnahme der  $\text{CaO}$ - bzw.  $\text{Ca(OH)}_2$ -Konzentration und der Sulfatkonzentration sowie die Zunahme der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration stabilisieren das Monosulfathydrat bzw. die Mischkristalle, mit zunehmendem Kalkgehalt steigt die Stabilität des Ettringits. Die Formulierung von GHORAB [89], daß die "Erhöhung der Basizität" die Bildung von Trisulfathydrat begünstigt und mit Basizitätszunahme eine deutlich höhere Stabilität des Ettringits bewirkt wird, bezieht sich nur auf die pH-Wert-Erhöhung durch zunehmenden Kalkgehalt in alkalifreien Systemen [90, 91] und ist nicht auf die realen Bedingungen im Zementstein übertragbar, in denen die Basizität durch die Alkalien weiter erhöht wird.

Auch aus dem später durch thermodynamische Berechnungen von DAMIDOT und GLASSER [92, 93, 94] aufgestellten, vereinfachten dreidimensionalen Modell, an dessen Achsen die Konzentrationen an Calcium-, Sulfat- und Aluminium-Ionen in der Lösungsphase aufgetragen sind (Abb. 9) geht hervor, daß Ettringit bei zu geringen CaO- bzw.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalten instabil wird.

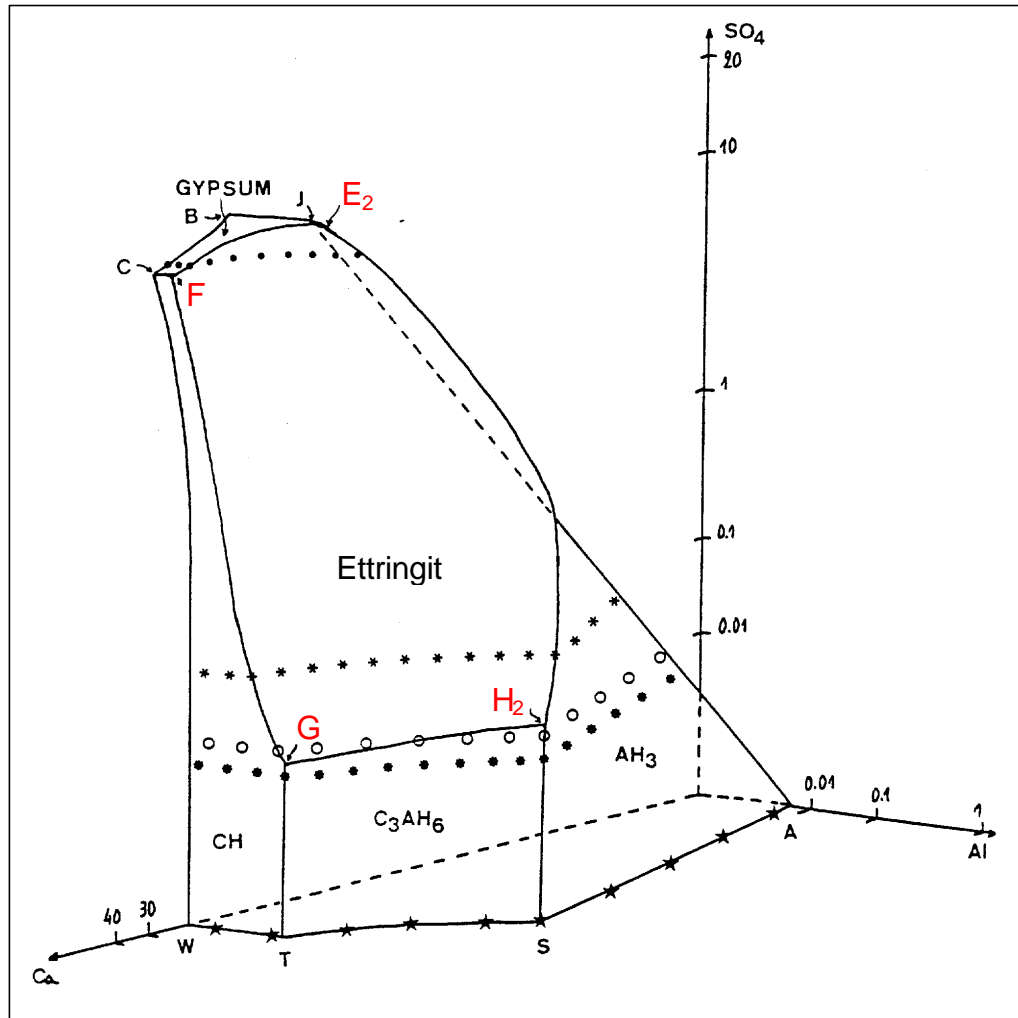


Abb. 9: Dreidimensionales Modell des Systems  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  nach DAMIDOT und GLASSER [92, 94]

Ein Vergleich der für die Invarianzpunkte angegebenen Ionen-Konzentrationen von JONES [87] bei 25 °C, D'ANS / EICK [47] bei 20 °C und DAMIDOT und GLASSER [92, 94] bei 25 °C (Tab. 1) zeigt, daß die Abweichungen der aufgestellten Modelle nur sehr gering sind und wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Randbedingungen (z.B. Temperaturdifferenz von 5 K) der durchgeführten Untersuchungen sowie die weiterentwickelten Untersuchungsmethoden und thermodynamischen Berechnungsmodelle zurückzuführen sind.

Invarianz-punkt	Boden-körper	Ca <sup>2+</sup> mmol/l	Al <sup>3+</sup> mmol/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mmol/l	OH <sup>-</sup> mmol/l	pH-Wert	Quelle
F	Ettringit,	31,56	0,06	12,33	38,4	12,46	JONES
	Gips,	32,8	0,027	12,2	41,17	12,49	D'ANS / EICK
	Ca(OH) <sub>2</sub>	31,3	0,0003	11,4	39,79	12,47	DAMIDOT / GLASSER
G	Ettringit,	19,17	0,01	0,180	37,97	12,48	JONES
	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> ,	21,467	0,025	0,107	42,69	12,53	D'ANS / EICK
	Ca(OH) <sub>2</sub>	21,25	0,01	0,015	42,46	12,52	DAMIDOT / GLASSER
H <sub>2</sub>	Ettringit,	3,495	0,09	0,375	6,15	11,74	JONES
	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> ,	3,103	0,158	0,263	5,30	11,68	D'ANS / EICK
	AH <sub>3</sub>	5,04	0,386	0,03	9,63	11,92	DAMIDOT / GLASSER
E <sub>2</sub>	Ettringit,	15,645	0,025	14,97	1,32	11,02	JONES
	Gips,	15,136	0,09	14,82	0,54	10,63	D'ANS / EICK
	AH <sub>3</sub>	15,17	0,001	15	0,34	10,43	DAMIDOT / GLASSER

Tab. 1: Das stabile Existenzgebiet des Ettringits bei 25 °C nach JONES [87], bei 20 °C nach D'ANS / EICK [47] und bei 25 °C nach DAMIDOT und GLASSER [92, 94]; Ionen-Konzentrationen in der Lösungsphase unter Gleichgewichtsbedingungen

Löslichkeitsuntersuchungen von ATKINS et al. [95] an Hydratphasen ergaben für Ettringit und Monosulfat bei 25 °C folgende Konzentrationen in der Lösungsphase:

Phase	Ionen-Konzentration in der Lösungsphase in mmol/l			
	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup> in	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
Ettringit	1,47	0,45	1,0	3,3
Monosulfat	6,84	3,52	>0,010	21,0

Tab. 2: Löslichkeit von Ettringit und Monosulfat in Wasser bei 25 °C nach ATKINS et al. [95]

Die Ca<sup>2+</sup>-Ionen-Konzentration lag bei diesen Untersuchungen wesentlich niedriger, als bei den oben angegebenen Modellen [47, 87, 92, 94]. Ettringit löste sich nach [95, 96] nahezu kongruent und ergab ein Löslichkeitsprodukt von  $\log K_{sp} = -111,3$ . Nach LEA [97] wird Ettringit allerdings nur bei einem Überschuß von Kalk und Gips kongruent löslich.

### 2.3.2.2 Einfluß der Alkalien auf das System CaO - CaSO<sub>4</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O

Einen deutlichen Einfluß auf die Stabilität des Ettringits hat die Konzentration der Alkalien in der umgebenden Lösung.

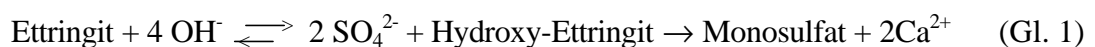
Bereits aus älteren Untersuchungen von OTTEMANN [98] zur hydraulischen Erhärtung von Braunkohlenaschen und Gipsschlackenzementen geht hervor, daß die OH<sup>-</sup>-Ionen für die Existenz und Beständigkeit der Calciumsulfoaluminathydrate eine entscheidende Rolle spielen. Es wird davon ausgegangen, daß im System CaO - CaSO<sub>4</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O unter pH = 9 nur Aluminiumhydroxid stabil ist, zwischen pH = 10,8 und pH ≈ 12,5 treten Ettringit, zwischen pH ≈ 12,5 und pH ≈ 13,4 Monosulfat und darüber Tricalciumaluminathydroxydhydrat als feste Phasen auf. (Tricalciumaluminathydroxydhydrat ist eine dem Monosulfat ähnliche Verbindung, in der die Sulfat- durch Hydroxid-Ionen ersetzt wurden.) Die Erhärtung der untersuchten Zemente setzt die Ettringitbildung und damit relativ niedrige pH-Werte gegenüber Portlandzementen voraus. Die Beständigkeit des Ettringits wird von OTTEMANN vor allem auf niedrige Kalkkonzentrationen (ca. 0,2 g CaO/l gegenüber Portlandzement mit ca. 1,2 g CaO/l) zurückgeführt.

Wesentlich erscheint jedoch auch die geringe Alkalikonzentration gegenüber normalen Portlandzementen ohne besondere Eigenschaften.

Veröffentlichungen von WIEKER et al. [14, 16, 99] legten einen direkten Zusammenhang zwischen Umwandlungen des Ettringits bei höheren Temperaturen und dem Einfluß der Alkalien offen. Die Stabilität des Ettringits ist in hochalkalischen Lösungen niedriger. Nach WIEKER et al. werden bereits bei Temperaturen von 60 °C Teile der gebildeten Calciumaluminatsulfate abgebaut, wobei das Gleichgewicht zwischen OH<sup>-</sup>- und Sulfat-Ionen in der Lösung durch den Abbau der kristallinen Sulfoaluminathydrate Monosulfat und Ettringit zugunsten einer höheren Sulfat-Ionen-Konzentration verschoben wird. Bei einer Wärmebehandlung steigt mit zunehmendem Alkaligehalt des Zementes die Menge der in der Porenlösung enthaltenen Sulfat-Ionen und damit die Menge der zersetzten Calciumaluminatsulfathydrate. Neben diesem direkten Einfluß auf den Zersetzungsbeginn des Ettringits haben die Alkalien auch einen behindernden Einfluß auf die Rekristallisation von Ettringit nach einer Wärmebehandlung. Eine spätere Bildung bedeutet auch ein höheres Gefährdungspotential [16].

Nach LEA [97] ist Ettringit bei niedriger Alkali-Konzentration stabil (in 0,4 % - 1 % bzw. 0,1 n - 0,25 n NaOH-Lösung, das entspricht einem theoretisch berechneten pH-Wert von 13,0 - 13,4). Bei höheren Alkali-Konzentrationen zersetzt sich Ettringit in Monosulfathydrat (in 2 % - 4 % bzw. 0,5 n - 1 n NaOH-Lösung, das entspricht einem theoretisch berechneten pH-Wert von 13,7 - 14,0). HAMPSON und BAILEY [100] stellten fest, daß Ettringit schon in 0,25 n NaOH-Lösung bei 25 °C nicht stabil war und in Monosulfat zerfiel. Auch KNÖFEL [101] fand in seinen Untersuchungen, daß mit steigendem Alkalizusatz ein beschleunigter Ettringitabbau bei zunehmender Monosulfatbildung auftritt. Die o.g. Befunde stehen in Einklang mit den Ergebnissen von OTTEMANN [98], nach denen in den pH-Bereichen 12,5 bis 13,4 Monosulfat stabil wird. Bei den Untersuchungen von GHORAB und KISHAR [102] entstanden in NaOH-Lösung als Zersetzungsprodukte kristallines Calciumhydroxid und sulfatfreie Monophasen.

Nach WARREN und REARDON [33] verändert sich das im Zusammenhang mit Löslichkeitsuntersuchungen berechnete Löslichkeitsprodukt für Ettringit oberhalb eines pH-Wertes von 13 deutlich. Sie erklärten die gefundene Instabilität von Ettringit gegenüber Monosulfat bei höheren pH-Werten oberhalb pH = 13 durch einen Ionenaustausch. Bei hohen Hydroxid-Ionen-Konzentrationen kommt es nach dieser Theorie durch Austausch von Sulfat- gegen Hydroxid-Ionen zur Bildung eines wesentlich instabileren Hydroxy-Ettringit, der sich weiter zu Monosulfat umsetzt:



Von der Möglichkeit, daß die in den Kanälen der Ettringitstruktur vorhandenen Sulfat-Ionen durch Hydroxid-Ionen ausgetauscht werden können, gehen auch POELLMANN und KUZEL [76] aus, so daß Ettringit auch mit einem stöchiometrisch geringeren Sulfatgehalt existieren könnte.

DAMIDOT, GLASSER et al. [92 - 94, 103, 104] untersuchten die Wirkung von Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O auf das System CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaSO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O bzw. CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaSO<sub>4</sub> - CaCO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O. Fand die Reaktion zum Beispiel in 0,05 molarer NaOH-Lösung statt (Abb. 10), waren zur Bildung von Ettringit etwa 10fach höhere Al<sup>3+</sup>- und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentrationen, aber wesentlich geringere Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen notwendig [94]. Ähnliche Untersuchungen wurden mit 0,41 molarer und 0,5 molarer KOH-Lösung durchgeführt [103]. An den Invarianzpunkten X und Y entstand dabei (neben Ettringit und AH<sub>3</sub> bzw. Ca(OH)<sub>2</sub>) Syngenit anstelle von Gips, der sonst an den entsprechenden Invarianzpunkten E<sub>2</sub> und F gebildet wurde. Mit stärker werdender Konzentration an NaOH bzw. KOH erhöhen sich die in der Lösung zur Aufrechterhaltung der Stabilität notwendigen Sulfatgehalte (Tab. 3).

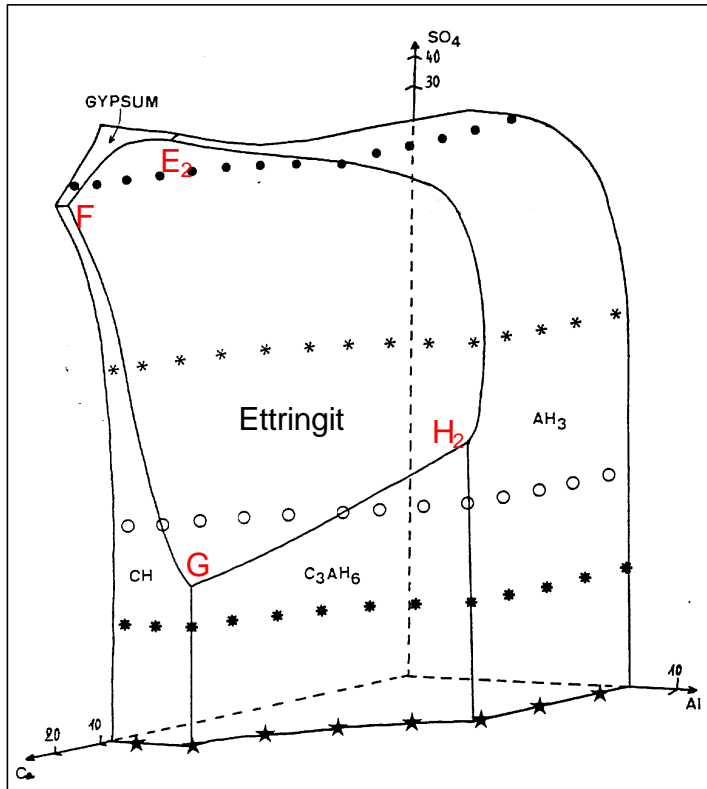


Abb. 10: Dreidimensionales Modell des Systems  $\text{CaO} - \text{CaSO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  in Gegenwart von  $0,05 \text{ mol/l NaOH}$  nach DAMIDOT und GLASSER [94]

Invarianzpunkt	Bodenkörper	$\text{Ca}^{2+}$ mmol/l	$\text{Al}^{3+}$ mmol/l	$\text{SO}_4^{2-}$ mmol/l	$\text{OH}^-$ mmol/l	pH-Wert	Alkalien mol/l
F	Ettringit, Gips, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	31,3	0,0003	11,4	39,79	12,47	0
		21,5	0,0007	20,78	51,44	12,57	0,025 $\text{Na}_2\text{O}$
		13,85	0,0007	91	95,69	12,79	0,125 $\text{Na}_2\text{O}$
Y	Ettringit, Syngenit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	8,95	$1,06 \cdot 10^{-6}$	190,46	n.b.	12,92	0,250 $\text{K}_2\text{O}$
G	Ettringit, $\text{C}_3\text{AH}_6$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$	21,25	0,01	0,015	42,46	12,52	0
		8,12	0,0134	0,04	66,15	12,71	0,025 $\text{Na}_2\text{O}$
		1,45	0,045	0,8	251,25	13,23	0,125 $\text{Na}_2\text{O}$
		0,845	0,0868	3,55	n.b.	13,50	0,250 $\text{K}_2\text{O}$
H <sub>2</sub>	Ettringit, $\text{C}_3\text{AH}_6$ , $\text{AH}_3$	5,04	0,386	0,03	9,63	11,92	0
		0,425	1,84	0,7	47,61	12,58	0,025 $\text{Na}_2\text{O}$
		0,05	9,545	12,4	215,75	13,16	0,125 $\text{Na}_2\text{O}$
		0,0469	9,95	56,88	n.b.	13,38	0,250 $\text{K}_2\text{O}$
E <sub>2</sub>	Ettringit, Gips, $\text{AH}_3$	15,17	0,001	15	0,34	10,43	0
		11,12	0,0143	35,8	0,62	10,66	0,025 $\text{Na}_2\text{O}$
		10,29	0,042	135	0,54	10,53	0,125 $\text{Na}_2\text{O}$
X	Ettringit, Syngenit, $\text{AH}_3$	4,715	0,0335	254,4	n.b.	10,91	0,250 $\text{K}_2\text{O}$

Tab. 3: Ionen-Konzentrationen in der Lösungsphase unter Gleichgewichtsbedingungen im System  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  unter Einfluß von Alkalien nach DAMIDOT und GLASSER [94, 103]

Diese Ergebnisse decken sich mit dem von WARREN und REARDON [33] aufgestellten Modell, nach dem ein chemisches Gleichgewicht zwischen dem Ettringit und den OH-Ionen einerseits und dem Hydroxy-Ettringit und den Sulfat-Ionen andererseits besteht. Höhere Sulfat-Ionen-Konzentrationen in der Lösung verschieben das sich einstellende Gleichgewicht zugunsten des Ettringits, während mit steigendem pH-Wert und damit überproportional steigenden OH-Ionen-Konzentrationen durch teilweisen Ersatz der an die Kristallsäulen angelagerten Sulfat-Ionen durch OH-Ionen der instabile Hydroxy-Ettringit vermehrt gebildet wird. Dieser Hydroxy-Ettringit weist durch den schrittweisen Umbau gestörte Gitterstrukturen an der Kristalloberfläche auf und wird weiter abgebaut.

Weiterführende Theorien gehen sogar von einem Austausch der Aluminium-Ionen im Kern des Kristalls aus [33]. Der damit verbundene Strukturabbau kann zu kleinen und kurzen Kristallen führen, die durch die vielen Fehlstellen im Gefüge keine definierte Kristallform aufweisen. Damit steht neben der Stabilität auch die Mikrostruktur des Ettringits unter dem Einfluß des pH-Wertes.

Die Systembetrachtungen von Damidot und Glasser [104] verdeutlichen auch die Wirkung von  $\text{CO}_2$  auf die jeweiligen, unter Alkalieinfluß gebildeten Phasenbestandteile. Befinden sich in dem Lösungssystem Carbonat-Ionen, haben diese bereits einen Einfluß auf das sich einstellende chemische Gleichgewicht und die entstehenden festen Phasen, und es werden verstärkt Monosulfoaluminat, Mono- und Halb-Carbonat bzw. Mischkristalle mit  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  gebildet [104, 76]. Bei längerer  $\text{CO}_2$ -Einwirkung zerfällt Ettringit in die stabilen Endprodukte Calcit, Gips und Aluminiumhydroxid. Auch D'ANS und EICK [88] beschreiben die Zerfallsreaktion des Ettringits durch Kohlendioxid. Das entstandene Reaktionsprodukt  $\text{CaCO}_3$  wurde auch schon als Aragonit identifiziert [89]. Ettringit ist nach [104] nur bis  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentrationen von 0,008 mmol/l stabil. In Alkalilösungen ist die Carbonatkonzentration durch die ansteigende Löslichkeit wesentlich erhöht, was daher in hochalkalischen Lösungen zu der beschriebenen Mono- bzw. Halb-Carbonatbildung führen könnte [104].

Während bei den vorangehend beschriebenen Modellen die Alkalien über die OH-Ionen durch die Bildung von Alkalihydroxiden wirksam wurden, können sie auch durch die direkte Einlagerung in die Kristallstruktur Modifikationen des Ettringits hervorrufen. Diese als Phase U bezeichnete Verbindung, die Natrium enthält, kann sowohl durch Lösungsvorgänge als auch durch Festkörperreaktionen entstehen und setzt sehr hohe Alkali-, Sulfat- und Aluminat-Konzentrationen voraus. DOSCH und ZUR STRASSEN [105] untersuchten mögliche Entstehungsbedingungen und LI, BESCOP und MORANVILLE [106, 107] mögliche Expansionsvorgänge in Verbindung mit Hydratationsvorgängen im Beton.

Bei üblichen alkalireichen Zementen könnte trotz der hohen Alkalität der Porenlösungen diese Phase unter herkömmlichen Bedingungen nicht gebildet werden, weil die erforderlichen Mengen an Sulfat- und Aluminat-Ionen in der Lösung zu gering sind [105], und sie wurde bei bisherigen Betonuntersuchungen auch noch nicht nachgewiesen. Die Resultate der Expansionsexperimente [106] zeigen allerdings, daß eine nachträgliche Bildung der U-Phase mit einer Zerstörung des Betons, ähnlich einer Ettringitbildung im erhärteten Beton, verbunden ist. Möglichkeiten der Bildung der U-Phase im Beton sind unter besonderen Bedingungen nicht völlig ausgeschlossen [105, 106, 107]. Diese beschränken sich allerdings auf örtliche Anreicherungen von hochkonzentrierten Lösungen oder Abfallstabilisierung mit Portlandzement.



### 2.3.3 Thermische Stabilität

Untersuchungen verschiedener Autoren zeigen neben dem Einfluß der Lösungskonzentration (pH-Wert-Einfluß) auch eine Temperaturabhängigkeit der Existenz und Stabilität des Ettringits. Vom thermodynamischen Standpunkt aus ist, unabhängig vom Verhältnis  $C_3A/CaSO_4$ , sowohl die Bildung von Tri- als auch Monosulfat möglich. Bei 25 °C ist aber, unabhängig vom Verhältnis  $C_3A/CaSO_4$ , das Trisulfat beständig, da die Reaktion zu Trisulfat im Vergleich zur Reaktion zu Monosulfat immer den höheren negativen Wert für die freie Bildungsenthalpie  $\Delta G$  (GIBBS'sches Potential) aufweist [91]. Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  der Umwandlung von Ettringit in Monosulfat, Gips und Wasser hat einen positiven Wert ( $\Delta G = + 16,8 \text{ kJ/mol}$ ), d.h. diese Reaktion ist nur bei höheren Temperaturen thermodynamisch wahrscheinlich. Bei Normaltemperaturen muß aus thermodynamischer Sicht Trisulfat vorliegen, vorausgesetzt, die Reaktionspartner sind in entsprechendem stöchiometrischen Verhältnis vorhanden. [108]

Die Genauigkeit der thermodynamischen Berechnungen hängt von der Genauigkeit der verfügbaren Ausgangswerte für die Enthalpie  $\Delta H$  (Wärmeinhalt), die Entropie  $\Delta S$  (Maß für den Ordnungszustand eines Systems) und die spezifische Wärmekapazität bei constantem Druck  $c_p$  ab. Geringe Schwankungsbreiten der Ausgangswerte verursachen große Differenzen der berechneten Ergebnisse. Die der Abb. 11 zugrunde liegenden halbempirischen thermodynamischen Berechnungen basieren auf den von MTSCHEDLOW-PETROSJAN und BABUSKIN [109] 1985 veröffentlichten Daten. Danach liegt die theoretische Umwandlungstemperatur von Ettringit zu Monosulfat bei ca. 90 °C (berechnet mit  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  und  $c_p$  nach MTSCHEDLOW-PETROSJAN [109]). Frühere Berechnungen basieren auf Daten von 1966 [110], wonach die Umwandlungstemperatur bei ca. 75 °C lag.

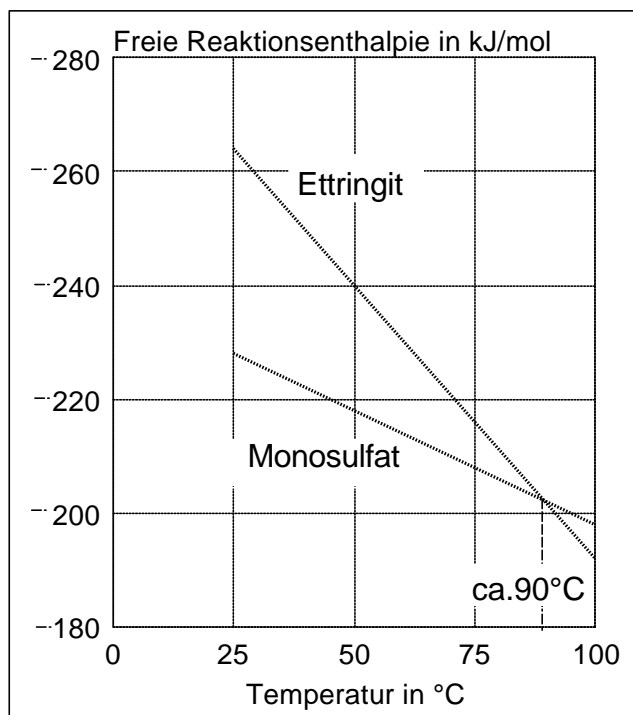


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie für Ettringit und Monosulfat nach MTSCHEDLOW-PETROSJAN et al. [109]

Ergebnisse von LIEBER [111], OGAWA und ROY [112] sowie MEHTA [113], nach denen Ettringit in reinem Wasser bis 90 °C bzw. 93 °C (200 °F) stabil bleibt, bestätigen diese Berechnungen. Nach NERAD et al. [114] ist Ettringit in seiner gesättigten Lösung sogar bis 107 - 111 °C stabil. Jedoch bleibt bei normalen Umgebungsfeuchten Ettringit nach MEHTA

[113] nur bis Temperaturen von 150 °F (65 °C) stabil und nach GHORAB et al. [115] beginnt die Ettringitentwässerung sogar schon oberhalb 50 °C. Nach ODLER et al. [in 116] wird Ettringit bei 75 °C durch Monosulfat ersetzt, welches wiederum bei einer Behandlung bei 95 °C zersetzt wird.

Aus diesen Angaben geht hervor, daß die thermische Stabilitätsgrenze des Ettringits in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen (Feuchte) veränderlich ist. Außerdem wird sie nach WIEKER et al. [14, 16, 99] unter Einfluß der in der Porenlösung immer vorhandenen Alkalien zu niedrigeren Temperaturen hin « 90 °C verschoben, so daß bereits bei Temperaturen von 60 °C Teile der gebildeten Calciumaluminatsulfate zersetzt werden. Mit steigendem Alkaligehalt sinkt die Zersetzungstemperatur und steigt der Anteil des zersetzten Ettringits. Nach Untersuchungen von BERGER et al. [117] läuft der Ettringitabbau in Alkalihydroxidlösung (0,44 n) bei erhöhten Temperaturen (90 °C) wesentlich schneller ab als bei Normaltemperatur (25 °C), und die Aluminatlöslichkeit wird erhöht. Die Zersetzungsprodukte waren die sulfatfreien Phasen  $C_4AH_{13}$  und CH, so daß das Sulfat vermutlich in Lösung verblieb.

Untersuchungen und thermodynamische Berechnungen von DAMIDOT und GLASSER [118, 119] an alkalifreien Systemen bei erhöhten Temperaturen zeigen auch, daß Monosulfat mit zunehmender Temperatur ab ca. 40 °C - 45 °C eine stabile Phase wird, wobei aber Ettringit auch bis 85 °C stabil bleibt (Abb. 12). Dadurch ändern sich die im System  $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$  einstellenden Gleichgewichte mit zunehmender Temperatur (vgl. mit Abb. 9). Für eine Ettringitbildung bei erhöhten Temperaturen ist, wie auch bei erhöhter Alkalikonzentration in der Lösung, unter Gleichgewichtsbedingungen nach DAMIDOT und GLASSER [94, 118] eine wesentlich höhere Mindestsulfatmenge erforderlich (Tab. 4).

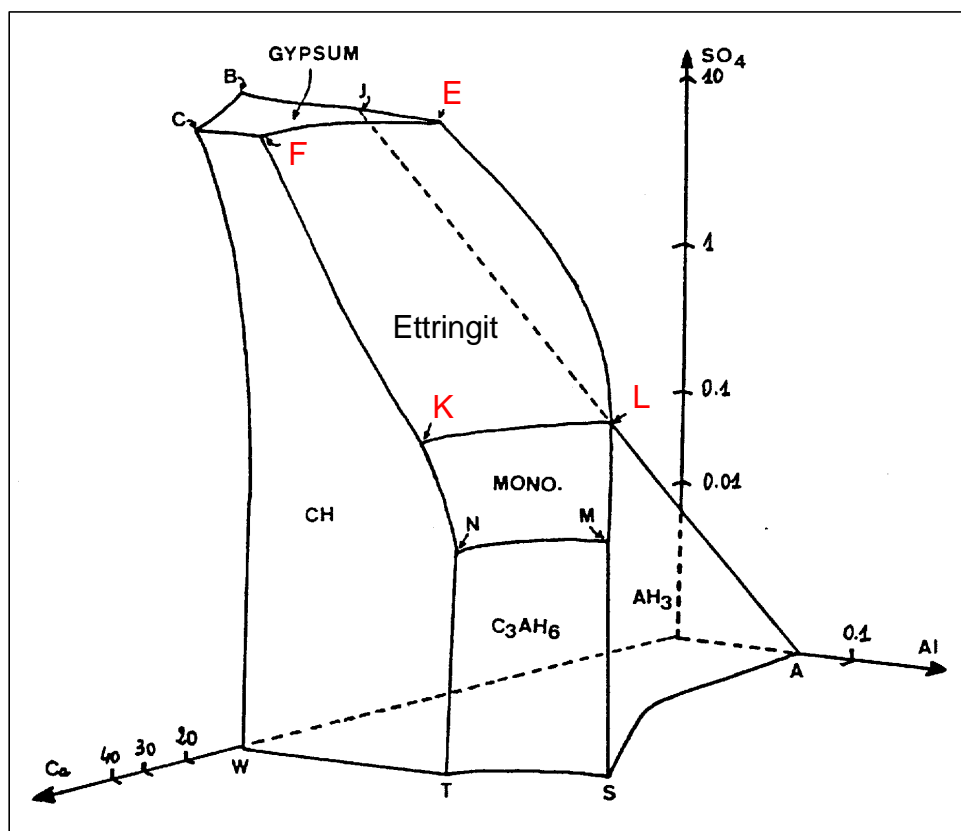


Abb. 12: Dreidimensionales Modell des Systems  $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$  bei 85 °C nach DAMIDOT und GLASSER [118]

Invarianzpunkt	Bodenkörper	Ca <sup>2+</sup> mmol/l	Al <sup>3+</sup> mmol/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mmol/l	OH <sup>-</sup> mmol/l	pH-Wert	Temperatur
F	Ettringit, Gips, Ca(OH) <sub>2</sub>	31,3	0,0003	11,4	39,79	12,47	25 °C
		20,51	0,0006	10,57	19,88	12,17	85 °C
G	Ettringit, C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub>	21,25	0,01	0,015	42,46	12,52	25 °C
K	Ettringit, Monosulfat, Ca(OH) <sub>2</sub>	1,33	0,116	0,41	21,72	12,26	85 °C
H <sub>2</sub>	Ettringit, C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> , AH <sub>3</sub>	5,04	0,386	0,03	9,63	11,92	25 °C
L	Ettringit, Monosulfat, AH <sub>3</sub>	5,09	1,685	0,55	7,40	11,80	85 °C
E <sub>2</sub>	Ettringit, Gips, AH <sub>3</sub>	15,17	0,001	15	0,34	10,43	25 °C
		13,15	0,237	12,57	0,92	10,87	85 °C

Tab. 4: Ionen-Konzentrationen in der Lösungsphase unter Gleichgewichtsbedingungen im System CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaSO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O bei 25 °C und 85 °C nach DAMIDOT und GLASSER [94, 118]

Der pH-Bereich, in dem Ettringit bei Temperaturerhöhung stabil bleibt, ändert sich nach DAMIDOT und GLASSER [118] nicht wesentlich, so daß nicht die Temperatur, sondern der pH-Wert als kritischer Faktor für die Ettringitstabilität anzusehen ist. Ein Vergleich zwischen den pH-Wert-Bereichen, in denen jeweils Ettringit und Monosulfat stabil sind, zeigt auch, daß unabhängig von der Temperatur Ettringit bei geringeren pH-Werten (bis zu einem pH-Punkt niedriger) als Monosulfat stabil bleibt, während die obere Grenze für beide Verbindungen gleich ist (Tab. 5).

Temperatur	Stabilitätsbereich	
	Ettringit	Monosulfat
25 °C	10,43 < pH < 12,52	
50 °C	10,52 < pH < 12,41	11,95 < pH < 12,41
85 °C	10,87 < pH < 12,25	11,80 < pH < 12,25

Tab. 5: pH-Stabilitätsbereich von Ettringit und Monosulfat in Abhängigkeit von der Temperatur nach DAMIDOT und GLASSER [118]

Die von WIEKER et al. [16] gefundenen erhöhten Anteile an zersetztem Ettringit nach der Wärmebehandlung könnten damit nicht auf die durch die Alkalien verminderte Temperaturstabilität des Ettringits, sondern auf ein schnelles Ansteigen der Alkalikonzentration in der Porenlösung über den Stabilitätsbereich hinaus durch schnelleren Hydratationsfortschritt bei der Wärmebehandlung zurückzuführen sein. Durch den erhöhten Sulfatanteil in der Porenlösung wurde von WIEKER et al. in [99] jedoch nach der Wärmebehandlung eine geringere OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration als bei normalerhärteten Betonen gefunden (Abb. 13).

Die durch die hohe Alkalikonzentration in der Porenlösung verminderte Menge an Ca<sup>2+</sup>-Ionen (aufgrund der verringerten Löslichkeit von Ca(OH)<sub>2</sub>) verhindert offensichtlich trotz der hohen Sulfatkonzentration eine Ettringitbildung.

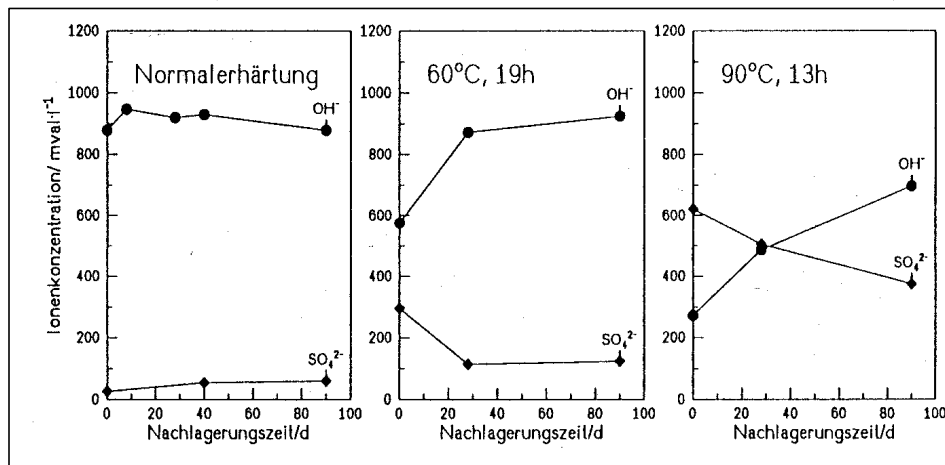
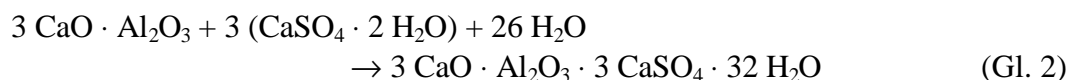


Abb. 13: Anionen-Konzentration in der Porenlösung von Klinkerzementstein (4,0 % SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O-Äquivalent = 1,24 %) nach [99]

## 2.4 Primäre Ettringitbildung

### 2.4.1 Grundlegende Theorien

Bei der Hydratation von Portlandzementen setzt die primäre Ettringitbildung aus C<sub>3</sub>A und Gips unter Anwesenheit von Calciumhydroxid sofort nach der Wasserzugabe ein:



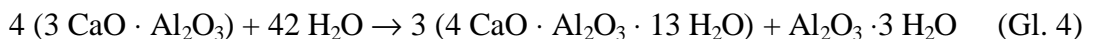
Nach SCHWIETE et al. [120] bildet sich Ettringit topochemisch, d.h. auf der Oberfläche der C<sub>3</sub>A-Körner und umhüllt diese, so daß in der Folge die Reaktion zwischen dem C<sub>3</sub>A und dem Sulfat diffusionsgesteuert und damit stark abgebremst wird. Die veränderte Reaktionsgeschwindigkeit wird also der Ausbildung reaktionshemmender Ettringitschichten zugeschrieben. Durch den entstehenden Kristallisationsdruck bei der weiteren verlangsamten Ettringitbildung an der Oberfläche der C<sub>3</sub>A-Körner bricht die umliegende Ettringitschicht regelmäßig auf, wird aber durch nachdringende Sulfat-Ionen immer wieder verschlossen. Diese erste Ettringitbildung setzt sich solange fort, bis die hierfür notwendige Sulfat-Konzentration, die nach JONES [87] bei 2 mg CaSO<sub>4</sub>/l und nach D'ANS/EICK [47] in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 4 mg bzw. 8 mg CaSO<sub>4</sub>/l liegt, nicht mehr ausreicht. Das verbliebene C<sub>3</sub>A reagiert dann unter Auflösung von bereits entstandenem Ettringit [91] zu Monosulfat und Mischkristallen der Reihe C<sub>3</sub>ACSH<sub>12</sub> - C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, die wiederum in wäßriger Lösung Ettringit und Tetracalciumaluminathydrat bilden.

Nach grundlegenden Untersuchungen von LOCHER, RICHARTZ und SPRUNG [121, 122, 123, 124, 125] sowie MEHTA [39] kommt die Ettringithülle nicht als Ursache für die Verzögerung der chemischen Reaktion in Betracht. Es bilden sich bei Hydratationsbeginn durch den Sulfatzusatz zunächst nur sehr feine, säulenförmige Kristalle von Ettringit unmittelbar auf der Oberfläche der Zementpartikel. Dieser Vorgang klingt schon nach 10 bis 15 Minuten wieder ab und setzt erst nach einer mehrstündigen Ruheperiode wieder ein. Die anfangs gebildeten Ettringitkristalle sind so klein, daß sie den wassergefüllten Zwischenraum zwischen den Zementpartikeln nicht überbrücken und daher kein festes Gefüge aufbauen können. Die Zementpartikel bleiben infolgedessen im Anmachwasser gegeneinander beweglich, so daß der Zementleim und damit der Beton weiterhin plastisch und verarbeitbar bleibt, während sich ohne Sulfatzusatz sowohl auf der Oberfläche der Zementpartikel als auch im wassergefüllten

Porenraum der Paste dünntafelige Calciumaluminathydrate bilden, die durch die kartenhausähnliche Struktur zu einem festen Gefüge verwachsen und ein sehr schnelles Erstarren bewirken. Ein normgerechter Erstarrungsbeginn tritt dann ein, wenn sich während der Ruheperiode aus den anfangs noch sehr kleinen Ettringitkristallen wesentlich längere Kristalle bilden, die schließlich den Zwischenraum zwischen den Zementpartikeln überbrücken. Da sich die Menge an Ettringit während der Ruheperiode nicht wesentlich verändert, wird eine Rekristallisation oder Sammelkristallisation vermutet, bei der sich kleinere Kristalle auflösen und größere Ettringitkristalle wachsen. Eine optimale Verzögerung des Erstarrens wird erreicht, wenn die Menge an  $C_3A$ , die vor der Ruheperiode in Lösung geht, vollständig zu Ettringit reagiert (keine Bildung von C-A-H-Phasen). Die für die Erstarrung optimale Sulfatmenge in der Lösung, die für die im Anfangsstadium der Hydratation gebildete Ettringitmenge maßgeblich ist, hängt vom  $C_3A$ -Gehalt des Zementes sowie der Reaktionsfähigkeit des  $C_3A$  und des Sulfatträgers ab. Ein zu hoher Sulfatgehalt führt zur Bildung von grobkörnigem Sekundärgips. Bei zu geringem Sulfatangebot entsteht neben dem feinkörnigen Trisulfat auf der Oberfläche der Zementpartikel auch hexagonal-tafeliges Monosulfat (Gl. 3):



Ohne Sulfatzusatz bilden sich sowohl auf der Oberfläche der Zementpartikel als auch im wassergefüllten Porenraum der Paste dünntafelige Calciumaluminathydrate z.B. nach (Gl. 4).

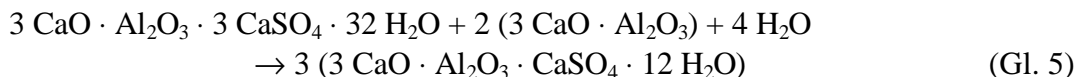


Sowohl durch die kartenhausähnliche Struktur der Calciumaluminathydrate, als auch durch Monosulfat und Sekundärgips entsteht ein festes Gefüge zwischen den Zementpartikeln, so daß ein vorzeitiges Ansteifen bzw. sehr schnelles Erstarren bewirkt wird.

Andere Autoren (z.B. [126, 127, 128, 129, 130]) gaben in den 70er Jahren nach ihren Untersuchungen an, daß die Bildung einer Aluminat-Gel-Schicht und die Einlagerung von Calcium und Sulfaten darin die Hydratationsgeschwindigkeit des  $C_3A$  beeinflußt und dadurch erstarrungsregelnd wirkt.

Unabhängig vom spezifischen Verzögerungsmechanismus zeigten COLLEPARDI et al. [131] jedoch, daß ohne eine Ettringitbildung keine effektive Verzögerung der  $C_3A$ -Hydratation stattfindet. Durch die ständige Weiterentwicklung der Untersuchungsmethoden werden ständig neue Erkenntnisse gewonnen, und es liegt noch keine abschließende Erklärung der Vorgänge vor.

Nach Beendigung der Ruhephase reagiert das noch verbliebene Sulfat mit  $C_3A$  weiter zu Ettringit, bis die dafür notwendige  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration nicht mehr vorhanden ist und unter teilweisem Auflösen des bereits gebildeten Ettringit die Monosulfatbildung beginnt:



Nach [122] liegen im normal erhärtenden Beton sowohl Ettringit als auch Monosulfat vor (siehe Abb. 14). PÖLLMANN [132] beschreibt den Reaktionsablauf in Abhängigkeit von der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration in ähnlicher Weise: Durch die anfänglich sehr hohe Sulfat-Ionen-Konzentration in der Lösungsphase bildet sich zuerst die sulfatreiche Verbindung Ettringit, während bei fortschreitender Hydratation durch die fallende Sulfat-Konzentration später die sulfatärmere Verbindung Monosulfat entsteht. Die dadurch weiter sinkende Sulfat-Konzentration führt dann zur Auflösung des bereits entstandenen Ettringits unter Fortsetzung der Monosulfatbildung.

Nach PÖLLMANN dürfte bei dem im Portlandzement immer vorherrschenden Sulfatmangel am Ende dieser Reaktion jedoch kein Ettringit mehr vorliegen.

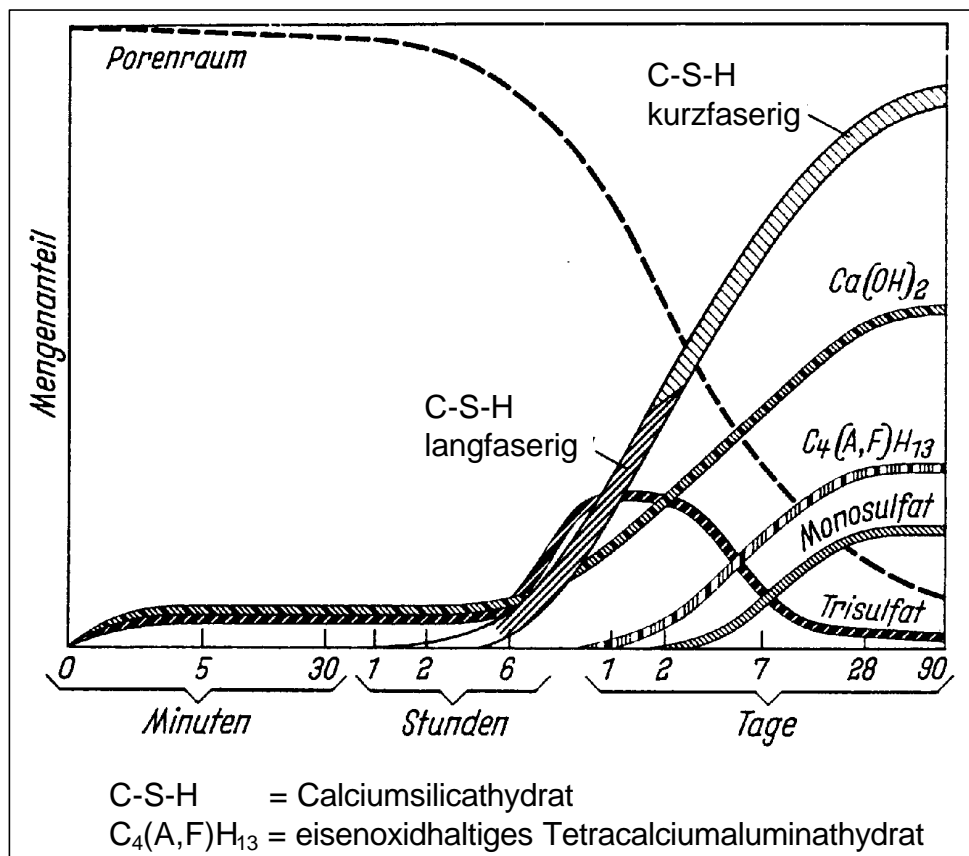


Abb. 14: Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen und der Gefügeentwicklung bei der Hydratation des Zementes nach [122]

In den ersten Stunden der Hydratation verändern sich nach [125] vor allem in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung Form und Größe der Ettringit- und Monosulfatkristalle und beeinflussen so das Erstarrungsverhalten. MUHAMAD et al. [133] stellen aber mittels SR-EDD („in situ synchrotron energy-dispersive diffraction“) auch einen steigenden Sulfatgehalt des Ettringits vom Hydratationsbeginn an fest.

BROWN [134] gibt an, daß die primäre Ettringitbildung aus  $\text{C}_3\text{A}$  etwa 8 - 9 Tage andauert. Nach Verbrauch des Gipses wandelt sich in weiteren 2 Tagen Ettringit in Monosulfat um. Nach seinen Untersuchungen ist die Ettringitbildung ein diffusionsgesteuerter Prozeß [135].

Die Meinungen, ob der primäre Ettringit topochemisch auf den  $\text{C}_3\text{A}$ -Partikeln oder über eine Lösungsphase gebildet wird, sind verschieden. Nach LAFUMA [136] sowie BENTUR und ISH-SHALOM [137] wird Ettringit durch Ionenaustausch an der Oberfläche der  $\text{C}_3\text{A}$ -Partikel gebildet. Dabei wachsen die Reaktionsprodukte direkt auf der Oberfläche einer der festen reagierenden Phasen senkrecht zur fest-flüssigen Übergangszone. MEHTA [39, 84, 138] dagegen geht nach Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop davon aus, daß  $\text{C}_3\text{A}$  und Gips gleichzeitig angelöst werden und aus der sulfathaltigen Lösungsphase der Ettringit auf den  $\text{C}_3\text{A}$ -Teilchen auskristallisiert. Als Argument führt er auch das von ihm gefundene ungerichtete Kristallwachstum an. Er schließt die Bildung durch topochemische Mechanismen (Festkörperreaktion) völlig aus [34, 39]. Die Theorie der Ettringitbildung über die Lösungsphase wird auch in [140] vertreten. SCHWIETE et al. [120] sowie HAVLICA und SAHU [141] gehen davon aus, daß beide Mechanismen ablaufen können, entscheidend sind dabei die Ionen-Konzentrationen der umgebenden Lösungsphase und der pH-Wert. Auch KENNERLY [3] zieht beide Bildungsmechanismen in Betracht und leitet daraus das Schädigungspotential des Ettringits ab.

### 2.4.2 Einfluß des pH-Wertes (Alkaligehalt)

Der pH-Wert in der Lösungsphase wird bei Portlandzement vor allem durch den Anteil an Alkalien im Zement bestimmt, welche zu hohen OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentrationen führen. Nach verschiedenen Untersuchungen wird ein Einfluß des pH-Wertes auf die bei der Hydratation gebildeten Phasen, besonders die Calciumsulfoaluminate festgestellt [16, 33, 34, 37, 38, 84, 85, 101, 120, 141, 142, 143, 144, 145]. Es wird angegeben, daß sich sowohl die Morphologie als auch die Beständigkeit dieser Verbindungen ändern und Ionen eingelagert und getauscht werden können.

Auch die Reaktivität des C<sub>3</sub>A wird durch in das Gitter eingebaute Alkalien [146] und die Hydratationsgeschwindigkeit durch den Alkaligehalt der Lösungsphase beeinflusst. Es wird im alkalischen Milieu in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration sowohl eine beschleunigte Reaktion [86, 134, 141, 147, 148] als auch eine verzögerte Ettringitbildung [134, 148] festgestellt. Nach BROWN [134] wirkten sich besonders höhere NaOH-Konzentrationen (2,0 und 4,5 molar) verzögernd auf die Ettringitbildung aus. In [148] stellen BROWN und BOTHE JR. dar, daß in KOH-Lösungen unabhängig von der Temperatur die Reaktion des C<sub>3</sub>S beschleunigt und die Ettringitbildung verzögert oder sogar verhindert wird, wobei Sulfat und Aluminat in den C-S-H-Phasen eingebunden werden. Dies bedeutet, daß bei der Reaktion in KOH-Lösungen vorzugsweise C-S-H-Phasen und Calciumhydroxid entstehen, während bei der Hydratation in Wasser außerdem noch Ettringit gebildet wird. Auch KNÖFEL [101] stellte mittels Röntgenbeugungsanalyse mit steigenden Alkaligehalten eine Verringerung der Ettringitpeaks bei gleichzeitiger Zunahme der Monosulfat- und Portlanditintensitäten fest und begründet damit eine hydratationsbeschleunigende Wirkung der Alkalien.

Erhöhte Alkaligehalte wirken sich den beschriebenen Untersuchungsergebnissen zufolge auf die Ettringitbildung ähnlich den erhöhten Temperaturen aus, weil durch Einbindung der Reaktionspartner in die beschleunigt gebildeten C-S-H-Phasen die Ettringitbildung unterbunden wird.

WIEKER und HERR [14] behaupten, daß sich ein erhöhter Alkaligehalt der Zemente auch deshalb auf die Anfangsphase der Hydratation auswirkt, weil die Alkalien meist als sehr leicht lösliche Alkalisulfate vorliegen, die die Sulfat-Konzentration in der Porenlösung erhöhen und damit das Mengenverhältnis zwischen den sich bildenden Sulfoaluminaten Ettringit und Monosulfat zum Ettringit hin verschieben. Das würde jedoch im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Beobachtungen zu einer verstärkten Ettringitbildung bei erhöhtem Alkaligehalt führen.

SCHWIETE et al. [120] unterscheiden nach dem Bildungsmechanismus bei der Hydratation von Zementen in Abhängigkeit vom pH-Wert 2 Arten von Ettringit: In Sulfathüttenzementen bildet sich der Ettringit über die Lösungsphase bei pH-Werten von 11,5 bis 11,8 und wirkt festigkeitsbildend. In PZ (CEM I), EPZ (CEM II) und HOZ (CEM III) dagegen wächst bei pH = 12,5 - 12,9 der Ettringit topochemisch direkt auf der C<sub>3</sub>A-Oberfläche und wird als treibend eingestuft, nur in den allerersten Sekunden vor der Kalksättigung kann Ettringit auch hier aus der Lösungsphase entstehen.

Auch MEHTA [34, 84] geht davon aus, daß hinsichtlich des Treibverhaltens zwei Typen von Ettringit existieren, die sich in Abhängigkeit vom pH-Wert bilden und in Habitus und Größe stark differieren:

Als Typ I bezeichnet er große nadelförmige Kristalle (lath-like crystals), die 10 bis 100 µm lang und mehrere Mikrometer dick sein können. Dieser Typ bildet sich nach seinen Untersuchungen bei niedrigen Hydroxid-Ionen-Konzentrationen, d.h. bei niedrigem pH-Wert in der Porenlösung. Diese niedrigen pH-Werte stellen sich z.B. bei der Hydratation von Schnellzementen ein, welche überwiegend aus C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S, C<sub>4</sub>AF und C $\bar{S}$  bestehen. Wenn hydratisierte Zemente beträchtliche Mengen dieser großen Ettringitkristalle enthalten, führt das zu hohen Festigkeiten, aber nicht zu Treibeffekten. MEHTA hält deshalb Ettringitmodifikationen des Typs I nicht für expansiv.

Unter Ettringit des Typs II versteht MEHTA kleine stäbchenförmige Kristalle (rod-like crystals), die nur 1 bis 2  $\mu\text{m}$  lang und 0,1 bis 0,2  $\mu\text{m}$  dick sind. Er vermutet jedoch, daß die tatsächliche Größe dieser Kristalle meist noch wesentlich geringer ist. Dieser mikrokristalline Ettringit kann an seiner großen Oberfläche beträchtliche Mengen an Wasser adsorbieren und durch Abstoßen der Teilchen untereinander zu Treiberscheinungen führen. Der Ettringit des Typs II bildet sich bei hohen Calcium- und Hydroxid-Ionen-Konzentrationen, wie sie während der Hydratation von Portlandzementen vorliegen. Der unter diesen Bedingungen gebildete Ettringit soll sehr schlecht kristallin, aber sehr schwer löslich und stabil sein [84] und wird nicht nadelförmig, sondern kolloidal ausgebildet [35, 83].

Abhängig von der Kristallgröße und dem Quellverhalten wurde die Existenz von zwei Arten Ettringit vermutet, einem treibenden und einem kittenden Ettringit. MEHTA schließt jedoch nicht aus, daß es sich vielleicht doch um ein und denselben Ettringit handelt, welcher bei verschiedenen Bedingungen nur unterschiedlich reagiert [34].

Nach MEHTA [139] entsteht Ettringit vorzugsweise bei pH-Werten von 12 bis 12,5. Bei pH-Werten kleiner 10,6 ist Ettringit nicht länger stabil und beginnt zu zerfallen.

MEHTA geht bei seinen Ausführungen nicht auf den Einfluß der Alkalien auf den pH-Wert und damit auf die Ettringitbildung ein, so daß davon ausgegangen werden muß, daß auch hier der pH-Wert vor allem im Zusammenhang mit Calciumhydroxid gesehen wird und Bereiche oberhalb pH = 13,0 kaum betrachtet wurden.

OGAWA und ROY [86] untersuchten bei der Hydratation von Quellzementen die Ettringitbildung. Bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Ausgangsstoffe ( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ , Gips und Calciumhydroxid) entstand typischer nadelförmiger Ettringit, der bis 130 °C - 150 °C stabil war, bei Kalkmangel (ohne Calciumhydroxidzugabe) jedoch wurden mittels EDX-Analyse nur große Gipskristalle und kein Ettringit gefunden (im Gegensatz zu MEHTA, aber in Übereinstimmung mit DAMIDOT und GLASSER). Alkalien (0,2 molare NaOH, das entspricht einem theoretisch berechneten pH-Wert von 13,3) beschleunigten die Reaktion und es entstanden wieder nadelförmige Ettringit-Kristalle. Bei Einwirkung von NaCl wurde die Ettringitbildung gebremst, es entstanden kurze dicke Kristalle, und als Zersetzungsprodukt des Ettringits bei Temperaturen über 100 °C und 20 % NaCl wurde Friedel'sches Salz gefunden.

Nach Untersuchungen von CHARTSCHENKO [37, 38] zum Reaktionsmechanismus in Quellzementen spielt die OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration (pH-Wert des Lösungsgemisches) für den Kristallisationsprozeß und die Morphologie des Ettringits die wichtigste Rolle und beeinflußt das Längen-Dicken-Verhältnis der Kristalle. Die bisher häufig herangezogene Kontrolle der Calcium-Ionen-Konzentration der wäßrigen Lösung ist nach seiner Meinung nicht ausreichend, um die Kristallisationskinetik des Ettringits und dessen morphologische Entwicklung zu erklären.

Bei Untersuchungen an Ettringit, der in einem Lösungsgemisch auskristallisierte, wurde im pH-Bereich von 11,0 - 12,0 der klassische nadelförmige Ettringit gefunden, wobei die sich innerhalb dieses Bereiches verändernde OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration kaum Einfluß auf die Morphologie hatte. Bei Erhöhung des pH-Wertes entstanden im Bereich 12,0 - 12,5 räumlich-strahlenförmiger Ettringit mit wesentlich dünneren und kürzeren Kristallfasern, im Bereich 12,5 - 13,0 teilweise faserförmige Kristalle und teilweise röntgenamorphe körnchenförmige Aggregate und bei pH-Werten  $\geq 13,0$  nur noch röntgenamorphe bzw. gelartige körnchenförmige Aggregate. CHARTSCHENKO schlußfolgerte daraus, daß die starke gegenseitige Beeinflussung aller Ionen und Wassermoleküle bei hohen OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentrationen ein etwa gleichmäßiges Kristallwachstum in allen drei Achsenrichtungen verursachen und der Ersatz von Kristallwassermolekülen bzw. die Verhinderung der Ausbildung von Kristalliten zu einer röntgenamorphen bzw. gelartigen Ausbildung des Ettringits und/oder einer Zusammenballung bereits entstandener, röntgenamorpher Kristallkeime führt. Es wurde jedoch kein Beweis



erbracht, daß es sich bei den röntgenamorphen Aggregaten tatsächlich noch um Ettringit und nicht um dessen Zersetzungsprodukte handelt.

Bei Verringerung des pH-Wertes bildet sich nach CHARTSCHENKO im Bereich 10,5 - 11,0 ein gleichmäßiges Netzwerk nadelförmiger Kristalle von geringer Raumdichte und hohem Längen-Dicken-Verhältnis. Das Längen-Dicken-Verhältnis verringert sich bei weiterer Absenkung von pH = 10,5 auf pH = 9,0 schnell von etwa 40 auf 5 und darunter bis zur Zersetzung des überwiegenden oder gesamten Teils des Ettringits (Abb. 15). Da die OH<sup>-</sup>-Ionen als Skelettbildner des Ettringitkristalls zu betrachten sind, kommt es bei diesen niedrigen pH-Werten aufgrund des geringen Angebotes an OH<sup>-</sup>-Ionen trotz ausreichenden Angebots an Aluminat-, Sulfat-, Calcium-Ionen und Wassermolekülen nicht mehr zur Ausbildung von Ettringit bzw. bereits gebildete Ettringitkristallite zersetzen sich wieder.

Damit ergibt sich aus diesen Untersuchungen für die Existenz von Ettringit ca. ein Bereich zwischen pH = 9,0 bis 13,0. Die in der Lösungsphase des Portlandzementsteins auftretenden pH-Werte liegen, durch den Anteil an wasserlöslichen Alkalien bedingt, normalerweise schon bei Hydratationsbeginn oberhalb dieses von CHARTSCHENKO ermittelten Existenzbereiches, so daß Ettringit im Zementstein gar nicht auftreten dürfte.

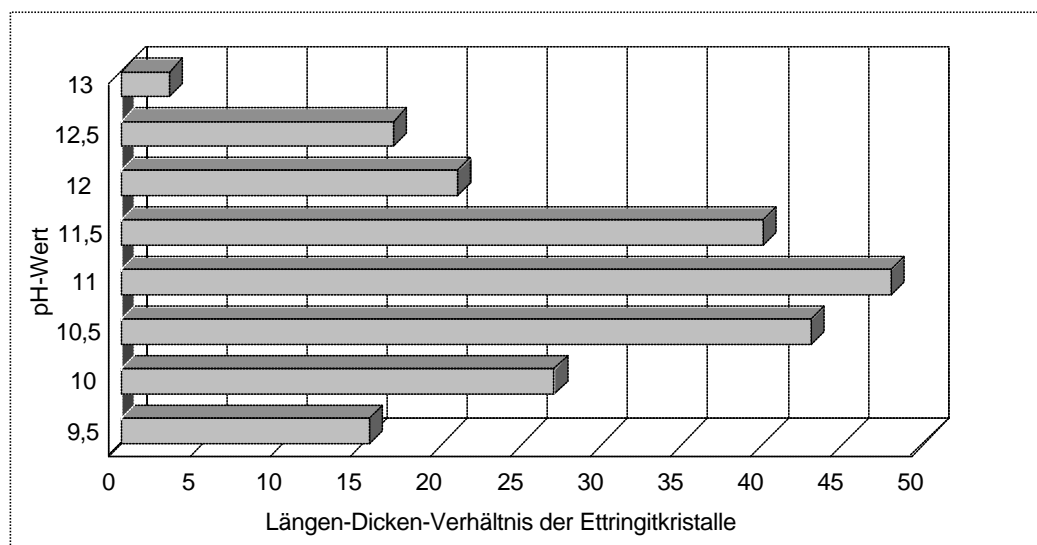


Abb. 15: Änderung des Ettringit-Habitus in Abhängigkeit vom pH-Wert in der Reaktionslösung nach CHARTSCHENKO [38]

Trotz starker Veränderungen der Morphologie scheint die oxidische Zusammensetzung des Ettringits konstant zu bleiben [37, 84, 149].

GHORAB et al. [145] untersuchten den Einfluß von Alkalien auf die Hydratation von C<sub>3</sub>A in Gegenwart von Gips bei Kalküberschuß in 0,1 n und 1 n NaOH-Lösung. Während die Vorgänge in 0,1 n NaOH ähnlich der Hydratation in Wasser abliefen, allerdings beschleunigt, traten in 1 n NaOH starke Veränderungen des Hydratationsverlaufes auf, wobei das C<sub>3</sub>A in den ersten Minuten der Hydratation fast vollständig verbraucht wurde. Der Gips wurde in Gegenwart der Alkalien in beiden Fällen sofort verbraucht und die Fällung von Ca(OH)<sub>2</sub> beschleunigt, während das Ansteigen des Ettringitanteils verzögert wurde. In 0,1 n NaOH (entspricht einem theoretisch berechneten pH-Wert von 13) traten zu Reaktionsbeginn wenig Ettringit und Monocarboaluminat auf und das Auftreten von Monosulfat wurde beschleunigt. In 1 n NaOH-Lösung (entspricht einem theoretisch berechneten pH-Wert von 14) wurde im Hydratationsverlauf vorzugsweise die sulfatfreie Phase Monocarboaluminat (3 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaCO<sub>3</sub> · 11 H<sub>2</sub>O) gebildet und Ettringit war kaum nachweisbar. Die Untersuchungen zeigen, daß die Ettringitbildung mit zunehmendem Alkaligehalt und pH-Wert

eingeschränkt wird und dafür Monosulfat und bei weiter ansteigendem Alkaligehalt Monocarbonat verstärkt entsteht.

Untersuchungen von GABRISOVA, HAVLICA und SAHU [141, 142] ergaben, daß Monosulfat unterhalb eines pH-Wertes von 11,6 nicht mehr auftritt, Ettringit oberhalb pH = 10,7 stabil ist und unter pH = 10,0 nur noch Gips und Aluminiumsulfat auftreten. Die Konzentration der Kationen ( $c_{\text{Ca}^{2+}}$ ) in der Lösungsphase wird als wesentlich für die Bildung der stabilen und metastabilen aluminiumhaltigen Phasen angesehen.

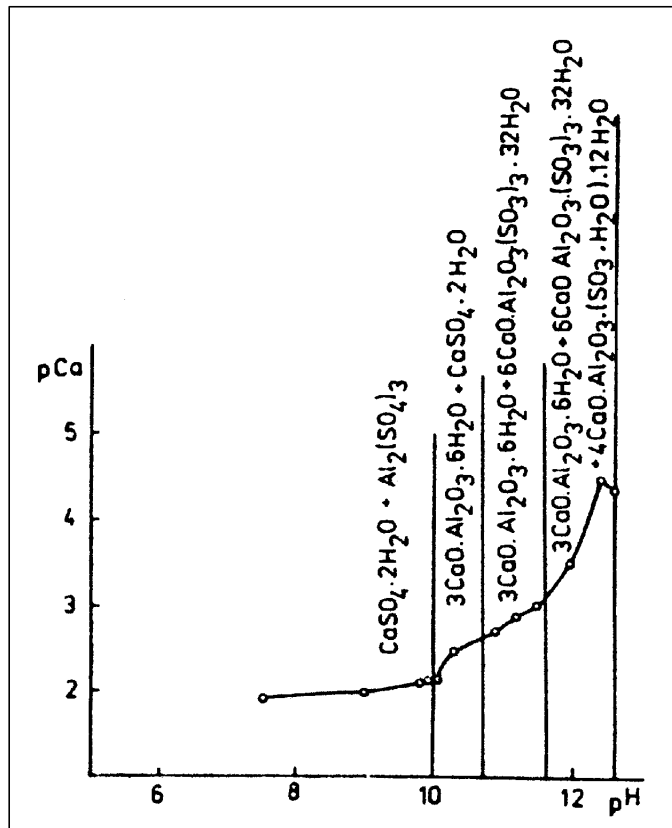


Abb. 16: Abhängigkeit des pCa ( $= -\log c_{\text{Ca}^{2+}}$ ) vom pH ( $= -\log c_{\text{H}^+}$ ) mit Informationen über die auftretenden festen Phasen nach [142]

Die Frage, ob Ettringit über einen topotaktischen Mechanismus oder über die Lösungsphase entsteht, machen die Autoren [141] von den pH-Bedingungen der Lösungsphase um die Aluminatphasen abhängig. Wenn Ettringit aus Sulfoaluminaten entsteht, ist der pH-Wert, bedingt durch die Sulfate in der umgebenden Lösung, geringer als bei der Ettringitbildung aus  $\text{C}_3\text{A}$ . Es wird davon ausgegangen, daß der pH-Wert in der Lösungsphase um die  $\text{C}_3\text{A}$ -Partikel über 10,7 liegt und Ettringit direkt an deren Oberfläche gebildet wird. Er weist dann kürzere Nadeln auf als Ettringit aus Sulfoaluminaten.

Bei der Ettringitbildung aus Sulfoaluminaten sind zwei verschiedene Fälle möglich: Ist der pH-Wert der umgebenden Lösung größer als 10,7, dann wird Ettringit wiederum an der Partikeloberfläche gebildet, während bei pH-Werten darunter eine flüssige Zwischenschicht zwischen der Oberfläche und den Hydratationsprodukten entsteht, in welcher der Übergang von Ionen in die Lösungsphase ansteigt und der Hydratationsprozeß beschleunigt wird. Durch die höhere Konzentration gelöster Ionen entstehen Bildungsbedingungen wie bei pH-Werten größer 10,7 und Ettringit kann entstehen. Ist die Zwischenschicht nur etwa 1,4  $\mu\text{m}$  dick, läuft die Ettringitbildung topochemisch ab, während bei Schichtdicken von 10  $\mu\text{m}$  die Reaktion über die Lösungsphase abläuft.

Über eine obere Grenze des pH-Wertes für die Existenz von Ettringit, die für die Vorgänge im Portlandzement wichtig ist, wurden keine Aussagen getroffen, da die Untersuchungen nur mit alkalifreien Calciumhydroxid-Lösungen durchgeführt wurden.

Auch die thermodynamischen Untersuchungen von DAMIDOT und GLASSER [94, 103, 104] zeigten, daß der Stabilitätsbereich des Ettringits stark vom Alkaligehalt und damit der Zusammensetzung der Lösungsphase abhängt. Jedoch ein eindeutiger Nachweis, daß innerhalb der Stabilitätsgrenzen des Ettringits tatsächlich unterschiedliche Ettringitmodifikationen existieren, wurde bisher nicht geführt. Entscheidend ist der Einfluß der Untersuchungsmethode. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die eingetretenen Veränderungen von den angewendeten Verfahren gar nicht erfaßt werden.

HENDERSON, TURRILLAS und BARNES [32] meinen, daß die durch die umgebende Lösung veränderte Kristalldichte des Ettringits und damit verbunden die Kristallausrichtung zu großen Unterschieden in der Peak-Intensität bei XRD-Untersuchungen führen können. Weiterhin können Einlagerungen von Fremdoxiden, z.B. Eisenoxiden, veränderte Kristallformen bewirken, die sich auch in einer unterschiedlichen Peaklage bei Röntgen-Untersuchungen äußern können. Bei einer von ihnen ermittelten Peakverschiebung des  $d_{100}$ -Peaks bei 0,9735 nm bei synthetischem Ettringit auf 0,9702 nm bei Ettringit im jungen Beton vermuten die Autoren einen unterschiedlichen Aufbau von synthetischem Ettringit und Ettringit im Portlandzement, der sich durch einen geringeren Sulfatgehalt in der Oberfläche des synthetischen Ettringits ergibt.

Andererseits können aber im Ettringit auch morphologische Veränderungen entstehen, die sich anhand einer XRD-Untersuchung nicht feststellen lassen. Die Röntgenuntersuchung der bei der Hydratation von  $C_3A$  und  $C_4AF$  entstandenen Aft-Phasen ergab keine Unterschiede, während bei den SR-EDD-Untersuchungen deutliche Unterschiede auftraten, die auf die Al/Fe-Substitution zurückgeführt wurden [32].

POELLMANN et al. [76, 77] erklären, daß sich die Zellabmessungen des Ettringits in Abhängigkeit von den Konzentrationen der im Gitter eingebauten Hydroxid-, Sulfat- und Carbonat-Ionen verändern und die Mischkristalle durch Röntgen-Untersuchungen eindeutig voneinander zu unterscheiden sind. Die Einbindung von OH<sup>-</sup>-Ionen in des Gitter fördert vor allem bei hohen pH-Werten > 12,5 den Einbau von Fremdionen und die Mischkristallbildung. Die Art und Menge der in das Gitter eingebauten Anionen sind entscheidend für die Kristallisation und Stabilität des Ettringits, der reine Sulfat-Ettringit ist am stabilsten [68].

Anhand der beschriebenen Beobachtungen aus unterschiedlichen Untersuchungen wird deutlich, daß die Stabilität und die Morphologie des Ettringits einer Fülle von Einflüssen unterliegen. Ein eindeutiger Nachweis unterschiedlicher Kristallmodifikationen ist jedoch aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung und ähnlicher Kristallformen schwierig.

## 2.5 Ettringitbildung im erhärteten Beton

Im Gegensatz zur primären Ettringitbildung, die normalerweise im noch plastischen Zementleim abläuft, wird der Ettringitbildung im erhärteten Beton durch das bereits erhärtete Gefüge Widerstand entgegengesetzt. Da die Ettringitbildung aus den Ausgangsstoffen oder anderen sulfatarmeren Verbindungen mit einer beträchtlichen Volumenzunahme verbunden ist, wird davon ausgegangen, daß sich im Gefüge beträchtliche Spannungen entwickeln. Übersteigen diese die Zugfestigkeit des Gefüges, kommt es zur Rißbildung.

### 2.5.1 Äußere Sulfatquellen

Die optimale Menge des zugegebenen Sulfatträgers im Portlandzement reicht nicht aus, um die gesamte Menge an  $C_3A$  in Ettringit umzusetzen. Nach Angaben des Forschungsinstitutes der Zementindustrie [150] wiesen PZ-Klinker in den Jahren 1993 - 96 Gesamtgehalte an  $SO_3$  im Bereich von 0,2 ... 2,1 % auf. Die daraus hergestellten Zemente enthielten Gesamtgehalte an  $SO_3$  im Bereich von 2,3 ... 4,1 %. In Zementen mit üblichen  $C_3A$ -Gehalten (6,8 ... 15,6 % im Klinker, berechnet nach BOGUE) herrscht somit ein Sulfatmangel. Daher kommt es reaktionskinetisch bedingt immer auch zur Bildung sulfatärmerer Verbindungen (Monosulfat, Calciumaluminathydrat), die bei erneuter Sulfatzufuhr von außen und ausreichendem Feuchtegehalt unter beträchtlicher Volumenzunahme (siehe Tab. 6) zu zusätzlichem Ettringit reagieren und dadurch Treibschäden hervorrufen können. Obwohl die Summe der Volumina aller Ausgangsstoffe ein größeres Volumen einnehmen als das Reaktionsprodukt Ettringit [151], geht man von einer örtlichen Volumenzunahme aus, weil für die Ettringitbildung die Reaktionspartner Wasser und Sulfat zusätzlich an den Reaktionsort zur Ausgangsverbindung diffundieren müssen.

Ausgangsverbindung	Reaktionsprodukt	Volumenvergrößerung
$C_3A$	Ettringit	8,0 fach
$C_2(A,F)$	Ettringit (AFt)	5,7 fach
$C_3AH_6$	Ettringit	4,8 fach
$C_3AH_6$	Monosulfat	2,5 fach
Monosulfat	Ettringit	2,3 fach

Tab. 6: Volumenvergrößerung bei der Ettringitbildung aus sulfatärmeren Verbindungen [108]

ODLER und GASSER [152] stellten in ihren Untersuchungen eine Gesamtdehnung der Matrix durch Ettringitbildung mit lokalen Spannungen fest, die sie auf ein topochemisches oder gerichtetes Kristallwachstum zurückführten. Nach ihrer Ansicht ist eine Wasseraufnahme aus der Umgebung für eine Expansion nicht notwendig, verstärkt diese aber.

Jedoch besteht keine direkte Korrelation zwischen der Menge an neu geformtem Ettringit und der Dehnung, so daß von MEHTA [34] andere Mechanismen für die Schädigung des Betons bei Sulfatangriff angenommen werden. Obwohl im hydratisierten Zementstein die Ionenbeweglichkeit stark eingeschränkt ist, bezweifelt MEHTA [34, 139] die Möglichkeit, daß Ettringit aus Monosulfat oder Calciumaluminathydraten durch Festkörperreaktion entstehen kann, wenn man die unterschiedlichen Kristallstrukturen in Betracht zieht. Nach seinen Untersuchungen sinkt mit steigender Sulfatzufuhr die Calciumhydroxidmenge durch Gipsbildung, so daß in dieser Umgebung mit geringerer Hydroxid-Ionen-Konzentration die Festigkeit der C-S-H-Phasen nachläßt und die Dehnung des schwach kristallinen Ettringits durch Wasseranlagerung wirksam werden kann. Demnach wird der Hauptanteil der Dehnung nicht in der ersten Phase des Sulfatangriffs durch die Ettringitbildung selbst, sondern erst später durch das „Quellen“ des entstandenen Ettringits und den Festigkeitsverlust des Zementsteins hervorgerufen. Das setzt jedoch voraus, daß der nach MEHTA [34] bei höheren pH-Werten gebildete mikrokristalline Ettringit Typ II, der bei Wasseranlagerung „quellfähig“ sein soll, auch bei sinkenden pH-Werten erhalten bleibt und nicht in den grobkristallinen Typ I umkristallisiert, der seinerseits ja festigkeitsbildend wirken soll.

### 2.5.2 Innere Sulfatquellen

Die Bildung von im Mikroskop sichtbarem oder röntgenographisch nachweisenbarem Ettringit in Betonen oder Mörteln, die nach diesen Kriterien vorher keinen oder kaum Ettringit enthielten, setzt voraus, daß alle dazu notwendigen Reaktionspartner zur Verfügung stehen und sich die Randbedingungen so verändern, daß sich ein neues Gleichgewicht einstellen kann, in dem Ettringit als stabile Phase auftritt. Die Ettringitbildung aus sulfatärmeren Verbindungen wie Monosulfathydrat oder Calciumaluminathydraten setzt ein ausreichendes Sulfatangebot voraus. Wird es nicht aus äußeren Quellen geliefert und ist auch ein Sulfatpotential aus den Zuschlägen ausgeschlossen, müssen Reaktionen im Inneren des Betons ablaufen, bei denen dieses Sulfat freigesetzt wird. Es existieren Theorien zu verschiedenen Mechanismen, die einzeln oder in Kombination auftreten können und im folgenden diskutiert werden.

Offen bleibt allerdings die Frage, wie sich die mit Flugaschen in den Beton eingebrachten Sulfate und  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Verbindungen hinsichtlich einer Ettringitbildung im erhärteten Beton verhalten. Hierzu liegen noch keine gesicherten Untersuchungsergebnisse vor. Prinzipiell ist auch eine Ettringitbildung aus Tonmineralien möglich, die aus den abschlämmbaren Bestandteilen des Zuschlags sowie aus Abrieb bei deren Aufbereitung bzw. während des Mischvorganges stammen. Erste Hinweise lieferten Untersuchungen von KOLLMANN [71, 72, 153]. Diese Vorgänge wurden bisher jedoch nur bei nachträglicher Sulfatzufuhr (z.B. Sulfatangriff, sulfatische Verunreinigung in Tausalzen) als bedenklich angesehen.

#### 2.5.2.1 Theorien zur Wärmebehandlung (Temperatur)

Bei früheren Untersuchungen zur Ettringitbildung an wärmebehandelten Betonen wurde die Zersetzung und Rekristallisation von Ettringit fast immer auf dessen thermische Instabilität bei erhöhten Temperaturen und die dafür auftretende Stabilität des Monosulfates zurückgeführt LUDWIG et al. [7 - 12, 91], WIEKER et al. [13 - 17], SYLLA [5], NECK [6].

Werden z.B. bei der Wärmebehandlung oder bei bereits erhärtetem Beton durch spätere thermische Belastungen Betontemperaturen zwischen 60 °C und 80 °C erreicht, kann die Stabilitätsgrenze von Ettringit (75 °C - 90 °C nach MCHEDLOV-PETROSIAN et al. [109]) überschritten werden. Dadurch kann das Gleichgewicht zwischen Ettringit und Monosulfat zu den Monophasen verschoben werden bzw. der vorhandene Ettringit wandelt sich in Monophasen und Calciumsulfat um. Das Monosulfat ist bei Raumtemperatur metastabil, d.h. es kann bei ausreichendem Feuchteangebot nach der Temperaturbelastung eine erneute Ettringitbildung stattfinden, ohne daß dem System von außen Sulfat zugeführt werden muß [5, 91]. Deshalb wurde in der Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton „Wärmebehandlung von Beton“ [154] ein Maximalwert von 60 °C (darf von Einzelwerten um 5 K überschritten werden) für die Betoninnentemperatur von Bauteilen, die später einer erneuten und wechselnden Feuchtigkeitszufuhr ausgesetzt sind, festgelegt. Innenwandelemente, die ständig unter trockenen Bedingungen genutzt werden, dürfen bei höheren Temperaturen bis 80 °C wärmebehandelt werden, da eine Ettringitbildung aus den metastabilen Phasen nur bei ausreichend hohem Feuchteangebot möglich ist.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von WIEKER und HERR [13, 14], die direkt nach der Wärmebehandlung röntgenographisch eine Monosulfatbildung auf Kosten des Ettringits feststellten, ist in den Untersuchungen von BROWN und BOTHE JR [148] eine Monosulfatbildung nicht nachweisbar, die Ettringitbildung wird stark eingeschränkt und verzögert. Im alkalischen Milieu bildet sich zusätzlich Syngenit  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

MELAND et al. [155] fanden, daß die nach einer Wärmebehandlung oberhalb 70 °C in ihren Proben mittels Mikroanalyse analysierten Calcium-Sulfoaluminathydrate als Tri-Phasen auftraten. Dagegen konnten sie in normalerhärteten Proben nur Monophasen nachweisen.

Die nach der Wärmebehandlung gefundenen Tri-Phasen stellten aber vermutlich schon die Sekundärbildungen dar und die Monophasen in normalerhärteten Proben waren vermutlich auf die üblicherweise sehr geringe Sulfatkonzentration unter normalen Umgebungsbedingungen und die dadurch erreichte Monosulfatbildung zurückzuführen.

Das Potential für eine verspätete Ettringitbildung ist nach WIEKER et al. [16] von der Menge des nach der Wärmebehandlung in der Porenlösung verbleibenden Sulfates abhängig. Das charakteristische Gleichgewicht zwischen OH-Ionen und den  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen wurde in ihren Untersuchungen bei der Wärmebehandlung mit steigender Temperatur zu einem erhöhten Anteil Sulfationen verschoben. Durch einen erhöhten Alkaligehalt des Zementes wurde der Sulfatgehalt in der Porenlösung noch weiter erhöht, so daß das Potential für eine Ettringitbildung im erhärteten Beton mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Alkaligehalt stieg. DIAMOND [21] berichtet dagegen von Untersuchungen, bei denen der Sulfatgehalt in der Porenlösung bei der Wärmebehandlung nicht wesentlich anstieg. Bei Erreichen der Maximaltemperatur und der vollständigen Zerstörung des Ettringits trat sogar ein Minimum der Sulfatkonzentration ein.

Nach neueren Untersuchungen wird der Mechanismus der Ettringitbildung im erhärteten Beton nach der Wärmebehandlung aber immer mehr im Zusammenhang mit der Sulfatadsorption durch das C-S-H-Gel gesehen [156]. Danach wird angenommen, daß das Sulfat während der Wärmebehandlung an die bei der beschleunigten Hydratation entstehenden C-S-H-Phasen adsorptiv gebunden wird und für eine Ettringitbildung vorerst nicht zur Verfügung steht [61, 157 - 162]. Ein Ansteigen der Temperatur beschleunigt die Sulfatadsorption durch die C-S-H-Phasen [161]. Je mehr C-S-H-Gel gebildet wird, desto mehr Sulfat wird eingebunden, so daß die Sulfatkonzentration im Zementstein sinkt und dadurch die Ettringitbildung begrenzt wird. Die C-S-H-Phasen wirken als Sulfatdepot, das später als innere Sulfatquelle dient. Die im erhärteten Beton während der Feuchtlagerung stattfindende Ettringitbildung aus den sulfatärmeren Verbindungen hängt dann von der Diffusionsrate des Sulfates aus dem erhärteten C-S-H-Gel ab. Sulfat, das bei höheren Temperaturen adsorbiert wurde, wird viel langsamer wieder abgegeben, als Sulfat, das bei normalen Temperaturen adsorbiert wurde [162]. Diese langsame Sulfatabgabe ist der kritische Punkt bei der Schädigung durch verspätete Ettringitbildung. Von FU und BEAUDOIN [161] wird geschlußfolgert, daß alle Maßnahmen, die den Sulfatverbrauch des C-S-H-Gels reduzieren, dazu dienen würden, eine Schädigung durch verspätete Ettringitbildung zu vermeiden.

Nach Untersuchungen von SCRIVENER und LEWIS [157, 158, 163] sowie YANG et al. [164] kann nach einer Wärmebehandlung die Ettringitbildung in den C-S-H-Phasen stattfinden, weil dort während der Wärmebehandlung die notwendigen Reaktionspartner eingelagert werden. Der Ettringit entsteht dann in mikrokristalliner Form mit Gitterstörungen und geringen oder schwankenden Wassergehalten, so daß er mittels Röntgenanalyse nicht nachweisbar ist. In Mörteln, die nach der Wärmebehandlung eine Expansion aufwiesen, waren die Reaktionspartner in den für Ettringit notwendigen stöchiometrischen Verhältnissen im C-S-H-Gel mittels Mikroanalyse nachweisbar, woraus indirekt auf das Vorhandensein von Ettringit geschlossen wurde. Ein direkter Nachweis fehlt jedoch. Dieses Potential für eine mögliche Ettringitbildung in der C-S-H-Matrix korreliert nach den Untersuchungen mit dem Dehnungsverhalten der wärmebehandelten Mörtel. Der mikrokristalline Ettringit führt nach [157] zu einer relativen Ausdehnung der während der Wärmebehandlung entstandenen Matrix gegenüber dem später unter normalen Umgebungstemperaturen hydratisierten Matrixanteil ohne

Ettringit. In den dadurch entstandenen Hohlräumen kann später der verspätet entstandene Ettringit durch Sammelkristallisation („Ostwald ripening“) rekristallisieren, was zu keiner Dehnung führen soll.

In [164] wird zwar auch dargestellt, daß Schwefel und Aluminium nach der Wärmebehandlung anfangs fein verteilt in den Hydratationsprodukten vorliegen und sich während der Wasserlagerung dann aus diesen Hydratationsprodukten heraus verteilen und Ettringitanreicherungen bilden. Jedoch wird die Expansion hier auf die Bildung der nachweisbaren Ettringitanreicherungen zurückgeführt. Eine Bildung von mikrokristallinem Ettringit in den Hydratationsprodukten wird nicht erwähnt.

### **2.5.2.2 Theorien zum Frost- und Frost-Tausalz-Angriff**

STARK und LUDWIG, H.-M. [165 - 170] haben in umfangreichen Untersuchungen festgestellt, daß sowohl Frost- als auch Frost-Tausalz-Belastungen zur zusätzlichen Bildung von Ettringit aus Monosulfat führen können.

Während der Hydratation reagiert das vorhandene  $C_3A$  zunächst zu Ettringit. Diese Reaktion verzögert sich aber, sobald die für die Bildung von Ettringit (Trisulfat) notwendige Sulfatkonzentration nicht mehr vorhanden ist. Um z.B. 10 %  $C_3A$  vollständig in Ettringit umzuwandeln, wären 9,1 %  $SO_3$  (d.h. 19 % Gips) erforderlich. Nach EN 197-1 ist der maximal zulässige Sulfatgehalt je nach Zementart und Festigkeitsklasse aber auf 3,5 % ... 4 % begrenzt, d.h. es kommt reaktionskinetisch bedingt immer zur Bildung von Monosulfat.

Nach Untersuchungen in [165] erwies sich Ettringit unter Frosteinwirkung als sehr stabil, während sich Monosulfat teilweise in Ettringit umwandelte. Vor der Befrostung stand kein Sulfat für eine thermodynamisch bei tiefen Temperaturen begünstigte Umwandlung von Monosulfat zu Ettringit zur Verfügung. Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen darauf schließen, daß das notwendige Sulfat durch den partiellen Zerfall des Monosulfats durch Carbonatisierung geliefert wurde. Der dabei entstandene Gips führte dann mit dem noch nicht carbonatisierten Monosulfat zu einer zusätzlichen Ettringitbildung.

Für Betone unter normalen Nutzungsbedingungen spielen aber häufig auch Salze eine Rolle, die mit den Taumitteln in den Beton eindringen. In unserem Klimabereich wird vor allem  $NaCl$ , z.T. in Kombination mit  $CaCl_2$  oder  $MgCl_2$  als Taumittel eingesetzt [171, 172]. Dadurch können der Alkaligehalt und der Chloridgehalt in der Porenlösung wesentlich erhöht werden.

Wirken während der Frostbelastung auf den Beton Chloride aus den Tausalzen ein, läuft nach STARK et al. [165, 167] ein gegenüber der Carbonatisierung anderer Mechanismus ab. Das gesamte Monosulfat wandelte sich in Friedel'sches Salz und Ettringit um, wobei hier keine Anzeichen für eine Carbonatisierung des Monosulfates gefunden wurden. Somit wurde davon ausgegangen, daß bei gleichzeitiger Einwirkung von Frost und Chloriden aus den Tausalzen das für die zusätzliche Ettringitbildung notwendige Sulfat durch die Umwandlung von Monosulfat in Monochlorid (Friedel'sches Salz) freigesetzt wurde.

Bei den Untersuchungen von STARK und LUDWIG erwies sich Monosulfat als innere Sulfatquelle bei der Frost- und Frost-Tausalz-Belastung, so daß die nachfolgende Ettringitbildung von der Menge des vor der Befrostung verfügbaren Monosulfats abhängig war. Die durch die Frost- bzw. Frost-Tausalz-Belastung ausgelöste Ettringitbildung korrelierte in den Untersuchungen zwar mit einer erhöhten Abwitterung des Betons, jedoch wurden in diesem Zusammenhang keine ernsthaften Gefügeschädigungen des Betons nachgewiesen.

Auch KUZEL [173] stellte bei seinen Untersuchungen bei geringen NaCl-Konzentrationen und niedrigen Temperaturen eine verstärkte Umwandlung von Monosulfat in Ettringit fest, das heißt, Monosulfat ist in Gegenwart von Chloridlösungen instabil. HÖGLUND [174] findet ebenfalls eine Verminderung der Stabilität von Monosulfat und Ettringit bei Chlorideinwirkung.

Ettringit weist in NaCl-Lösungen eine wesentlich höhere Stabilität als Monosulfat auf, wobei die entsprechende Trichloridphase bei Raumtemperatur instabil ist [170]. Dennoch wiesen OGAWA und ROY [112] nach, daß die Stabilität von Ettringit durch NaCl beeinträchtigt wird. In 20 %iger NaCl-Lösung zersetzte sich Ettringit schon bei ca. 100 °C, wobei Gips und Friedel'sches Salz als Hauptprodukte entstanden, während in entionisiertem Wasser Ettringit erst bei Temperaturen von 130 °C - 150 °C in Monosulfat zerfiel.

Thermodynamische Untersuchungen von DAMIDOT und GLASSER [175] am System  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C ergaben, daß in chloridhaltigen Lösungen sowohl Ettringit als auch Friedel'sches Salz (Calcium-Monochloraluminat-Hydrat) nebeneinander existieren können. Die relativen Mengen an Sulfat- und Chlorid-Ionen in der Lösung bestimmen, ob Ettringit und/oder Friedel'sches Salz stabil sind. Ein Ansteigen des Natriumgehaltes erfordert höhere Sulfat- und Chloridgehalte, um Ettringit oder/und Friedel'sches Salz stabil zu halten. Aus experimentellen Untersuchungen geht hervor, daß sowohl Ettringit und Friedel'sches Salz nebeneinander vorliegen können, als auch Friedel'sches Salz in Ettringit oder Ettringit in Friedel'sches Salz umgewandelt werden kann.

### 2.5.2.3 Carbonatisierung

Ein anderes Modell nach KUZEL et al. [76, 176 - 182] erklärt die verspätete oder erneute Ettringitbildung aus Monosulfat unter Mitwirkung von  $\text{CO}_2$  und Wasser. Auch hier steht das Monosulfat als innere Sulfatquelle zur Verfügung, so daß mit zunehmendem Monosulfatgehalt im Beton das Risiko der Ettringitbildung im erhärteten Beton als Folge der Carbonatisierung steigt [180].

In einer rasch ablaufenden topotaktischen Reaktion wird  $\text{SO}_4^{2-}$  gegen  $\text{OH}^- \cdot 0,5 \text{CO}_3^{2-}$  in der Zwischenschicht des Monosulfats ausgetauscht. Der freiwerdende Gips steht weiteren Umsetzungsreaktionen zur Verfügung. In Gegenwart von  $\text{CO}_2$  ist Halbcarbonat nicht beständig und geht in einer weiteren Zwischenschicht-Austauschreaktion in Monocarbonat über. Auch Monocarbonat erscheint bei weiterer Carbonatisierung nur als Zwischenstufe, da es zu stabilem  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  abgebaut wird. Der anfangs freigewordene Gips steht für die Umsetzung mit noch unverändertem Monosulfat zur Verfügung. Die normalerweise bei der frühen Hydratation durch Sulfatmangel einsetzende Umwandlung des primär gebildeten Ettringits in Monosulfat wird nach Angaben der Autoren unter  $\text{CO}_2$ -Einwirkung verhindert [178]. Bei fortgesetzter Einwirkung von  $\text{CO}_2$  wird auch die Ettringitstruktur unter erneuter Abspaltung von Gips zerstört. Die Zersetzung von Ettringit durch Carbonatisierung ist nur in Anwesenheit von Wasser möglich und läuft nach [183] über die Bildung von Kohlensäure ab. Die stabilen Endprodukte dieser Reaktion sind Calcit, Gips, Aluminiumhydroxid und Wasser [184]. Thumasit konnte in diesem Zusammenhang nicht identifiziert werden.

Ob der Ettringitbildung durch Carbonatisierung tatsächlich eine praktische Bedeutung bei Schädigungsmechanismen am Beton zukommt, wurde bisher nicht nachgewiesen. Bei dichtem Beton dürfte diese Reaktion nur in einer sehr dünnen oberflächennahen Schicht ablaufen.



#### 2.5.2.4 Klinker als Sulfatquelle

Als weitere innere Sulfatquelle wird, insbesondere in den USA (HIME [185], COLLEPARDI [186, 187]), das zunächst im Klinker fest eingebundene Sulfat angesehen, das im Laufe der Nutzungsdauer, z.B. durch fortschreitende Hydratation der Klinkerbestandteile, freigesetzt werden könnte und somit ohne äußere Sulfatzufuhr für eine zusätzliche Ettringitbildung im erhärteten Beton zur Verfügung steht.

Die Variante, daß im Klinker enthaltener Anhydrit oder hohe Sulfatkonzentrationen in den silicatischen Klinkerphasen eine schädigende Ettringitbildung im erhärteten Beton auslösen können, wird u.a. von KLEMM und MILLER [60, 156] sowie MICHEAUD und SUDERMANN [188] ausgeschlossen. Anhydrit ist bei den normalen Brenntemperaturen der Zementklinker nicht stabil, er wird thermisch zersetzt und kommt deshalb als eigenständige Phase in großtechnisch hergestellten Zementen normalerweise auch nicht vor. Eine Ausnahme bilden sehr alkaliarme sulfatreiche Klinker, in denen geringe Mengen von Anhydrit auch bei normalen Brenntemperaturen von 1400 °C-1450 °C zu finden sind. Nach HERFORT et al. [189, 190] ist Anhydrit bei diesen Temperaturen noch thermodynamisch stabil, wenn ein molares Verhältnis  $\text{SO}_3 / \text{Alkalien} > 3$  vorhanden ist. Ein so hoher Sulfatüberschuß gegenüber Alkalien dürfte aber die große Ausnahme sein, denn starke Ansatzbildung im Zyklonvorwärmer wäre die Folge [191]. Außerdem könnte in  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ -Klinkern, die nur bei ca. 1300 °C gebrannt werden, Anhydrit in geringen Mengen vorliegen. Allerdings spielen die daraus hergestellten Zemente gegenwärtig in der Baupraxis keine Rolle [108].

Der in den Silicatphasen eingebundene Sulfatanteil übersteigt auch nie 1 %  $\text{SO}_3$  und nur ein ganz geringer Anteil des Sulfates ist innerhalb des ersten Hydratationstages unlöslich. Da in mitteleuropäischen Klinkern immer ein Überangebot an Alkalien gegenüber Sulfat herrscht und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bevorzugt gebildet wird, sind  $>> 50$  % des Sulfats alkalisch gebunden und liegen i.d.R. als Arcanit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , Glaserit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{K}_2\text{SO}_4$  oder Calcium-Langbeinit  $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  im Zementklinker vor.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ist eine selbständige Phase im Klinker, die sich nicht mit der Klinkerschmelze mischt. Sie erstarrt zuletzt und liegt daher häufig als Film auf Alitkristallen und anderen Klinkermineralen vor [192]. Dieses Sulfat geht sofort in Lösung [108]. Damit verbleiben bei durchschnittlichen Klinkern nur geringe Mengen (einige Zehntel-Prozent) Sulfat, die in den Klinkermineralien eingebaut sind und erst im Verlaufe der Hydratation langsam freigesetzt werden. Als innere Sulfatquelle zur Auslösung einer betonschädigenden Ettringitbildung kann dieses Sulfat für normale PZ-Klinker praktisch ausgeschlossen werden. Klinker mit bis zu 3 %  $\text{SO}_3$  könnten hier aber eine Rolle spielen.

#### 2.5.3 Theorien zum Einfluß von Feuchte

Feuchte kann im Beton eine Mobilisierung von Phasenbestandteilen hervorrufen. Wechselnde Feuchtebedingungen führen zu Feuchtegradienten und damit zu Feuchtebewegungen im Beton. Diese bewirken Stofftransporte im Betongefüge und im Austausch mit der Umgebung, die eine Veränderung der Zusammensetzung der Porenlösung hervorrufen. Deshalb stehen ein hohes Feuchteangebot und wechselnde Feuchtebedingungen in engem Zusammenhang mit der Ettringitbildung.

Nach JOHANSEN, THAULOW et al. [22, 23] sind die Ettringitanreicherungen, die in älteren geschädigten Betonen häufig zu finden sind, auf eine Rekristallisation von Ettringit, eine Art Sammelkristallisation („Ostwald ripening“) zurückzuführen, die nach folgendem Mechanismus abläuft: Kleine Kristalle sind weniger stabil als große. In einem bis zu einem bestimmten Grad wassergesättigten Beton gehen die kleinen Ettringitkristalle aus der Matrix in der Porenflüssigkeit in Lösung und rekristallisieren als größere Kristalle in vorhandenen

Hohlräumen. Dabei spielt es keine Rolle, ob der Ettringit ursprünglich als *primärer* oder *verspäteter* Ettringit gebildet wurde. Da der Wassergehalt in geschädigten Betonen meist höher ist und häufiger wechselt als in dichten ungeschädigten Betonen, findet die Rekristallisation von Ettringit auch dort verstärkt statt. Deshalb sind Ettringitanreicherungen auch in älteren und in geschädigten Betonen verstärkt zu finden. Jedoch ist dieser rekristallisierte und im Mikroskop deutlich sichtbare Ettringit dabei nach JOHANSEN, THAULOW et al. [22, 23] nicht die Schadensursache, sondern nur eine Folge.

Der von SHAYAN und QUICK [193] gefundene Zusammenhang, daß eine Vorschädigung des Gefüges die Ettringitbildung fördert, ist sicher auch darauf zurückzuführen, daß Vorschäden in Form von Rissen die Durchlässigkeit des Gefüges erhöhen und dadurch den Feuchtetransport verstärken.

Untersuchungen verschiedener Autoren weisen darauf hin, daß der infolge Wärmebehandlung (SCRIVENER, WIEKER et al. [116]) oder bei hohen pH-Werten (MEHTA [34]) gebildete Ettringit wahrscheinlich sehr feinkristallin und damit wenig stabil ist. Er könnte sich daher durchaus nach der oben beschriebenen Theorie nach und nach in der Porenflüssigkeit eines feuchten Betons lösen, in Hohlräumen rekristallisieren und lokale Anreicherungen von Ettringit bewirken. Der Füllungsgrad der Poren mit Ettringit hängt nach OUYANG und LANE [194] neben stofflichen Faktoren, wie  $C_3A$ -Gehalt und Aluminat-Gehalt, vor allem von der Länge der feuchten Nachbehandlung des Betons (und daraus folgend von der Dichtigkeit des Gefüges) und von den folgenden Feucht-Trocken-Wechseln ab, die Mikrorisse im Beton erzeugen und dadurch den Wasserzutritt erleichtern.

Außerdem ist ein weiterer Vorgang in Betracht zu ziehen, wenn der Beton ständiger Wasserlagerung oder häufigen Feuchtewechseln ausgesetzt ist: das Auswaschen der Alkalien. Weiterführende Untersuchungen von SCRIVENER und FAMY [158] ergaben, daß dem Auslaugen der Alkalien nach der Wärmebehandlung auch eine entscheidende Rolle bei dem Expansionsmechanismus zukommt. Während eine Lagerung der Proben in KOH-Lösung mit gleicher Alkali-Konzentration wie in der Porenlösung zu der geringsten Dehnung führte, traten in den wassergelagerten Proben eine starke Auslaugung der Alkalien und die größte Dehnung auf. Die über Wasser bei nahe 100 % relativer Luftfeuchte gelagerten Proben zeigten auch eine Alkaliauslaugung, aber sie dehnten sich weniger und langsamer. Eine verspätete Ettringitbildung wird allerdings in allen Fällen festgestellt.

Feuchteänderungen bewirken Veränderungen des pH-Wertes und beeinflussen dadurch die Ettringitbildung im erhärteten Beton. Die Übertragung dieser Erkenntnisse auf Ergebnisse von ODLER et al. [159], nach denen die Wasserlagerung die Ettringitbildung nach der Wärmebehandlung stärker fördert als nur Feuchtlagerung und außerdem die Induktionsperiode nach der Wärmebehandlung bis zum Beginn der Dehnung sehr lang ist, und auf die Ergebnisse von YANG, LAWRENCE und SHARP [164], bei denen Ettringitanreicherungen vor allem nahe der Oberfläche der Proben und nicht im Kern gefunden wurde, führt auch hier zu dem Schluß, daß ein durch die Wasserlagerung bedingtes Auswaschen der Alkalien die Ursache für eine Ettringitrekristallisation sein könnte.

Aus den beschriebenen Untersuchungsergebnissen kann ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Feuchtewechseln und -transport, Veränderung der Zusammensetzung der Porenlösung und der Kristallisation von grobkristallinem Ettringit in Poren, Rissen und anderen Schwachstellen des erhärteten Betons abgeleitet werden. Diese Form der Ettringitbildung im erhärteten Beton, die unabhängig von einer Wärmebehandlung vor allem durch Feuchtewechsel hervorgerufen wird, ist nach THAULOW et al. [23] nicht gleichzusetzen mit der schädigend wirkenden verspäteten Ettringitbildung (DEF).

## 2.5.4 Zusammenhänge mit der AKR

Bei der mikroskopischen Untersuchung rißgeschädigter Bauwerke wird häufig ein gemeinsames Auftreten von Alkali-Kieselsäure-Reaktionen und verstärkter Ettringitbildung festgestellt [18, 19, 20, 22, 148, 155, 193, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201]. Betroffen waren wiederum zuerst wärmebehandelte Bauteile, später wurde dieses Phänomen dann unabhängig von der Temperatur auch an nicht wärmebehandelten Bauteilen nachgewiesen, wobei sich eine Wärmebehandlung jedoch verstärkend auf den Schädigungsmechanismus auswirkt [196, 197]. Offensichtlich besteht ein enger Zusammenhang zwischen den Randbedingungen, die eine AKR auslösen und denen, die eine Kristallisation von Ettringit fördern. Klar ist bisher, daß ein hoher Alkaligehalt sowohl der Auslöser einer Reaktion mit reaktiven Zuschlägen ist, als auch eine verstärkte Dehnung wärmebehandelter Betone und Mörtel hervorruft [17]. Jedoch führt ein hoher Alkaligehalt auch zu OH-Ionen-Konzentrationen in der Porenlösung, die außerhalb des Stabilitätsbereiches des Ettringits liegen, so daß die Mechanismen, die das Auftreten von grobkristallinem Ettringit in AKR-geschädigten Betonen ermöglichen, geklärt werden müssen.

Schon LERCH [2] berichtet im Jahre 1945 vom Auftreten großer Ettringitkristalle im Zusammenhang mit Alkali-Kieselsäure-Reaktionen und auch von JONES und POOLE [202] wird beschrieben, daß der Ettringit in AKR-geschädigten Betonen meist grobkristallin ist, Risse und Poren füllt und z.T. deutlich das AKR-Gel ersetzt. Den XRD- und REM-EDX-Untersuchungen von THAULOW et al. [20] zufolge ist dieser Ettringit kristallin und weist nahezu die stöchiometrische Zusammensetzung des reinen Ettringits auf, jedoch mit etwas geringerem Sulfatgehalt.

MICHAUD et al. [203] untersuchten, ob die Kristallisation von Ettringit im erhärteten Zementstein durch eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion gefördert wird. Dafür wurde die Porenlösung um die Zuschläge durch synthetische Lösungen mit unterschiedlichen Kieselsäure- und Natriumhydroxid-Konzentrationen simuliert. Sie stellten fest, daß die Ettringitbildung als Folge der AKR auftritt, weil die Sulfoaluminat in Alkali-Kieselsäure-Lösungen nicht stabil sind und sich in sulfatfreie amorphe oder mikrokristalline Verbindungen, die in Zusammensetzung und Gefüge dem AKR-Gel sehr ähnlich sind, umwandeln. Da die frei gewordenen Sulfate in der Porenlösung vorliegen, können sie durch Migration in Gebiete mit niedrigeren Kieselsäure-Konzentrationen gelangen und dort mit Calcium- und Aluminat-Ionen zu Ettringit kristallisieren. Auch BROWN und BOTHE JR. [148], SHAYAN und QUICK [197] sowie PETTIFER und NIXON [204] vertreten die Ansicht, daß eine AKR die Ettringitbildung fördert. Durch die Bildung des Alkali-Kieselsäure-Gels werden lokal Alkalien und Hydroxid verbraucht, so daß dort der pH-Wert der Porenlösung sinkt und die Konzentration an Sulfat- und Calcium-Ionen ansteigt und dadurch die Kristallisation von Ettringit angeregt wird [21, 148, 195]. Die Mikrorißbildung, die auf die AKR als primäre Ursache zurückgeführt wird [196, 199, 205, 206], verstärkt das Eindringen von Feuchte in das Gefüge, so daß die Ettringitbildung in der Folge auftreten kann [19]. Die Ettringitbildung wird nicht als primär beteiligter Faktor bei der Dehnung und Gefügeschädigung, sondern als letztes Stadium des Schädigungsmechanismus angesehen [193, 195, 196, 197, 207], denn die Dehnung tritt in Versuchen lange vor der Ettringitbildung auf, und nach Ansichten von JONES und POOLE [202] wurde in den geschädigten Betonen das AKR-Gel teilweise durch Ettringit ersetzt.

## 2.5.5 Weitere Einflußfaktoren

Das Potential zur Ettringitbildung im erhärteten Beton und das tatsächliche Auslösen des Mechanismus wird durch verschiedene stoffliche, technologische und nutzungsbedingte Faktoren beeinflusst. COLLEPARDI [186, 187] sieht als wichtigste Grundelemente für eine Ettringitbildung im erhärteten Beton eine verspätet verfügbare Sulfatquelle, Mikrorisse im

Gefüge und die Einwirkung von Wasser. Ist eine dieser Voraussetzungen nicht erfüllt, kann eine Schädigung durch Ettringitbildung nicht stattfinden, so daß durch Eliminieren eines Faktors theoretisch der Schadensmechanismus verhindert wird. Nach LAGERBLAD [208] findet eine verspätete Ettringitbildung nur dann statt, wenn die normalerweise bei Hydratationsbeginn ablaufende primäre Ettringitbildung durch zu hohe Temperaturen oder die Chemie des Zementes verhindert wurde.

### 2.5.5.1 Betonzusammensetzung

Die Zementart und -zusammensetzung, d.h. die „Chemie des Zementes“, ist eine der Haupteinflußgrößen, weil dadurch das Potential für eine mögliche Ettringitbildung gegeben ist. Daraus ergibt sich auch, daß die **Zementmenge** entscheidend für die maximal bildbare Ettringitmenge ist.

Die Verwendung  $C_3A$ -freier Zemente führt nach [91, 209] aufgrund der fehlenden Aluminat-Komponente auch nach einer Wärmebehandlung zu keiner schädigenden Ettringitbildung. In normalen Portlandzementen kann jedoch meist kein Zusammenhang zwischen  $C_3A$ -Gehalt und Ettringitbildung festgestellt werden [170, 210]. In diesen Zementen (außer HS-Zementen) liegt gegenüber Sulfat immer ein  $C_3A$ -Überschuß vor. Die  $C_3A$ -Gehalte liegen für deutsche Klinker nach Angaben aus [150] zwischen 6,8 und 15,6 %, der  $SO_3$ -Gehalt für CEM I 32,5 R, CEM I 42,4 R und CEM I 52,5 R zwischen 2,35 und 4,14 %, so daß Sulfat der mengenmäßig entscheidende Reaktionspartner für die maximal bildbare Ettringitmenge ist. Dadurch wird häufig der **Sulfatgehalt** als ein wesentlicher Einflußfaktor auf die Ettringitbildung infolge Wärmebehandlung angegeben. Ein höherer Sulfatgehalt des Zementes soll zu einem größeren inneren Potential an Sulfaten für die verspätete Ettringitbildung führen [z.B. 211]. Deshalb wurden zur gezielten Vermeidung von Schäden durch Ettringitbildung in Verbindung mit der Wärmebehandlung verschiedene Grenzwerte vorgeschlagen. Eine Abhängigkeit der mit der Ettringitbildung in Zusammenhang stehenden Dehnung von dem Verhältnis  $SO_3/C_3A$  konnte z.B. von ODLER et al. [212] nicht gefunden werden. Im Gegensatz dazu empfiehlt HEINZ [91] die Absenkung des molaren Verhältnisses  $SO_3/Al_2O_3$  auf einen Wert kleiner 0,66. BIELAK et al. [213] bestätigen mit ihren Untersuchungen, bei denen unterhalb eines molaren Verhältnisses von 0,6 keine Schäden an den wärmebehandelten Elementen festzustellen waren, diesen Wert. Um die Trennschärfe dieses Grenzwertes zu erhöhen, soll zusätzlich der auf den  $SiO_2$ -Gehalt bezogene Sulfatgehalt berücksichtigt werden, der Hinweise gibt auf die Menge der C-S-H-Phasen, die bei der Hydratation entstehen und Sulfat binden können. Spätere Veröffentlichungen (u.a. [10]) geben an, daß bei Unterschreitung des Grenzwertes  $(SO_3)^2/Al_2O_{3\text{aktiv}}$  von 2 keine Schädigung durch Rückbildung von Ettringit mehr eintritt. Von GLASSER [119] werden zwar keine Grenzwerte genannt, jedoch empfiehlt auch er, die potentiellen Reaktionspartner, d.h. Aluminat, Sulfat oder beide, gering zu halten.

Weiterhin schlußfolgern LUDWIG und HEINZ [10, 91], daß der Einsatz von puzzolanischen und latent-hydraulischen Zumahl- oder Zusatzstoffen in ausreichender Menge durch Senkung des Sulfatgehaltes positiv hinsichtlich der Vermeidung von Schadenspotentialen bei der Wärmebehandlung wirkt. Nach den Erkenntnissen zum Einfluß des pH-Wertes auf die Stabilität des Ettringits scheint die positive Wirkung dieser Zusätze bei der Ettringitbildung im erhärteten Beton aber eher auf der Verringerung des pH-Wertes zu beruhen.

Andere Ergebnisse zeigen, daß es keine lineare Abhängigkeit der Dehnung vom Sulfatgehalt gibt und dieser damit nicht als allein entscheidender Einflußfaktor zu bewerten ist [157, 209, 214]. SCRIVENER und LEWIS [157] fanden, daß sich bei normalerhärteten Mörteln (20 °C) selbst bei 5 % Sulfatgehalt keine meßbare Dehnung ergab. Nach der Wärmebehandlung trat bei einem Sulfatgehalt von 3 % keine Dehnung auf, bei 4 % entstand ein Dehnungsmaximum von

9,8 mm/m und bei weiter steigendem Sulfatgehalt auf 5 % sank die gemessene Dehnung wieder auf 7,6 mm/m. Daß höhere Alkaligehalte die Dehnung verstärken, wurde auch in diesen Untersuchungen bestätigt. Während bei Zugabe von Alkalien ins Anmachwasser größere Dehnungen auftraten, wurde durch die Zugabe von 50 % Hüttensand die Dehnung verhindert. Auch eine geringere spezifische Oberfläche des Zementes reduzierte die Dehnung [157, 209, 214]. Gleiche Ergebnisse erhielt KELHAM [209, 214] bei seinen Untersuchungen, in denen eine Maximaldehnung bei 4 %  $\text{SO}_3$ -Gehalt auftrat und die Dehnungen durch Alkalizugaben ins Anmachwasser beschleunigt und erhöht wurden.

HÜBERT, WIEKER, HERR und JURGA [99] untersuchten den Einfluß des **Alkaligehaltes** bei der Wärmebehandlung. Bei gleichem Sulfatgehalt fanden sie durch erhöhten Alkaligehalt nach der Wärmebehandlung eine höhere Sulfatkonzentration in der Porenlösung, was auf einen erhöhten Anteil an zersetztem Ettringit hinweist, wobei die  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentration abnahm. Das entstandene größere Potential für die Ettringitrekristallisation führte bei nachfolgender Feuchtlagerung an Mörtelprismen zu größeren Dehnungen und damit höherem Schadensausmaß. Höhere Alkaligehalte im Zement erhöhen demnach das Schädigungspotential bei einer Wärmebehandlung, vor allem in Verbindung mit hohen Sulfatgehalten [215]. GLASSER [119] empfiehlt deshalb auch allgemein, den Alkaligehalt des Zementes zu begrenzen, jedoch wurden offizielle Grenzwerte in Verbindung mit der Wärmebehandlung bisher nicht festgelegt.

Ergebnisse von GLASSER et al. [143] bestätigen die Feststellungen von HÜBERT et al. [99], daß sich der Sulfatgehalt der Porenlösung sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigendem Alkaligehalt erhöht, d.h. es wird eine größere Sulfatkonzentration im Gleichgewicht notwendig, um den instabiler werdenden Ettringit noch zu erhalten. Dieses Sulfat repräsentiert das Potential für die verspätete Ettringitbildung im Beton, was bestätigt, daß sich sowohl steigende Temperaturen als auch hohe Alkaligehalte nachteilig auswirken.

Nach HIME und MARUSIN [216] sind der Sulfatgehalt sowie der Alkaligehalt und allgemein die Zusammensetzung des Zementes die entscheidenden Einflußfaktoren bei der Ettringitbildung in Feuchtwechseln ausgesetzten erhärteten Betonen und eine Wärmebehandlung ist keine notwendige Voraussetzung.

Die Zugabe von **Microsilica** in den Beton reduziert vor allem bei wärmebehandelten Betonen die Expansion [23, 34, 155, 217]. Der genaue Mechanismus für diese Wirkung ist jedoch noch nicht eindeutig erklärt. MELAND et al. [155] führen sie darauf zurück, daß die Alkalien mit dem Microsilica reagieren und zu einem geringeren Alkaligehalt in der Porenlösung führen. SHAYAN et al. [217] geben an, daß der Typ der gebildeten Sulfoaluminat beeinflusst, d.h. die Ettringitbildung gefördert wird. Außerdem kann durch die Reduzierung der Porengrößen [218] und die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen [219] die Dichtigkeit des Gefüges erhöht werden. Nach den Untersuchungen von LAGERBLAD [208] wird angegeben, daß die verspätete Ettringitbildung durch Zugabe von Microsilica zwar verlangsamt, aber nicht gestoppt wird.

Da die Zugabe anderer **puzzolanischer oder latent hydraulischer Stoffe** auch eine Verringerung des Alkaligehaltes in der Porenlösung bewirken kann (z.B. [220, 221, 222, 223]), ist diesen Zusätzen eine ähnliche Wirkung zuzuschreiben, die sich auf die Ettringitbildung positiv auswirken kann [157]. COLLEPARDI [187] empfiehlt zur Vermeidung der Ettringitbildung die Verwendung von Zementen mit Puzzolanen, weil er damit eine Verringerung des Sulfatanteiles aus dem Klinker verbindet. Jedoch wurde das Langzeitverhalten von z.B. aschereichen Betonen unter Bedingungen, die die Ettringitbildung im erhärteten Beton maximal fördern, bisher nicht ausreichend untersucht.

Außer den eingebrachten Reaktionspartnern spielt auch das Gefüge eine wesentliche Rolle für die Auslösung und den Fortschritt einer Ettringitbildung im erhärteten Beton. Niedrige Wasser-Zement-Verhältnisse und eine daraus resultierende geringe Porosität führen zu dichten Gefügen, so daß der Feuchte- und Ionentransport im Gefüge behindert wird. Deshalb werden niedrige Wasser-Zement-Verhältnisse allgemein als günstiger gegenüber hohen Wasser-Zement-Werten angesehen [23]. Jedoch künstlich eingebrachten Luftporen wird, obwohl sie die Gesamtporosität erhöhen, häufig eine positive Wirkung zugeschrieben, weil sie die Durchlässigkeit des Betons normalerweise nicht wesentlich beeinflussen [224].

### **2.5.5.2 Technologische Einflüsse**

Im Zusammenhang mit der Wärmebehandlung wurden bereits Regelungen getroffen, wie man Schäden durch eine Ettringitbildung im erhärteten Beton eindämmen kann. GLASSER [119] z.B. empfiehlt allgemein, die Wärmebehandlungstemperatur immer so niedrig wie möglich zu halten. NECK [6] betont die Wichtigkeit der ausreichenden Vorlagerung von rund 3 Stunden bei 30 °C und das mäßige Aufheizen bis maximal 60 °C, um selbst bei ungünstigen Lagerungsbedingungen keine Dauerhaftigkeitseinbußen zu erleiden.

Die Erkenntnisse aus zahlreichen Untersuchungen werden durch die Festlegungen in der „Richtlinie zur Wärmebehandlung von Beton“ [154] widerspiegelt:

- die Mindestdauer der Vorlagerung des Betons vor der Wärmebehandlung (die eine primäre Ettringitbildung ermöglichen und Gefügeschäden vermeiden soll)
- höchstzulässige Betoninnentemperaturen während der Wärmebehandlung (die eine thermisch bedingte Ettringitzersetzung vermeiden sollen)
- die maximale Aufheizrate und Abkühlgeschwindigkeit nach Wärmebehandlung (um Vorschäden im Gefüge zu vermeiden)
- eine gute Nachbehandlung (um vorzeitiges Austrocknen zu vermeiden und ein möglichst dichtes Gefüge zu erzeugen)

Für Betone, die während ihrer Nutzung auch Feuchtigkeit ausgesetzt sind, sind diese Regelungen strenger als für Betone, die unter trockenen Bedingungen genutzt werden, da das ausreichende Feuchtigkeitsangebot nach der Wärmebehandlung ein entscheidender Einflußfaktor bei der Ettringitbildung ist.

Die oben genannten Kriterien, wie maximale Betoninnentemperatur und Nachbehandlung, sind natürlich auch entscheidend bei der Hydratationswärmeentwicklung in massiven Bauteilen (von BRAMESHUBER et al. [225] wurden 72 °C in einem Widerlagerfundament gemessen; nach HOBBS [226] können sogar Maximaltemperaturen von 85 - 95 °C erreicht werden), beim Betonieren unter sehr hohen Umgebungstemperaturen oder bei Verwendung von aufgeheizten Ausgangsstoffen, da die gleichen Effekte wie bei einer Wärmebehandlung erreicht werden und in der Folge dadurch die gleichen Schädigungsmechanismen ablaufen könnten.

Für die Betonherstellung ohne Wärmebehandlung gibt es bisher keine Kriterien, die darauf zielen, eine Ettringitbildung im erhärteten Beton zu vermeiden. Vorhandene Regelungen laufen höchstens darauf hinaus, eine Gefügeschädigung durch thermische Spannungen zu verhindern.

### **2.5.5.3 Nutzungsbedingte Einflüsse**

Wie bei den meisten durch Treiberscheinungen hervorgerufenen Schäden wirkt sich allgemein ein wärmeres und feuchteres Klima negativ im Vergleich zu kühleren, trockenen Klimaten aus [23]. Die verspätete Ettringitbildung ist nach THAULOW et al. [23] eine chemische Reaktion, die durch steigende Temperaturen (z.B. Sonneneinstrahlung, hohe Nutzungstemperaturen)

gefördert wird. Außerdem ist für die Bildung der stark kristallwasserhaltigen Phase Ettringit und zum Transport der Reaktionspartner ein ausreichendes Feuchteangebot notwendig. Die Untersuchungen von SCRIVENER und FAMY [158] zeigen aber auch, daß im Zusammenhang mit Feuchteeinwirkung ein Auslaugen der Alkalien, z.B. durch Wasserlagerung, die Ettringitbildung und den Dehnungsmechanismus fördert. Auch der Eintrag von Fremdstoffen, wie z.B. Tausalzen, erfolgt durch Feuchtetransport und Diffusion im Gefüge. Häufige Feuchtwechsel in Kombination mit Temperaturwechseln verstärken deshalb, wie schon beschrieben, den Effekt der Ettringitbildung im erhärteten Beton. Da der Feuchte also eine ganz wesentliche Rolle zukommt, haben auch alle anderen Einflüsse, die die Durchlässigkeit des Gefüges erhöhen (z.B. Mikrorißbildung) oder den Zutritt von Wasser erleichtern (Bauteilabmessungen und Form), indirekt Einfluß auf die Ettringitbildung.

Legt man die von KUZEL et al. [176 - 180, 182, 227] dargestellten Carbonatisierungsvorgänge zur Bildung innerer Sulfatquellen der Ettringitbildung im erhärteten Beton zugrunde, so ist auch die CO<sub>2</sub>-Belastung der Umgebung als wesentlicher Einflußfaktor zu betrachten.

Als Taumittel verwendetes NaCl, das entstehungsbedingt auch geringe Mengen an Sulfat enthalten kann, wird zum Teil als äußere Sulfatquelle in Betracht gezogen, jedoch wurde bisher kein Nachweis erbracht, daß eine schädigende Ettringitbildung im erhärteten Beton dadurch ausgelöst wurde. Nach WOLTER [228] entsteht der „schädigende“ Ettringit auch bei Tausalzbelastung aus den Ausgangsstoffen des Betons selbst.

Entscheidend sind in jedem Fall Beginn, Dauer und Häufigkeit der einwirkenden äußeren Einflüsse (erhöhte Temperaturen, Feuchtwechsel, CO<sub>2</sub>- und Tausalz-Belastung).

## **2.6 Theorien zu Schädigungsmechanismen im Zusammenhang mit der Ettringitbildung**

Die Bildung von Ettringit wird häufig als die Ursache einer Betonschädigung angesehen. Ettringit ist jedoch ein normales Produkt der Zementhydratation, dessen Bildung auch in positiver Weise genutzt werden kann. Wie in Abschnitt 2.3 bereits erwähnt, wird das Abbindeverhalten der Zemente durch die primäre Ettringitbildung beeinflusst, die Festigkeit verschiedener Bindemittel (z.B. der Sulfathüttenzemente) basiert auf dem Vorhandensein großer Ettringitmengen in der Matrix [56, 229, 230] und verschiedene Quellzemente erhalten ihr Quellvermögen durch Ettringitbildung [38].

### **2.6.1 Expansionstheorien**

Verschiedene Autoren leiten die Möglichkeit einer schädigenden Expansionswirkung des Ettringits vom Entstehungsmechanismus ab. Nach Ansicht von LE CHATELIER, LAFUMA, BOGUE, LERCH, TAYLOR und BROWN [in 1] ist die Bildung von Ettringit durch Kristallisation aus der Lösungsphase ungefährlich, weil er in den vorhandenen Porenraum hineinwächst. Die topochemische Bildung des Ettringits an der Oberfläche der C<sub>3</sub>A Partikel [3, 120, 152, 231] oder am Ort des Monosulfates [91] hingegen wird als treibend eingestuft. Das wird u.a. damit begründet, daß für die stark kristallwasserhaltige Verbindung die entsprechende Wassermenge an den Reaktionsort wandern muß und dort eine Volumenzunahme verursacht [56], und daß für die Ausbildung von Kristallen an einer festen Oberfläche weniger Bildungsenergie notwendig ist als für die Ausbildung eines vollständigen Kristalls aus der Lösungsphase.

SMOLCZYK [56] führt auch das unterschiedliche Expansionsverhalten von Ettringit bzw. Aft-Phasen in Portlandzementen und schlackenreichen Hüttenzementen auf den jeweiligen

Entstehungsmechanismus zurück. Nach seiner Theorie bildet sich in klinkerarmen Hüttenzementen die AFt-Phase in Form winziger Kristalle über die Lösungsphase und nicht direkt aus dem  $C_3A$  und wirkt in der Folge nicht treibend. Auch ODLER und GASSER [152] fanden, daß sich die Morphologie des Ettringits bzw. der AFt-Phasen in eisenreichen Zementen von der in normalen Portlandzementen unterscheidet.

KUZEL und POELLMANN [232] stellten in ihren Untersuchungen auch fest, daß im Gegensatz zur Ettringitbildung durch Carbonatisierung des Aluminat-Monosulfats bei den eisenhaltigen Verbindungen AFm und AFt keine vergleichbaren Reaktionen ablaufen.

Neben der Einteilung in treibenden und nicht treibenden Ettringit existieren zwei grundlegende Theorien, wie die Ettringitbildung zu einer gefügeschädigenden Expansion führen kann, die Kristallwachstumtheorie und die Quelltheorie, die zu kontroversen Diskussionen führten [151, 233, 234, 235]. Die Ableitung dieser Theorien erfolgte häufig aus Untersuchungen an Quellszementen auf Ettringitbasis.

### Kristallwachstumstheorie

Die Kristallwachstumstheorie geht davon aus, daß die Dehnung durch das Wachstum der Ettringitkristalle entweder topochemisch auf den aluminathaltigen Feststoffpartikeln (z.B.  $C_3A$  oder Monosulfat) [120, 149, 152] oder aus der übersättigten Lösung verursacht wird [140], wobei eine zur Entstehung eines Kristallisationsdrucks notwendige Bedingung dabei das räumlich eingeschränkte Kristallwachstum einer festen Phase ist [236, 237]. Der dabei entstehende Kristallisationsdruck kann nach HENKEL und ROST [238] in Abhängigkeit von der Bildungsreaktion von 0,64 N/mm<sup>2</sup> (Ettringitbildung aus  $C_3A$ ), über 1 N/mm<sup>2</sup> (bei Fällung aus der Lösung) und 1,4 N/mm<sup>2</sup> (Bildung aus Calciumaluminathydrat) bis zu 20 N/mm<sup>2</sup> (Bildung aus festem Calciumhydroxid) betragen und so durch Übersteigen der Zugfestigkeit des Gefüges selbst bei hochwertigen Betonen zu Schädigungen führen. Die größte Spannung wird also bei der Bildung von Ettringit aus Portlandit verursacht. Die Messung des bei der Reaktion entstehenden Druckes erfolgte bei diesen Untersuchungen mittels eines Manometers in einem geschlossenen Stahldruckzylinder. Nach Berechnungen von DENG und TANG [140] kann der Kristallisationsdruck von Ettringit in Portlandzementen bei 25 °C sogar 55,5 N/mm<sup>2</sup> betragen. Wie beträchtlich die entstehenden Kristallisationsdrücke sind, veranschaulicht ein Vergleich mit den von DASCHNER und WURM [239] für verschiedene Betonfestigkeitsklassen ermittelten Biegezug-, Spaltzug- und Zugfestigkeiten in Tab. 7.

Betonfestigkeitsklasse	Biegezugfestigkeit in N/mm <sup>2</sup>	Spaltzugfestigkeit in N/mm <sup>2</sup>	zentrische Zugfestigkeit in N/mm <sup>2</sup>
B10	2,8	1,7	1,5
B15	3,4	2,0	1,8
B25	4,4	2,9	2,3
B35	5,3	3,5	2,8
B45	6,2	3,9	3,3
B55	7,0	4,5	3,7

Tab. 7: Biegezug-, Spaltzug- und Zugfestigkeiten in Abhängigkeit von der Betonfestigkeitsklasse nach DASCHNER und WURM [239]

Daß bei der Bildung von Ettringit durch Volumendehnung sehr hohe, gefügezerstörende Drücke entstehen können, beweisen auch die Untersuchungen an Quellszementen auf Ettringitbasis [38, 240] und ihr Einsatz als „lautlose Sprengmittel“. Entscheidend für eine gefügeschädigende Wirkung sind jedoch der Zeitpunkt der Ettringitbildung und die Reaktionsbedingungen. Untersuchungen an Modellsystemen, die keinen Ettringit enthalten [241, 242], zeigen zwar, daß



Kristallwachstumsdruck eine gefügezerstörende Wirkung haben kann, sie können jedoch nicht als Beweis dafür angesehen werden, daß auch Ettringit im normalerhärteten Beton eine gefügezerstörende Wirkung durch den Kristallisationsdruck entwickelt.

Nach JOHANSEN, THAULOW und IDORN [231] kann die Kristallisation von Ettringit aus der Porenlösung nicht zu einem Expansionsdruck führen. Stehen in einer Lösung gebildete Kristalle aufgrund des eingeschränkten Ausdehnungsraumes unter Druck, so führt dies zu einer erhöhten Löslichkeit dieser in der Lösung. Das bedeutet, daß die Kristalle in der Richtung, in der sie behindert werden, nicht weiter wachsen. Die Autoren vertreten die Meinung, daß nur das Wachsen von Kristallkeimen aus homogen verteilten, festen Phasen (topochemische Ettringitbildung) zu Dehnungen im Zementstein führt.

Untersuchungen von ISH-SHALOM und BENTUR [137, 243, 244] an Typ K Quellkomponenten zeigen, daß die Dehnung infolge Ettringitbildung einsetzt, wenn die Gesamtporosität ein Minimum und die Festigkeit ein Maximum erreicht hat. Bei der Reaktion der  $C_4A_3\bar{S}$ -Partikel entsteht an ihrer Oberfläche eine poröse Ettringitschicht. Die Dehnung wird bei fortschreitender Hydratation durch das Berühren der Reaktionszonen hervorgerufen.

OGAWA und ROY [149] stellten bei rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Hydratation und dem Treibverhalten von Calciumaluminatsulfat  $C_4A_3\bar{S}$  fest, daß im frühen Hydratationsstadium sehr kleine ungerichtete Ettringitkristalle um die  $C_4A_3\bar{S}$ -Partikel entstanden, die sich später in lange, radial gerichtete Nadeln umbildeten. Die Dehnung setzte auch hier ein, als die Reaktionszonen verschiedener Partikel ineinanderwuchsen.

Aus den aufgeführten Untersuchungen ist abzuleiten, daß im wesentlichen nur der Ettringitbildung über topochemische Mechanismen, und zwar aus dem  $C_3A$  bzw. sulfathaltigen Klinkerkomponenten, eine treibende Wirkung zugeschrieben wird, während die Bildung über die Lösungsphase allgemein als ungefährlich angesehen wird.

### Quellentheorie

Vor allem von MEHTA et al. [34, 35, 36, 83, 84, 85, 138] wird die Theorie vertreten, daß die Dehnung durch die Adsorption von Wasser an der Oberfläche feinkristalliner gelähnlicher Ettringitpartikel (kolloidaler Ettringit) durch die sehr große spezifische Oberfläche hervorgerufen wird, und nicht durch den Vorgang der Ettringitbildung selbst. NEGRO et al. [245] unterstützen diese Theorie.

Ettringit verhält sich nach den Untersuchungen von MEHTA et al. ähnlich den Tonmineralien [36, 85]. Voraussetzungen dafür, daß ein Stoff einen Quelldruck ausbildet sind, daß er ausreichend porös und im wesentlichen unlöslich ist, eine vergleichbare Polarität zu Wasser hat und nicht dreidimensional vernetzt ist. Diese Punkte werden von Ettringit nach MEHTA et al. [84] anscheinend erfüllt, denn zum einen wird Ettringit ihrer Meinung nach immer über die Lösungsphase und nicht durch Festkörperreaktion gebildet, unabhängig davon, ob er aus der Lösung auskristallisiert oder durch Pastenhydratation aus  $C_3A$  entsteht, und er ist porös. Des weiteren sind auch die sehr feinen Ettringitkristalle, die bei hohen Calciumhydroxid-Ionen-Konzentrationen entstehen sollen, nach MEHTA [84] zwar nur schwach kristallin, aber sehr stabil und unlöslich, was durch die Löslichkeitsuntersuchungen von ATKINS et al. [95, 96] sowie WARREN und REARDON [33] weitestgehend bestätigt wird. Elektrophoretische Untersuchungen haben ergeben, daß Ettringitkristalle negative Ladungen besitzen und deshalb das chemische Potential des adsorbierten Wassers senken können. Und schließlich ist das Material nicht räumlich vernetzt und es bestehen auch keine interkristallinen Verbindungen [84].

Das „Quell“-Potential wird von MEHTA nur dem bei hohen Hydroxid-Ionen-Konzentrationen entstehenden mikrokristallinen oder gelförmigen Ettringit zugeschrieben. Begründet wird diese Annahme mit der weitaus größeren Oberfläche des sehr feinen Ettringits, der damit mehr

Wasser adsorbieren kann und deshalb auch stärker treibend wirkt als große Ettringitnadeln. Untersuchungen an Proben, die mit grobkristallinem aus der Lösung ausgefälltem Ettringit und mit mikrokristallinem aus Pastenhydratation gewonnenem Ettringit versetzt wurden, zeigten tatsächlich im Falle des feinkristallinen Ettringits eine stärkere Expansion [84]. Der wesentliche Anteil der Dehnung konnte nicht auf eine Änderung des Kristallwassergehaltes von z.B. 27,5 Mol auf 32 Mol zurückgeführt werden, sondern das eigentliche Dehnungspotential entstand durch weitere Wasseraufnahme des 32 H<sub>2</sub>O-Ettringits [84, 36]. Daß dieses zusätzliche Wasser adsorptiv, d.h. physikalisch, an die Oberflächen des Ettringits gebunden ist wird dadurch erklärt, daß bei der Entwässerung bis 32 Mol Wasser mikroskopisch keine wesentlichen Veränderungen im Habitus der Ettringitkristalle nachgewiesen werden konnten [36].

Große Dehnungen durch die Adsorption von Wasser werden erst dann hervorgerufen, wenn das System bereits einen beträchtlichen Festigkeitsverlust aufweist. Solange das die festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen umgebende Medium mit OH<sup>-</sup>-Ionen gesättigt ist, sind sie fest und stabil [138, 246]. Wenn jedoch die Hydroxid-Ionen durch Sulfat-Ionen ersetzt werden, dann werden die C-S-H-Phasen destabilisiert. Unter diesen Bedingungen wird dann die Dehnung des mikrokristallinen Ettringits durch osmotische Kräfte möglich [138].

Nach CHARTSCHENKO [38] ist der von MEHTA geprägte Begriff „kolloidaler Ettringit“ nicht korrekt, weil Ettringit wie alle übrigen kristallinen Stoffe die Charakteristika eines Kristalls aufweist (z.B. regelmäßige Anordnung der Gitterbausteine, Abhängigkeit der Eigenschaften von den Achsenrichtungen). Jedoch, wie für alle übrigen kristallinen Salze typisch, ändert sich bei bestimmten Umgebungsbedingungen die Morphologie der Kristalle oder die Kristalle zersetzen sich. Feinkristalliner Ettringit hat im Vergleich zu grobkristallinem eine höhere spezifische Oberfläche von mehr als 3 m<sup>2</sup>/g. Aufgrund der Belegung mit OH<sup>-</sup>-Ionen ist diese Oberfläche negativ geladen. Durch die Adsorption von Wasserdipolen auf der Oberfläche und durch eine besondere Kristallgitterstruktur bindet der feinkristalline Ettringit sehr viel Wasser. Dabei haben alle Wasserdipole eine gleichsinnige elektrostatische Orientierung und stoßen sich zwangsläufig voneinander ab, was zur Volumenvergrößerung des gesamten Systems führen kann.

Die Quelltheorie geht im Gegensatz zur Kristallwachstumstheorie davon aus, daß nicht die Bildung des Ettringits, sondern die Wasseranlagerung an den bereits vorhandenen Ettringit die Dehnungen verursacht. Demnach wäre auch der Schadensmechanismus nicht auf die Ettringitbildung selbst, sondern auf die Fähigkeit des Ettringits, sehr viel Wasser anzulagern, zurückzuführen und damit von der Größe und spezifischen Oberfläche des Ettringits abhängig.

Ob durch den Kristallisationsdruck bei der Bildung von Ettringit oder durch Quelldruck infolge Wasseranlagerung an feinkristallinem Ettringit Risse in einem bis dahin als intakt angesehenen Betongefüge entstehen können, konnte noch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Es gibt verschiedene Argumente, die gegen die „Kristallisationsdruck-Theorie“ sprechen. Wie auch in [19, 231] dargestellt, sind für die Entwicklung eines Kristallisationsdruckes bei der Ausfällung einer Phase aus der Lösung bestimmte Bedingungen erforderlich, wie eine Übersättigung der Lösung, das fortgesetzte Wachstum großer Kristalle unter Druck durch gleichzeitige Unterdrückung weiterer Keimbildung (auch heterogener Keimbildung). Es ist unwahrscheinlich, daß diese Bedingungen über Jahre im Beton vorhanden sind. Eine heterogene Keimbildung und das Entstehen vieler kleinerer, nicht unter Druck stehender Kristalle verhindert den Aufbau eines Kristallisationsdruckes.

Ein weiteres Argument gegen die „Kristallisationsdruck-Theorie“ ist, daß die Breite des Ringspaltes um Zuschlagkörner proportional der Größe der Zuschläge ist, was auf eine homogene Ausdehnung der Matrix hinweist [247]. Es scheint nach JOHANSEN et al. [19] sonst keine logischen Argumente zu geben, warum die Spaltbreite und damit die Dicke der Ettringitschichten durch die Zuschlaggröße bestimmt werden sollte. Die Entstehung der Spalten wird nach THAULOW und JAKOBSON [42] nicht auf das Kristallwachstum von Ettringit zurückgeführt. Die homogene Ausdehnung der Matrix wird von SCRIVENER et al. [157, 158] bestätigt und auf die Bildung von mikrokristallinem Ettringit in der C-S-H-Gel-Matrix zurückgeführt. Der in den dadurch entstandenen Zwischenräumen später infolge möglicher Lösungs- und Rekristallisationsvorgänge gebildete und damit nachweisbare Ettringit wird nicht als Expansionsursache angesehen [247, 248]. Nach GLASSER et al. [143] ist die Möglichkeit der Ausfällung von Ettringit direkt aus der Porenlösung aufgrund der vorhandenen Ionen-Konzentrationen sehr begrenzt, da trotz hoher Sulfatkonzentration die Aluminatkonzentration zu gering ist. Die aluminathaltigen Phasenbestandteile müssen also in der Matrix (C-S-H-Phasen) vorliegen und das Sulfat muß für eine Reaktion dorthin diffundieren, was wiederum die langen Induktionsperioden einer verspäteten Ettringitbildung begründet. Der in den Poren und späteren Rissen auskristallisierte Ettringit wird von GLASSER et al. ebenfalls als unschädlich angesehen, während dem sich in den C-S-H-Phasen bildenden Ettringit treibende Wirkung zugeschrieben wird.

FU und BEAUDOIN [249] dagegen führen die schädigende Dehnung auf Ettringitbildung in Rissen zurück und beschreiben die Stadien, die dabei zu einer Betonzerstörung führen, wie folgt: Grundvoraussetzung ist eine innere Sulfatquelle, die durch das in dem C-S-H-Gel durch beschleunigte Reaktion eingebundene Sulfat gegeben ist, das nur langsam wieder freigesetzt wird. Die Diffusion der Reaktanten zu bereits vorhandenen Gefügeschäden und Rissen wird durch Wasserlagerung noch beschleunigt. Die vorzugsweise in den Rissen stattfindende Kristallisation des Ettringits führt dann zur Rißaufweitung und damit zur Betonschädigung.

DENG MIN und TANG MINGSHU [140] gehen auch davon aus, daß die Ettringitbildung über einen Lösungs-Fällungs-Prozeß abläuft und in der Folge die Dehnung aber sowohl aus dem Kristallwachstumsdruck als auch aus einem Quelldruck durch Wasseranlagerung resultiert. Das Ausmaß der Dehnung wird vom Entstehungsort des Ettringits abhängig gemacht. Bei hohen Hydroxid-Ionen-Konzentrationen soll die Ettringitbildung vor Ort, also in der Matrix, ablaufen während sie bei niedrigen OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentrationen sowohl vor Ort als auch in den Poren stattfinden soll. Die Ettringitbildung in der Nähe der aluminathaltigen Phasen verursacht starke Dehnungen, während diejenige in der Porenlösung großer Poren kaum oder keine Dehnung verursacht.

ODLER et al. [159] schlußfolgern aus ihren Untersuchungen, daß nicht nur die Ettringitmenge, sondern der spezielle Bildungsmechanismus für die Dehnung entscheidend ist, weil bei gleicher Ettringitmenge der aus dem C<sub>3</sub>A und Gips primär gebildete Ettringit keine Treiberscheinungen hervorruft, während der nach der Wärmebehandlung aus dem primären Monosulfat und aus dem in den C-S-H-Phasen gebundenen Sulfat gebildete Ettringit zu Dehnungen führt. Das ist jedoch keine plausible Begründung, da der primäre Ettringit im Gegensatz zum Ettringit aus dem primären Monosulfat im noch nicht erhärteten Gefüge gebildet wird, so daß einfach der Bildungszeitpunkt entscheidend ist. Ein Zusammenhang zwischen der Menge an primär gebildetem Monosulfat und der Dehnung wurde demgegenüber in [152] nicht gefunden.

MEHTA ging in älteren Untersuchungen [250] noch davon aus, daß der unter übersättigten Bedingungen entstandene Ettringit nicht, wie unter ungesättigten Bedingungen, lange schlanke Nadeln sondern kurze Prismen mit einem Dicken-Längen-Verhältnis von 1:3 bildet. Diese kurzen dicken Prismen weichen einer Behinderung weniger aus als z.B. die blättchenförmigen

Strukturen von Monosulfat, die sich selbst ordnen „wie die Blätter eines Buches“, so daß diese Ettringitbildung Dehnungskräfte erzeugen könnte. In späteren Veröffentlichungen wird diese Ansicht nicht weiter vertreten.

Die später von MEHTA [34] entwickelte Quell-Theorie steht im Widerspruch zur Rekristallisationstheorie von JOHANSEN et al. [22, 23]. Da einerseits der „quellfähige“ Ettringit des Typs II nur bei hohen pH-Werten entstehen soll, andererseits die abnehmende Stabilität der C-S-H-Phasen bei sinkendem pH-Wert (z.B. durch Sulfatangriff) als entscheidender Vorgang beim Expansionsmechanismus betrachtet wird, wäre nach der Ettringitbildung eine pH-Wert-Senkung, die z.B. durch Feuchteeinwirkung hervorgerufen wird, die Voraussetzung für das Auslösen des Dehnungsmechanismus (vergl. auch Abschnitt 2.4.2). Dabei müßte nach MEHTA [84] der bei ausreichend hohem Angebot an Sulfat-, Hydroxid- und Calcium-Ionen entstandene schwach kristalline und quellfähige Ettringit auch bei sinkendem pH-Wert in dieser Form erhalten bleiben, und nicht, wie JOHANSEN vermutet, in Lösung gehen, um in der stabileren Form größerer Kristalle zu rekristallisieren.

KENNERLEY [3] geht nach Untersuchungen zur Ettringitbildung im Unterwasserbereich eines Dammes davon aus, daß eine Dehnungsreaktion dann erfolgt, wenn die Ettringitbildung durch Reaktion des Calciumsulfates mit festen Aluminatphasen (topochemischer Mechanismus) stattfindet. Entsteht der Ettringit durch Fällung aus der Lösung, sind keine Dehnungen zu erwarten, Ettringit kristallisiert dann in den Poren des Betons.

Nach MATHER [151] ist die Diskussion, ob die durch die Expansion hervorgerufene Schädigung durch Kristallwachstumsdruck von grobkristallinem Ettringit oder Quellen des feinkristallinen Ettringits verursacht wird, nicht entscheidend, da allein die 8fache Volumenvergrößerung bei der Ettringitbildung aus  $C_3A$  eine Begründung für die Gefügeschädigung bei räumlicher Behinderung durch andere Hydratphasen liefert. Steht bei der Ettringitbildung im Gefüge genügend Ausdehnungsraum in Form von Poren zur Verfügung, könnte die resultierende Dehnung reduziert werden. Deshalb werden den Luftporen auch z.T. positive Effekte hinsichtlich der Schädigung durch Ettringitbildung zugeschrieben [224]. CHRISTENSEN et al. [198] sowie OUYANG und LANE [194] weisen aber darauf hin, daß durch das Füllen von künstlichen Luftporen mit Phasenneubildungen diese zur Gewährleistung des Frost-Tausalz-Widerstandes von Beton nicht mehr zur Verfügung stehen und dadurch die Dauerhaftigkeit in der Folge beeinträchtigt werden kann. Diese Meinung wird jedoch von DETWILER und POWERS-COUCHE [251] nicht geteilt, die bei ihren Untersuchungen feststellten, daß der in den Poren angereicherte Ettringit weder Risse erzeugt noch bereits vorhandene erweitert. Es entsteht eher mit den durch die Frostbelastung entstandenen Rissen Raum für das Wachstum von Ettringitkristallen.

Es ergibt sich aus den Ergebnissen der verschiedenen Autoren eine weitgehende Übereinstimmung darin, daß der aus der Lösungsphase rekristallisierte Ettringit in Poren und auch Rissen keine schädigende Dehnung verursacht. Es wird eher davon ausgegangen, daß in der Matrix über topochemische Mechanismen sich bildender Ettringit die Ursache der Dehnungen sein könnte. Damit wird überwiegend dem Bildungsmechanismus die entscheidende Rolle hinsichtlich schädigender Ettringitbildung zugeschrieben. Zu Ursachen der verschiedenen Bildungsmechanismen gibt es keine einheitlichen Theorien. Die Wasseranlagerung an den bereits vorhandenen Ettringit wird selten als Ursache der Dehnungen angesehen.

## 2.6.2 Vorschädigung

Auch die Diskussion, ob die durch Ettringit hervorgerufene Expansion primäre Ursache der Gefügeschädigung oder Folgeerscheinung einer Vorschädigung des Gefüges ist, wird kontrovers geführt [211, 231, 236]. Während z.B. MARUSIN [252], SYLLA [5] und HEINZ [91] davon ausgehen, daß die Gefügeschädigung durch das Wachsen von Ettringitformationen in der Matrix eintritt, gehen SCRIVENER und TAYLOR [248], LAWRENCE [253], COLLEPARDI [186, 187], MELAND et al. [155], FU und BEAUDOIN [211, 249, 254] sowie SHAYAN und QUICK [201] davon aus, daß die Gefügeschädigungen durch andere Ursachen, wie z.B. durch hohe Wärmebehandlungstemperaturen und Schwinderscheinungen, entstehen und damit optimale Voraussetzungen für eine dort stattfindende Ettringitkristallisation bilden. Bei einer Wärmebehandlung können durch physikalische Effekte infolge zu kurzer Vorlagerungszeiten und/oder zu schnellem Aufheizen und Abkühlen derartige Störungen im Betongefüge verursacht werden [255 - 260]. Dabei spielen vor allem die Differenzen in der Volumenänderung der unterschiedlichen festen, flüssigen und gasförmigen Betonbestandteile bei Temperaturerhöhung eine wichtige Rolle (Abb. 117).

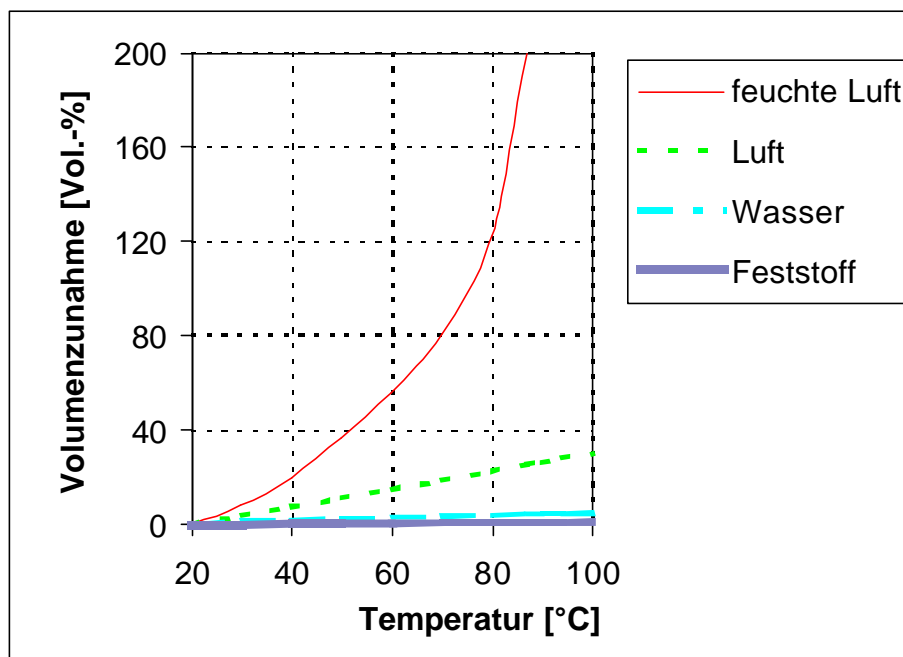


Abb. 17: Volumenzunahme fester, flüssiger und gasförmiger Bestandteile des Betons bei Erwärmung nach ALEXANDERSON [261]

Während der Nutzung können sowohl statisch und konstruktiv bedingt als auch durch Eigenspannungen infolge Temperatur- und Feuchtegradienten [194], durch Frost-Tau-Wechsel [251] oder Bewehrungskorrosion Risse im Beton entstehen. Diese Mikrorisse existieren in der Matrix und besonders in der Übergangszone zwischen Zementstein und Zuschlag. Die Kontaktfläche zwischen Zementstein und größeren Zuschlägen ist besonders exponiert, da in diesem Bereich von bis zu ca. 50 µm Dicke eine gegenüber der Mörtelmatrix höhere Porosität und Anreicherung von Portlandit und Ettringit vorliegt [258, 262]. Die Vorschädigungen des Betongefüges können also vielfältige Ursachen haben und sind unter üblichen Herstellungs- und Nutzungsbedingungen nie sicher auszuschließen. Derartige Defekte erleichtern zunächst den Zutritt des als Transportmedium und als Reaktionspartner dienenden Wassers und begünstigen lokale Anreicherungen von neugebildetem Ettringit, weil Kapillartansportvorgänge unterbrochen und die in der Porenlösung transportierten Reaktionspartner in Poren und an Rißufern angereichert werden und dort reagieren, begünstigt auch durch ein ausreichendes

Platzangebot. Somit können sich Vorschädigungen des Betongefüges verstärkend und beschleunigend auf die Schadreaktion auswirken. Der rekristallisierte Ettringit wird häufig nicht als Schadensursache, sondern nur als Folge angesehen, könnte jedoch in der Folge zu einer Behinderung von feuchte-, temperatur- und/oder belastungsbedingten Verformungen und damit zu Spannungen führen [263 - 265].

Auch SHAO [205] behauptet, daß Mikrorisse und Vorschäden bereits durch andere Einflüsse wie Frost, AKR, Wärmebehandlung oder mechanische Belastungen entstehen und die Dehnung dann durch die Ettringitbildung gefördert wird. Er schlußfolgert, daß alle Faktoren, die Risse erzeugen können, auch die Ettringitbildung in diesen Rissen fördern. Die Dehnung ist dann eine direkte Folge der Rißaufweitung. Für diese Rißaufweitung durch Ettringitformation ist wesentlich weniger Energie notwendig, als für die Bildung neuer Risse im Beton [21, 211]. Deshalb ist schon bei geringster Übersättigung der Lösung hinsichtlich Ettringit eine Ettringitkristallisation und damit eine Rißaufweitung möglich [21]. Auch die Untersuchungen von SHAYAN und QUICK [193] an stark geschädigten Eisenbahnschwellen aus Beton ergeben, daß die Zerstörung der Proben mit einer Vorschädigung des Gefüges begann, die durch eine AKR ausgelöst und durch Frosteinwirkung verstärkt wurde. Die dadurch erhöhte Durchlässigkeit führte dann im letzten Stadium der Zerstörung auch zu einer verstärkten Ettringitbildung, wodurch bereits existierende Risse und Poren mit Ettringit ausgefüllt wurden, was das Schadensausmaß jedoch kaum noch beeinflusste.

LERCH [2] berichtet bereits im Jahre 1945 von Untersuchungen an geschädigten Mörteln und Betonen, die den unterschiedlichsten Belastungen ausgesetzt waren und unabhängig von der Schadensursache immer in den Rissen signifikante Mengen großer Ettringitkristalle aufwiesen.

### 2.6.3 Mögliche Schädigungsmechanismen

Aus den verschiedenen beschriebenen Theorien lassen sich folgende mögliche Schädigungsmechanismen ohne äußere Sulfatquellen ableiten:

- Der *primär* während der Anfangshydratation oder *verspätet* im Gefüge gebildete Ettringit ist feinkristallin und entwickelt einen *Quelldruck* durch Anlagerung von Wasser, der Schäden hervorrufen kann, wenn er die Zugfestigkeit des Gefüges übersteigt.
- Der *verspätet* (z.B. infolge erhöhter Temperaturen während der Anfangshydratation) oder *zusätzlich* (aufgrund innerer Sulfatquellen, z.B. durch Frost-, Frost-Tausalz-Belastung, durch Carbonatisierung, aus Klinker) im bereits erhärteten Betongefüge aus sulfatärmeren Verbindungen gebildete Ettringit verursacht durch das *Kristallwachstum* oder durch die *Volumenvergrößerung* des Ettringits gegenüber seinen Ausgangskomponenten einen Druck, der die Zugfestigkeit des Gefüges übersteigen und Schäden erzeugen kann.
- Die *Rekristallisation* des Ettringits im erhärteten Gefüge infolge von Feuchtwechsels und der Anreicherung von Reaktionspartnern führt durch *Kristallwachstumsdruck* bei der Neubildung und *Volumenzuwachs* zu Gefügeschäden.
- Bereits im Gefüge vorhandene *Mikroschäden* fördern in der Folge durch verstärkten Feuchte- und Stofftransport bei Vorhandensein innerer Sulfatquellen die *Ettringitbildung* an diesen exponierten Stellen und verursachen eine *Rißaufweitung*.
- Der in den künstlich eingebrachten Luftporen *rekristallisierte* Ettringit führt indirekt zu *Frostschäden*, weil die Luftporen hinsichtlich Frost-Tausalz-Widerstand unwirksam werden.

Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß Ettringit häufig gar nicht am Schadensmechanismus beteiligt ist, sondern nur eine Folgeerscheinung der Gefügeschädigung darstellt.

## 2.7 Zusammensetzung der Porenlösung

Das Existenzmedium des Ettringits, der als Reaktionsprodukt der Zementhydratation entsteht, ist zuerst die Lösungsphase des Zementleims und später die Porenlösung des erhärteten Zementsteins. Alle Vorgänge der Ettringitneubildung und –rekristallisation werden daher durch die Zusammensetzung der Porenlösung beeinflusst. Für die Klärung der Mechanismen der Ettringitbildung ist es deshalb unumgänglich, die Porenlösung auch zu analysieren.

Die Zusammensetzung der Porenlösung kann nach dem heutigen Erkenntnisstand am besten nach einer Phasentrennung fest-flüssig durch Auspressen der Porenlösung aus Zementstein bei hohen Drücken von 320 MPa [266, 267], 350 MPa [268] oder 375 MPa [269] und Analyse der Ionenkonzentrationen in der Flüssigphase bestimmt werden. Dieses Verfahren wurde in Deutschland vor allem zur Bestimmung des wirksamen Alkaligehaltes in Zumahlstoffzementen angewendet [266, 267, 270, 271, 272].

Ob die durch die kurzzeitig einwirkenden sehr hohen Drücke veränderten Löslichkeiten Auswirkungen auf die Porenlösungszusammensetzung haben können, wurde bisher nicht ausreichend untersucht, da ein vergleichbares Verfahren zur Gewinnung der Flüssigphase ohne hohe Drücke fehlt. Weiterhin muß man davon ausgehen, daß nur die Flüssigphase aus den größeren Poren gewonnen wird, und die Analyse dadurch nicht repräsentativ für die Porenlösung in den feineren Poren sein kann. Nach GLASSER et al. [144] werden mit der bisher verfügbaren Technik nur ca. 10 - 20 % des Gesamtporenwassers gewonnen. Durch die meist zylindrische Form der Auspreßproben ist außerdem die Druckverteilung in der Probe ungleichmäßig (ähnlich dem Pressen von Tabletten), so daß an der Oberfläche und den Mantelflächen die höchsten Drücke wirken und dadurch diese Probenbereiche stärker extrahiert werden. Eine gleichmäßige Extraktion würde nur bei homogener Druckverteilung erreicht werden. Welchen Einfluß die unterschiedlichen Maximaldrücke auf die Zusammensetzung der Porenlösung haben, wurde von GLASSER et al. [144] untersucht, indem die Proben steigenden Drücken bis 722 MPa ausgesetzt wurden. Die Zusammensetzung der Porenlösung, die bei unterschiedlichen Drücken gewonnen wurde, blieb jedoch im wesentlichen gleich. Ähnliche Untersuchungen wurden von CONSTANTINER und DIAMOND [273] durchgeführt. Sie stellten dabei fest, daß die Ionen, die in großen Mengen in der Porenlösung vorliegen (z.B. Alkalien und Hydroxide), in ihrer Konzentration kaum vom Auspreßdruck abhängig waren. Dagegen stiegen die Konzentrationen der Ionen, die nur in wesentlich geringeren Mengen in der Porenlösung vorhanden sind (z.B. Sulfationen), mit steigendem Auspreßdruck erheblich an. Jedoch ist die Bestimmung der Ionen, die nur in ganz geringen Mengen in der Porenlösung vorhanden sind, aufgrund der in Zehnerpotenzen höheren Konzentration der Alkalien sehr stark fehlerbehaftet, so daß diese Ergebnisse ohnehin nur schwer zu bewerten sind.

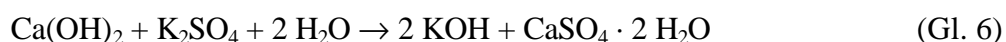
Trotz der beschriebenen Einschränkungen, die bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden sollten, ist das Auspressen der Porenlösung bisher das einzig praktikable Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung der Flüssigphase im Zementstein. Bei Anwendung gleicher Auspreßdrücke und Auspreßzeiten kann von einer Vergleichbarkeit der Proben untereinander ausgegangen werden.

In der Anfangsphase der Hydratation, d.h. solange noch große Anteile des Bindemittels unhydratisiert vorliegen, sind die Ionen in der Lösungsphase noch nicht im Gleichgewicht mit den Feststoffen, der Zustand ist von ständigen Lösungs- und Ausfällungsvorgängen geprägt.

Deshalb werden meist bei der Beurteilung Hydratationszeiten von 28 Tagen und mehr angesetzt. Die zeitlichen Verläufe zeigen, daß bei den meisten Zementen nach diesen Zeiträumen keine wesentlichen Veränderungen mehr zu erwarten sind.

### 2.7.1 Einfluß des Alkaligehaltes

Der pH-Wert der Porenlösung wird bei Portlandzementen im wesentlichen durch die Alkalien bestimmt [274]. Diese liegen immer überwiegend als leichtlösliche Alkalisulfate oder -chloride vor und bewirken durch ihre im Vergleich zu den Calciumverbindungen wesentlich höheren Löslichkeiten eine hohe Hydroxid-Ionen-Konzentration in der Porenlösung. Die Hydroxidbildung aus den Alkalisulfaten bei Umgebungstemperaturen von 20 °C läuft durch das Überangebot an Portlandit, der vor allem durch die Hydratation von C<sub>2</sub>S und C<sub>3</sub>S entsteht, unter Gipsbildung nach der folgenden Reaktionsgleichung ab:



Demzufolge ist der überwiegende Teil der im Zement enthaltenen Alkalien in der Porenflüssigkeit gelöst [14, 15, 16, 221, 275, 276]. Die pH-Werte der Porenlösung liegen deshalb bei normalen Portlandzementen (ohne besondere Eigenschaften, wie z.B. „NA“ - niedriger Alkaligehalt) meistens über 13,0 [277] und damit wesentlich höher, als in einer gesättigten Calciumhydroxid-Lösung, die bei 20 °C nur einen pH-Wert von ca. 12,5 aufweist [278].

Der Alkaligehalt wird primär durch die verwendeten Ausgangsstoffe des Rohmehls beeinflusst. Der Gehalt an Alkalien im fertigen Zement ist niedriger als im Ausgangsmaterial, weil die meisten Alkalien bei dem Hochtemperaturprozeß flüchtig sind und z.T. in die Atmosphäre entweichen [279] bzw. bei den früher im Naßverfahren hergestellten Zementen überwiegend im Ofenstaub verblieben, so daß die Zemente relativ niedrige Alkaligehalte aufwiesen. Die Veränderung der Verfahren bei der Zementherstellung (Trockenverfahren) bewirken heute höhere Alkaligehalte im Zement als beim Naßverfahren. Die Einführung neuer Brennverfahren aufgrund der heute veränderten Roh- und Brennstoffsituation sowie Energie und Umweltprobleme führten dazu, daß die Ofenstäube meist dem Brennprozeß wieder zugefügt werden [274] und die Alkalien jetzt in größeren Anteilen im Zement vorliegen, wobei Alkaligehalte von 1 % und höher auftreten. Eine weiter steigende Tendenz ist nach DIAMOND [279] abzusehen, wird von ihm zwar nicht begründet, ist aber vermutlich auf eine sich weiter verschlechternde Rohstoffbasis zurückzuführen. Nach Berichten des Forschungsinstitutes der Zementindustrie [150] lagen in den Jahren 1993 - 1996 in Deutschland die Na<sub>2</sub>O-Äquivalente der CEM I 32,5 R zwischen 0,34 % und 1,58 % (durchschnittlich 0,85 %) und bei den CEM I 42,5 R zwischen 0,34 % und 1,39 % (durchschnittlich 0,83 %).

Bei der Messung der pH-Werte von Porenlösungen werden erwartungsgemäß meist Werte über 13,0 ermittelt. Nach Messungen von ANDERSSON et al. [269] lagen sie für normale Portlandzemente (CEM I), Hüttenzemente (CEM III) und Zemente mit 30 % Flugasche (CEM II) mit w/z = 0,5 immer zwischen 13,2 und 13,5. Die Bestimmung der OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentrationen an Porenlösungen von Portlandzementen mit unterschiedlichen Alkaligehalten bei w/z = 0,5 ergab nach WIEKER et al. [14, 16, 221, 275, 280] meist über 700 mmol/l bis über 1000 mmol/l, was theoretisch berechneten pH-Werten von 13,8 und höher entspricht. Nur bei alkaliarmen Zementen wurden Werte von ca. 300 mmol/l [275] gemessen, was noch immer einem theoretisch berechneten pH-Wert von etwa 13,5 entspricht (Abb. 18). DIAMOND [279] gibt an, daß die OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration mit 700 mmol/l (entspricht einem theoretisch berechneten pH-Wert von rund 13,8) etwa 15 mal so hoch ist, wie in einer reinen gesättigten Calcium-Hydroxid-Lösung und PAGE et al. [144] fanden OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentrationen von 800 mmol/l (entspricht einem theoretisch berechneten pH-Wert von 13,9).



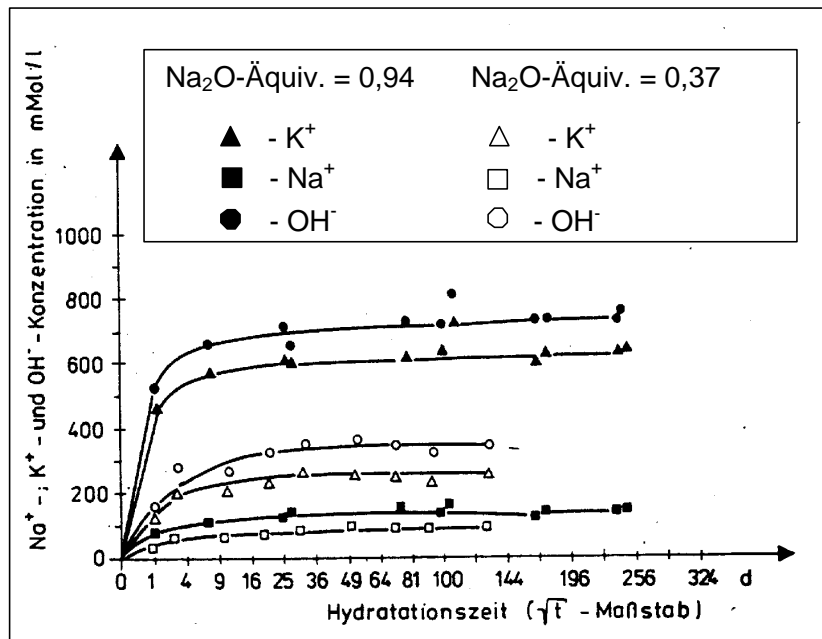


Abb. 18: Chemische Zusammensetzung der Porenlösung von Zementen mit unterschiedlichem Alkaligehalt in Abhängigkeit von der Hydratationszeit bei 20 °C, w/z = 0,5 nach [275]

Die Berechnung des pH-Wertes aus der durch chemische Analyse bestimmten OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration (Wasserstoff-Ionen-Konzentration) ist normalerweise nur möglich, wenn die Gesamtkonzentration in der Lösung nicht über 0,1 n liegt [281]. Bei höheren Ionen-Konzentrationen muß die Aktivität berücksichtigt werden. BAILEY und HAMPSON [282] geben nach ihren Untersuchungen an, daß bei einer über die chemische Analyse bestimmten OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration von z.B. 35 mmol/l die wahre Ionen-Konzentration nur bei 27,9 mmol/l liegt. Der Aktivitätskoeffizient beträgt 0,76. Der Aktivitätskoeffizient ist jedoch selbst wieder konzentrationsabhängig. Zur Bewertung der unterschiedlichen Literaturangaben in dieser Arbeit wurde daher vereinfachend aus den Ionen-Konzentrationen ein theoretischer pH-Wert errechnet, bei dem die Ionen-Konzentration der Ionen-Aktivität gleichgesetzt wurde.

Die oben angegebenen Werte beziehen sich auf Zementstein, der mit w/z = 0,5 hergestellt wurde. Die w/z-Werte von Praxisbetonen liegen häufig viel niedriger, so daß mit einer wesentlich höheren Ionen-Konzentration in der Porenlösung dieser Betone zu rechnen ist. Die gegenwärtige Tendenz des Einsatzes steigender Zementmengen und verringerter w/z-Werte wird zu weiter ansteigenden Alkaligehalten in der Porenlösung führen [279].

Der Alkaligehalt der Porenlösung ist nicht nur entscheidend als Auslöser bekannter chemischer Reaktionen, wie der Alkali-Kieselsäure-Reaktion, er wirkt sich auch auf die Gehalte aller anderen Ionen in der Lösung aus und verändert so das Gleichgewicht zwischen Flüssigphase und Feststoff. Die Alkalihydroxide beeinträchtigen beispielsweise die Löslichkeit des Calciumhydroxides. Durch Erhöhen der OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration sinkt der Ca<sup>2+</sup>-Ionen-Gehalt der Porenlösung [274, 283, 284, 285], weil die Zugabe des gleichen Anions das dazugehörige Kation aus der Lösung verdrängt. Jedoch wird der Ca<sup>2+</sup>-Ionen-Gehalt auch durch die Gegenwart weiterer Ionen, z.B. durch das Sulfat beeinflusst, das seinerseits die Löslichkeit von Ca<sup>2+</sup> erhöht [286], weil der fremdionige Zusatz die OH<sup>-</sup>-Ionen aus der Lösung verdrängt. Eine Vorrausberechnung der sich einstellenden Ca<sup>2+</sup>-Ionen-Gehalte ist aufgrund der sehr hohen Ionen-Konzentrationen in der Porenlösung sehr problematisch [287] und führt, wie schon bei

der Berechnung des pH-Wertes, zu Abweichungen von den experimentell ermittelten Werten. Nach Untersuchungen von KOBAYASHI und UNO [288] beschleunigt die Verwendung von Zementen mit hohen Alkaligehalten auch die Carbonatisierung des Betons durch eine Veränderung der Löslichkeit von Calciumhydroxid und Calciumcarbonat mit zunehmendem pH-Wert.

Eine oft in Versuchen zur AKR angestrebte Erhöhung des pH-Wertes in der Porenlösung durch Zugabe von KOH- oder NaOH-Lösung im Anmachwasser führt nach DIAMOND [289] nicht zu dem gewünschten Effekt. Statt dessen wird der Sulfatgehalt in der Porenlösung erhöht, was auf die sofortige Umwandlung der gelösten Alkalihydroxide in Alkalisulfate durch Reaktion mit Gips zurückgeführt wird. Dies erscheint jedoch aufgrund der etwa 10fach höheren Löslichkeit der Alkalihydroxide gegenüber den Alkalisulfaten [290] nicht sehr wahrscheinlich. Ein Zusammenhang mit der sinkenden Stabilität der Calcium-Aluminat-Sulfat-Hydrate bei höheren pH-Werten wurde vom Autor nicht in Betracht gezogen, jedoch sieht er die parallel mit der Alkali-Kieselsäure-Reaktion eintretende Sulfatabsenkung im Zusammenhang mit der Ettringitkristallisation in Rissen.

### 2.7.2 Einfluß von Zusatzstoffen

Sowohl aus ökonomischen und ökologischen Überlegungen heraus, als auch aus stofflicher Sicht ist es oft sinnvoll, Zusatzstoffe dem Zement oder Beton beizumischen. Es wird häufig angegeben, daß durch die Zugabe latent-hydraulischer oder puzzolanischer Stoffe zum Zement eine Einbindung von Alkalien und eine daraus resultierende pH-Wert-Senkung in der Porenlösung [291] erreicht werden kann. Die Ergebnisse von HERR et al. [280] (Abb. 19) zeigen, daß pyrogene (aus Hochtemperaturprozessen gewonnene) und hydratische (aus chemischen Fällungs- oder Laugungsprozessen gewonnene) Puzzolane in unterschiedlicher Stärke wirksam werden und in Portland-Komposit-Zementen eine deutliche Senkung der Alkali- und Hydroxid-Ionen-Konzentration bewirken können.

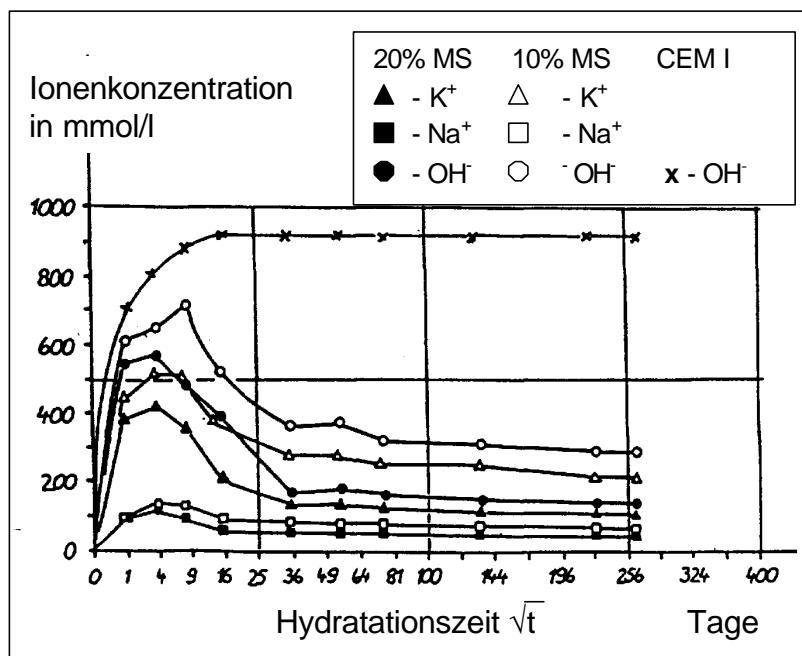


Abb. 19: Chemische Zusammensetzung der Porenlösung von Portlandzement mit 0 % , 10 % und 20 % Microsilica (MS) als Funktion der Hydrationszeit bei 20 °C, w/z = 0,5 [280]

Für die Zugabe von Microsilica wurden diese Effekte in der Porenlösung auch z.B. von ANDERSSON et al. [269] nachgewiesen, jedoch konnte in diesen Untersuchungen bei flugasche- oder hüttensandhaltigen Zementen der Effekt der Alkali- und pH-Wert-Senkung nicht festgestellt werden [269]. Nach Ergebnissen von GLASSER et al. [144, 276] wird bei Flugaschezusatz der Natrium-Gehalt kaum beeinflusst, die Kalium-Konzentration jedoch gesenkt.

Entscheidend für die Wirkung der Zusätze hinsichtlich Alkaligehalt und pH-Wert der Porenlösung ist ganz offensichtlich, ob, wann und bis zu welchem Grad die Puzzolane an der Reaktion beteiligt sind.

Diskutiert wird auch eine Erhöhung des Alkaligehaltes der Porenlösung durch das Herauslösen von Alkalien aus Flugasche- oder Hüttensandpartikeln. Bei Untersuchungen von AIMIN und SARKAR [283] wurden solche Tendenzen nicht festgestellt, aber für spätere Zeitpunkte durch Reaktion der Flugaschepartikel nicht ausgeschlossen.

### **2.7.3 Einfluß von Salzen**

Wie schon in Abschnitt 2.5.5.3 erwähnt, spielt die Wirkung von als Tausalze eingesetzten Stoffen auf die Porenlösungszusammensetzung eine Rolle hinsichtlich der sich neu einstellenden chemischen Gleichgewichte.

Untersuchungen von NEWTON et al. [284] an gesättigten Calcium-Hydroxid-Lösungen zeigten, daß sich der pH-Wert bei Zugabe von NaCl nicht ändert, Natriumsulfat führt zu einer pH-Wert-Erhöhung, während Magnesium-Chlorid und -Sulfat zu einer pH-Wert-Senkung führen. Wesentlich für die Einstellung der neuen Gleichgewichte ist dabei das Vorhandensein von noch ungelöstem Calciumhydroxid als Bodenkörper, das normalerweise in Zementsteinsystemen mit Portlandzement auch existiert. Ist kein Bodensatz vorhanden, können keine zusätzlichen OH<sup>-</sup>-Ionen in Lösung gehen, der pH-Wert kann nicht steigen und wird nur noch von der Lösungsverdünnung beeinflusst.

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen zur Wirkung von NaCl auf die Porenlösung führen zu unterschiedlichen Aussagen. Die Verwendung von NaCl-Lösung bei Schnelltests für die AKR (z.B. [292]) spricht für eine Erhöhung des OH<sup>-</sup>-Ionen-Gehaltes. Nach Untersuchungen von PETERSON [293, 294] bleibt der pH-Wert bei Einwirkung von 3 %iger Salzlösung annähernd gleich bzw. steigt leicht an. Als Begründung vermutet er die Bildung von Friedel'schem Salz aus Monosulfat, so daß die Chloride eingebunden und OH<sup>-</sup>-Ionen mit den Natrium-Ionen in Lösung gehen können. Bei höheren Salzkonzentrationen (gesättigte Lösung) wurden von SMOLCZYK [295] mittels Röntgenphasenanalyse wesentlich höhere Gehalte an Friedel'schem Salz gefunden und es wäre damit auch eine stärkere pH-Wert-Erhöhung zu erwarten gewesen. Sie konnte jedoch nach Angaben des Autors [293] aufgrund der gegenüber Alkalien nicht beständigen Elektrode nicht ermittelt werden.

## **2.8 Testmethoden für Betondehnungen infolge Ettringitbildung**

Während seit Jahren zahlreiche sehr verschiedene Schnelltestmethoden sowohl an den Ausgangsstoffen als auch am Beton existieren, die Prognosen von durch AKR verursachten Schäden ermöglichen, gibt es kaum eine Testmethode, die in ähnlicher Weise eine Abschätzung des Schädigungspotentials der Ettringitbildung zuläßt. Eine umstrittene Schnelltestmethode, die in Amerika entwickelt wurde, ist der sogenannte „Duggan-Test“ [61, 296, 297], der innerhalb eines Monats bereits Ergebnisse liefern soll. Dabei werden Betonzyylinder (d = 22 mm; h = 50 mm) nach 3tägigem Wassersaugen 3 Zyklen (7 Tage) von Trocknung bei 180 °F (82 °C) und Wiederbefeuchtung bei 70 °F (21 °C) in destilliertem Wasser ausgesetzt. Während der nachfolgenden Lagerung in destilliertem Wasser wird über 20 Tage die Dehnung der Probe

erfaßt. Wenn sie nach dieser Zeit 0,5 mm/m übersteigt, wird dem Beton ein Potential für eine schädigende Dehnung zugeschrieben. [296]

Durch den Schnelltest sollen sowohl Prognosen für Betone vor der Nutzung abgegeben, als auch Restdehnungspotentiale für bestehende Bauwerke bestimmt werden. Als Hauptursache der Dehnung im „Duggan-Test“ sehen die Entwickler eine verspätete Ettringitbildung. Nur einen geringen Dehnungsanteil schreiben sie innerhalb der ersten 3 Monate einer eventuell auftretenden Alkali-Zuschlag-Reaktion und der Feuchtedehnung zu [296]. Sie begründen diese Ansicht mit den wesentlich geringeren Dehnungswerten, die in der Nebelkammer (AKR-Testmethode) erreicht werden und mit den Ergebnissen rasterelektronenmikroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen. Die Dehnungswerte nach dem „Duggan-Test“ korrelieren eindeutig mit der Ettringitmenge und der Mikrorißbildung (Rißhäufigkeit), nicht hingegen mit dem Alkaligehalt des Zementes und der Reaktivität der Zuschläge. Mit zunehmender Zeit der Wasserlagerung steigt die Ettringitmenge. Es wird ein Einfluß des molaren Verhältnisses  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_{3,\text{ges}}$  auf die Dehnung abgeleitet, wobei sich bei einem Verhältnis nahe 1,0 ein Dehnungsmaximum ausbildet. Außerdem spielen die Reaktivität der Aluminate und Sulfate, die Carbonatisierung und die Vorschädigung des Gefüges eine Rolle. Nach Einschätzungen von DAY [298] ist diese Methode zur Abschätzung von Schädigungspotentialen gut geeignet.

Trotz der hervorragenden Reproduzierbarkeit der Werte im „Duggan-Test“ [298] werden jedoch von IDORN und SKALNY [297] diese Ergebnisse und Schlußfolgerungen angezweifelt und der „Duggan-Test“ als geeignete Methode zur Bestimmung eines Schädigungspotentials infolge Ettringitbildung abgelehnt, weil sich die Dehnungen infolge unterschiedlicher Schädigungsmechanismen überlagern und die Belastungen des „Duggan-Test“ als zu scharf eingestuft werden. FU und BEAUDOIN [61] sind der Meinung, daß der „Duggan-Test“ zu einer sekundären Ettringitbildung führt, die nach prinzipiell anderen Mechanismen abläuft als die verspätete Ettringitbildung in wärmebehandelten Betonen. Es entstehen durch die beschleunigte Bewitterung nicht nur Mikrorisse im Gefüge, es werden zusätzlich auch interne Sulfatquellen für die sekundäre Ettringitbildung erzeugt, die im Beton sonst nicht existieren würden. Auch OBERHOLSTER et al. [199] stellten fest, daß die von ihnen untersuchten Betone alle nach dem „Duggan-Test“ ein erhöhtes Schädigungspotential aufwiesen, selbst gute Betone, die nach 10 Jahren Nutzung keinerlei Schädigung aufwiesen.

Für die Untersuchungen im Zusammenhang mit der Ettringitbildung haben sich jedoch allgemein Feucht-Trocken-Wechselagerungen bewährt und sie werden bei vielen Untersuchungen in unterschiedlichen Temperaturbereichen angewendet. Der von OUYANG und LANE [194] gewählte Wechselzyklus von Wasserlagerung bei 70 °F (21 °C) und Trocknung bei 120 °F (49 °C) liegt z.B. durchaus in einem realistischen Temperaturbereich.

Ein zeitraffendes Wechselagerungsprogramm im Labor kann zur Abschätzung der Betondauerhaftigkeit beitragen. Mit den Prüfverfahren im Labor zur Untersuchung von Dauerhaftigkeitskenngrößen muß man jedoch meist den Kompromiß eingehen, daß mindestens eine der unter Nutzungsbedingungen auftretenden Einflußgrößen verschärft werden muß, um die oft sehr langsam ablaufenden Prozesse zu beschleunigen. Wesentlich ist dabei, daß diese Verschärfung keine grundlegenden Veränderungen des Schadensmechanismus oder zusätzliche Schadenspotentiale hervorrufen darf. Dazu sind parallele Prüfungen im Labor und Langzeituntersuchungen am Praxisbeton notwendig, die die Übertragbarkeit von Laborergebnissen nachweisen. U.a. sind für die Verfahren zur Prüfung und zum Nachweis des Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand solche Untersuchungen bereits durchgeführt worden [299]. Für die Prognose der Ettringitbildung stehen solche Nachweise jedoch noch aus.

### 3 Offene Fragen und Zielstellung der Untersuchungen

Nach umfangreichen Untersuchungen vieler Autoren wurden verschiedene Hypothesen aufgestellt, wie eine Ettringitbildung im erhärteten Beton und damit ein Schadensmechanismus ausgelöst werden kann. Es wurde festgestellt, daß eine Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb der Stabilitätsgrenze des Ettringits, eine Frost- oder Frost-Tausalz-Belastung, Carbonatisierungsvorgänge, Feuchteeinwirkung und damit auch die unter natürlichen Umgebungsbedingungen auftretenden Feuchte- und Temperaturwechsel eine Ettringitbildung im erhärteten Beton verursachen können. Die Ettringitbildung im erhärteten Beton führt aber nicht in jedem Fall zu einer direkten Schädigung des Betongefüges. Gegenwärtig ist noch umstritten, ob es tatsächlich verschiedene Arten von Ettringit gibt, ob Schädigungsmechanismen durch grob- oder feinkristallinen Ettringit ausgelöst werden können, ob die auch unabhängig von einer Wärmebehandlung auftretende Bildung großer Ettringitkristalle im erhärteten Beton unmittelbar zu direkten Gefügeschäden führt oder ob sie nur schadensfördernde Gefügeveränderungen provoziert und welche praktischen Konsequenzen das Zuwachsen von künstlichen Luftporen in Straßenbetonen haben kann.

Bei phasenanalytischen und Gefügeuntersuchungen von Zementstein, Mörtel und Beton wird häufig angegeben, daß Ettringit so fein verteilt und in geringen Mengen vorliegt, daß er aus diesen Gründen mit den üblichen Methoden wie z.B. Röntgendiffraktometrie, Differenzthermoanalyse oder Rasterelektronenmikroskopie schwer bzw. nicht nachweisbar ist. Bei einem Vergleich der veröffentlichten Angaben zum Stabilitätsbereich von Ettringit und der Zusammensetzung der Lösungsphase im erhärteten Zementstein, Mörtel oder Beton, also dem Existenzmedium der Hydratphasen, ergibt sich jedoch die Frage, ob Ettringit im erhärteten uncarbonatisierten Zementstein überhaupt noch existieren kann (Abb. 20).

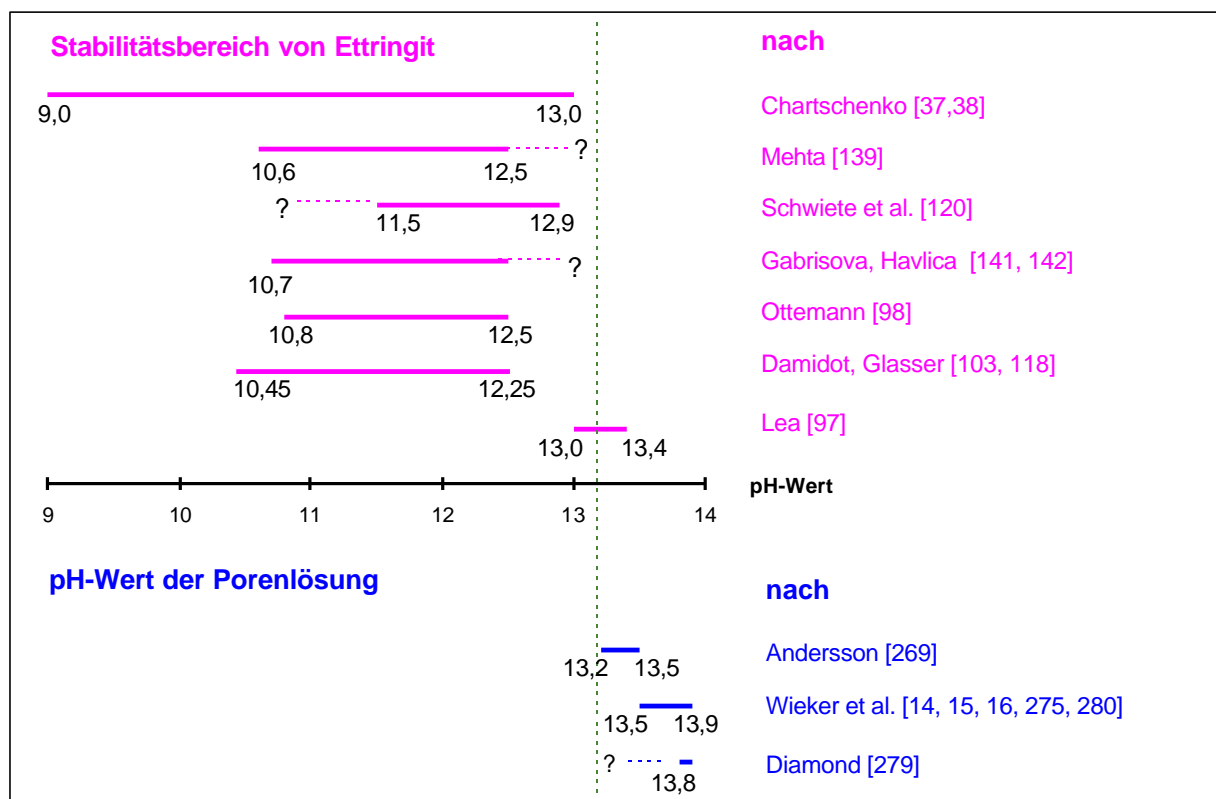


Abb. 20: Vergleich zwischen pH-Stabilitätsbereich von Ettringit und pH-Bereich der Porenlösung nach Literaturangaben

Anmerkung zu Abb. 20: Die Berechnung des pH-Wertes aus der OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration (Wasserstoff-Ionen-Konzentration) ist normalerweise nur möglich, wenn die Gesamtkonzentration in der Lösung nicht über 0,1 n liegt [281]. Zur Bewertung der unterschiedlichen Literaturangaben wurde in dieser Darstellung jedoch vereinfachend trotzdem aus den Ionen-Konzentrationen ein theoretischer pH-Wert errechnet, bei dem die Ionen-Konzentration der Ionen-Aktivität gleichgesetzt wurde.

Andererseits ist Ettringit vor allem in geschädigten, häufigen Feuchtwechseln ausgesetzten Betonen mit wenig dichtem Gefüge, in denen sich die Zusammensetzung der Lösungsphase zwangsläufig verändert hat, meist deutlich nachweisbar [z.B. 19, 20, 22, 23, 25, 27, 29]. Es stellt sich die Frage, welcher Mechanismus dazu führt, daß der „unsichtbare“ Ettringit sichtbar wird. Die häufig zur Erklärung herangezogene temperaturabhängige Stabilität des Ettringits kann bei vielen Schadensfällen an nicht wärmebehandelten und AKR-geschädigten Betonen nicht die Ursache sein. Entscheidenden Einfluß scheinen die Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung der Lösungsphase im Zementstein, Mörtel oder Beton und der Existenz und Stabilität von Ettringit zu haben.

Trotz umfangreicher Untersuchungen hinsichtlich der Ettringitbildung wurden die direkte Schadensursache, der zeitliche Ablauf des betonschädigenden Mechanismus und die Rolle verschiedener Einflußfaktoren bisher nicht eindeutig geklärt. Es ist nicht erwiesen, ob die Ettringitbildung im erhärteten Beton selbst die primäre Ursache der gefundenen Gefügestörungen ist, oder ob Gefügespannungen durch andere Belastungen (wie z.B. Temperatur- und Feuchtegefälle oder Frost-Tausalz-Belastungen) zu Mikroschäden im Gefüge führen, die durch die Kristallisation von Ettringit aufgeweitet werden. Der Einfluß des Sulfat- und Alkaliegehaltes des Zementes ist umstritten und die Ettringitbildung im erhärteten Gefüge nicht wärmebehandelter Betone wurde kaum untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher der Einfluß von Randbedingungen, die für die Ettringitbildung im erhärteten Beton als wesentlich angesehen werden, auf die Schädigung des Betons untersucht werden. Dabei werden, ausgehend vom Gesamtsystem Beton über Mörtel und Zementstein, auch Modellsysteme zur Klärung der Fragen herangezogen. Die Untersuchungen beziehen sich auf normalerhärtende Betone ohne erhärtungsbeschleunigende Wärmebehandlung.

Für die Untersuchungen am Mörtel und Beton wurde ein zeitraffendes Laborverfahren zur Prognose der Dauerhaftigkeit hinsichtlich Ettringitbildung entwickelt. Im Vergleich zum „Duggan-Test“ [296] beinhaltet es praxisrelevante Temperatur- und Feuchtebelastungen zur Simulation von Witterungseinflüssen, die die Schädigungsmechanismen beschleunigen, jedoch nicht prinzipiell verändern.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen der Porenlösung und solchen zur Stabilität von synthetischem Ettringit in alkalischen Modell-Lösungen werden Thesen zu möglichen Reaktionsmechanismen abgeleitet, die dann auf das Realsystem Beton übertragen und mit den tatsächlich auftretenden Schadensbildern verglichen werden.

Die Kenntnis eines möglichen Schadensmechanismus und die Einengung schadensverursachender Faktoren ermöglichen es, Betonschäden im Zusammenhang mit einer Ettringitbildung im erhärteten Beton bereits bei der Herstellung zielgerichtet entgegenzuwirken.

## 4 Angewendete Untersuchungsmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zu Ursachen der Ettringitbildung im erhärteten Beton und deren Einfluß auf die Festbetoneigenschaften durchgeführt (Abschnitte 5, 6 und 7). Die Ettringitbildung im erhärteten Beton verursacht Gefügeveränderungen, die direkt oder indirekt eine Beeinträchtigung der Festbetoneigenschaften bewirken können. Als geeignete Methoden zum Nachweis dieser Gefügeveränderungen und deren Auswirkungen auf den Beton oder Mörtel wurden folgende zerstörende und zerstörungsfreie Untersuchungsverfahren angewendet bzw. Kennwerte ermittelt:

- Festigkeitsprüfung - Biegezug- und Druckfestigkeit
- Porositätsmessungen - Rohdichte, Reindichte, Gesamtporenraum
- Quecksilberhochdruckporosimetrie - Porengrößenverteilung
- Ultraschall-Messungen - Ultraschall-Geschwindigkeit  
- dynamischer E-Modul  
- Frequenzanalysen
- Längenänderungsmessung - Dehnung, Schwinden
- Wägung - Masseänderung  
- Wasseraufnahmekoeffizient
- CDF-Verfahren - Frost-Tausalz-Widerstand
- mikroskopische Untersuchungen an Dünnschliffen - Gefügebeurteilung  
- Luftporenkennwerte
- Elektronenmikroskopische Untersuchungen im  
konventionellen Rasterelektronenmikroskop (REM/EDX) und im  
atmosphärischen Rasterelektronenmikroskop (ESEM/EDX)

Zur Einschätzung des Milieus der Porenlösung im Zementstein oder Beton, dem Existenzmedium der Hydratphasen und damit des Ettringits (Abschnitt 8), wurde auch die Zusammensetzung der Porenlösung untersucht und folgende Verfahren angewendet:

- Auspressen oder Absaugen der Porenlösung aus Zementstein bzw. Zementleim
- pH-Wert-Messungen
- chemische Analyse zur Ermittlung der Ionen-Konzentrationen

Zur qualitativen Einschätzung der Ergebnisse der Modellversuche an synthetischem aus der Lösung ausgefälltem Ettringit, die zur Klärung der Vorgänge in dem komplexen System Beton beitragen sollen (Abschnitt 9), erfolgten außerdem

- röntgenographische Untersuchungen der Fällungsprodukte.

### 4.1 Festigkeitsuntersuchungen

Zum Nachweis der Auswirkungen von Gefügeveränderungen, die während der durchgeführten Untersuchungen eingetreten sind, auf die Festbetoneigenschaften wurden Biegezug- und Druckfestigkeiten ermittelt.

Für die Untersuchungen an *Feinkornbeton* mit einem Größtkorn von 8 mm (Abschnitt 5) und Mörtel (Abschnitt 7) wurden Normprismen der Abmessungen 40 mm x 40 mm x 160 mm verwendet. Die Prüfung der Druck- und Biegezugfestigkeit erfolgte in Anlehnung an die

Normprüfung der Zemente nach DIN EN 196-1 [301]. Dabei wurde die *Biegezugfestigkeit* durch Eintrag einer mittigen Einzellast bei einem Auflagerabstand von 100 mm an einer Prüfmaschine des Typs TONICOMP III ermittelt. Jeder Meßpunkt wurde aus dem Durchschnitt von 3 Einzelwerten ermittelt (3 Prismen je Versuchspunkt). Die *Druckfestigkeit* wurde an jeweils beiden Prismenhälften mit einer Druckfläche von 40 x 40 mm<sup>2</sup> bestimmt, so daß sich jeder Meßwert aus 6 Einzelwerten ergab. Diese Werte sind nicht direkt auf eine Betonfestigkeitsklasse umrechenbar.

Als Ausgangswerte wurden jeweils die nach 28 Tagen Hydratation ermittelten Festigkeiten verwendet. Die im Vergleich dazu später ermittelten Werte spiegeln dann die nach dem 28. Tag eingetretenen Gefügeveränderungen wider, die sowohl Festigkeitszunahmen als auch Festigkeitsabfälle bewirken können.

## 4.2 Porositäts-Messungen

Die Gesamtporosität  $p$  wurde aus der Trockenrohddichte  $\rho_R$  und der Reindichte  $\rho_0$  der verwendeten Betone nach Gl. 7 (DIN 52102 [302]) berechnet.

$$p = (1 - \rho_R/\rho_0) \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 7})$$

Dafür wurde die Trockenrohddichte unter Bestimmung des Volumens nach dem Auftriebs-Verfahren (DIN 52102-RE-VA) ermittelt, die Reindichte wurde mittels Helium-Vergleichs-Pyknometer AccuPyc 1330 der Firma Micromeritics bestimmt.

Informationen über die Porengrößenverteilung der Betone, die im Zusammenhang mit Transportvorgängen im Gefüge wichtig ist, wurden durch Quecksilberhochdruckporosimetrie an Matrixbruchstücken gewonnen. Zum Einsatz kam das Gerät AUTOPORE II 9220 der Firma Micromeritics. Aussagen zum Gesamtporenraum sind daraus nicht abzuleiten, da dieses Verfahren nur für sehr kleine Probenstücken geeignet ist und sich die Meßwerte deshalb nur auf die separierte Matrix beziehen.

## 4.3 Ultraschall-Messungen

Mit einer Rißbildung einhergehende Gefügeveränderungen können zerstörungsfrei mittels Ultraschall-Laufzeit-Messungen (Erfassung der p-Welle - Primärwelle) und daraus berechneter Ultraschall-Geschwindigkeiten eingeschätzt werden, da sie die Übertragungseigenschaften des Gefüges verändern. Die Geschwindigkeitsverläufe geben Auskunft sowohl über Gefügeveränderungen als auch über Änderung der Feuchtigkeitsgehalte. Poröse Gefüge haben schlechtere Übertragungseigenschaften als dichte Gefüge. Risse vermindern die Schall-Geschwindigkeit. Wassergesättigte Proben weisen höhere Schall-Geschwindigkeiten auf als trockene, weil Wasser den Schall besser leitet als Luft. Deshalb ergeben sich bei porösen Proben, die eine große Wasseraufnahme zeigen, auch größere Ultraschall-Geschwindigkeits-Unterschiede zwischen trockenem und nassem Zustand.

Die Messung der Ultraschall-Laufzeit erfolgte an den Feinkornbeton- und Mörtelprismen (Abschnitt 5 und 7). Zur Anwendung kamen ein Ultraschallgenerator USMED der Firma Krompholz, ein 250 kHz-Geber UPG und ein breitbandiger Empfänger UPE, der für Frequenzen zwischen 20 und 800 kHz geeignet ist, wobei Geber und Empfänger direkt mittig an den Stirnseiten der Prismen angekoppelt wurden (Abb. 21). Es wurde ein Schallgeber mit hoher Eigenfrequenz gewählt, um zum einen einen möglichst steilen p-Wellen-Einsatz zu erzeugen, der ein genaues Erkennen der Ultraschall-Laufzeit ermöglicht, und um zum anderen die innere



Gefügeschädigung im übertragenen Frequenzspektrum besser zu erfassen. Um zu vermeiden, daß die als Koppelmittel verwendete Vaseline in die Proben eindringt, wurden die Stirnseiten der Proben mit einer abdichtenden Lackschicht geschützt.

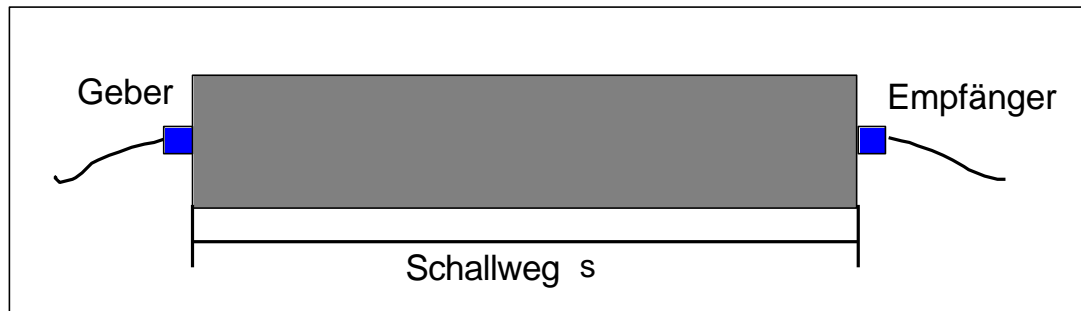


Abb. 21: Prinzipdarstellung der Durchschallung mit direkter Ankopplung von Geber und Empfänger

Am Straßenbeton (Abschnitt 6) wurde die Ultraschall-Geschwindigkeit über eine Laufzeitmessung an Balken der Abmessungen 100 mm x 100 mm x 400 mm mit dem gleichen Meßgerät und den gleichen Geberfrequenzen ermittelt. Als Koppelmittel wurde hier Ton angewendet, wobei über eine Universalmeßvorrichtung UMV 10 der Firma Krompholz ein konstanter Anpreßdruck gewährleistet wurde.

Die Berechnung der Ultraschall-Geschwindigkeit (Ausbreitungsgeschwindigkeit der Ultraschall-Longitudinalwelle) aus der Ultraschall-Laufzeit erfolgte über Gl. 8.

$$v_L = s / t \quad (\text{Gl. 8})$$

$v_L$  - Ausbreitungsgeschwindigkeit der Ultraschall-Longitudinalwelle in km/s

$s$  - Schall-Weg in mm

$t$  - Schall-Laufzeit in  $\mu\text{s}$

Die Änderung der Ultraschall-Geschwindigkeit  $\Delta v$  ergab sich aus der Differenz der Schallgeschwindigkeiten zwischen zwei Meßzeitpunkten nach Gl. 9.

$$\Delta v = v_t - v_0 \quad (\text{Gl. 9})$$

$\Delta v$  - Ultraschall-Geschwindigkeitsänderung in m/s

$v_t$  - Ultraschall-Geschwindigkeit zum Zeitpunkt  $t$  in m/s

$v_0$  - Ausgangswert der Ultraschall-Geschwindigkeit in m/s

Bei den im Rahmen der Untersuchungen am Straßenbeton durchgeführten Frost-Tausalz-Prüfungen wurden die Ultraschall-Messungen mit indirekter Ankopplung von 250 kHz-Geber und breitbandigem Empfänger mit Tastspitze UPT als Oberflächenmessung durchgeführt und die p-Welle erfaßt (Abb. 22). Die geringe Eindringtiefe des Meßsignals von ca. 10 - 15 mm bei dieser Meßanordnung ermöglicht die Erfassung des geschädigten Oberflächenbereiches. Als Meßfläche diente die befrosthete Oberfläche der im CDF-Verfahren verwendeten halben Würfel mit einer Kantenlänge von 150 mm. Dabei wurden jeweils diagonal über die Würfel Fläche 2 Meßstrecken von 50 mm erfaßt, so daß sich für jeweils 3 Proben einer Serie der Meßwert aus 6 Einzelwerten ergab.

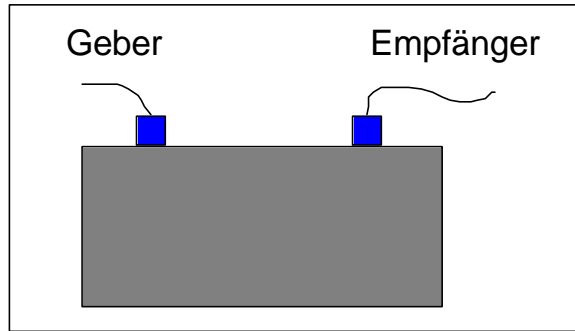


Abb. 22: Prinzipdarstellung der indirekten Ankopplung von Geber und Empfänger

Neben der üblichen Messung der Ultraschall-Geschwindigkeit (p-Wellen-Geschwindigkeit) zur Einschätzung von Materialeigenschaften ist es durch Digitalisieren und Speichern von Ultraschall-Kurven möglich, weitere in der Ultraschall-Kurve enthaltene Informationen auszuwerten. Das Digitalisieren und Speichern der Signale erfolgte mit einem Transientenrecorder Typ PSO 5070 der Firma KRENZ. Für die Signalanalyse wurde die Software SIGNALYS genutzt. Bei der durchgeführten Fourieranalyse (FFT) erfolgt eine Zerlegung der anharmonischen Schwingung der zur Untersuchung verwendeten Ultraschall-Wellen in harmonische Teilschwingungen. Die so erhaltene Amplitudenverteilung in Abhängigkeit von der übertragenen Frequenz ist von den Materialeigenschaften abhängig. Mit zunehmender Gefügeschädigung (Rißbildung) werden die Übertragungseigenschaften, die durch die Fläche unter der FFT-Kurve (Integralkurve) dargestellt werden, schlechter. Diese Darstellungsweise der Gefügeschädigungen kam zur Einschätzung der CDF-geprüften Proben zur Anwendung.

Der dynamische E-Modul ist aus der Dichte  $\rho$  zum Meßzeitpunkt, der Ultraschall-Laufzeit  $t$ , dem Schall-Weg  $s$  und der Querdehnzahl  $\mu$  nach folgender Gleichung berechenbar:

$$E_{\text{dyn}} = \rho \cdot (s / t)^2 \cdot (1-2\mu)(1+\mu)/(1-\mu) \quad (\text{Gl. 10})$$

Bei Vernachlässigung der Veränderung der Querdehnzahl, die bei sehr schlanken Proben auch nur sehr geringen Einfluß hat, kann direkt aus der Ultraschall-Laufzeit als der einzigen veränderlichen Größe durch Kürzung aller anderen unveränderten Einflußgrößen die  $E_{\text{dyn}}$ -Modul-Änderung bzw. der  $E_{\text{dyn}}$ -Modul-Abfall zwischen dem 28. Tag und dem Meßzeitpunkt  $t$  nach (Gl. 11) berechnet werden.

$$E_t / E_{28} = (t_{28} / t)^2 \quad (\text{Gl. 11})$$

Der Verhältniswert kann als Maß für den Schädigungsgrad angesehen werden. Werte  $> 1$  bedeuten einen Anstieg des E-Moduls gegenüber dem Ausgangswert vom 28. Tag und damit eine Gefügeverbesserung, Werte  $< 1$  ergeben sich bei einem E-Modul-Abfall, d.h. einer Gefügeschädigung. Bei  $E_t / E_{28} = 1$  sind keine Veränderungen gegenüber dem Ausgangswert eingetreten. Diese Darstellungsweise wurde zur Einschätzung der Gefügeveränderungen der Feinkornbetonprismen (Abschnitt 5) angewendet.

Eine zweite Möglichkeit zur Ermittlung des dynamischen E-Moduls ist die Eigenschwingzeitmessung nach Impulsanregung [303]. Dieses Verfahren wurde bei der Untersuchung der Straßenbetone während der Wechsellagerung (Abschnitt 6) angewendet. Zum Einsatz kam ein GrindoSonic-Meßgerät Mk 5 „Industrial“ der Firma J. W. Lemmens GmbH. Mittels interner Software erfolgte unter Einbeziehung der Geometrie, der Rohdichte und der ermittelten Eigenfrequenzen der Longitudinal- und der Torsionsschwingung die Berechnung des dynamischen E-Moduls. Die  $E_{\text{dyn}}$ -Modul-Änderung  $\Delta E_{\text{dyn}}$  in % gegenüber dem Ausgangswert wurde nach Gl. 12 berechnet.

$$\Delta E_{\text{dyn.}} = \frac{E_{\text{dyn. } t} - E_{\text{dyn. } 0}}{E_{\text{dyn. } 0}} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 12})$$

$E_{\text{dyn. } t}$  - dynamischer E-Modul zum Zeitpunkt  $t$  in GPa

$E_{\text{dyn. } 0}$  - dynamischer E-Modul Ausgangswert in GPa

#### 4.4 Längenänderungs-Messungen

Gefügeveränderungen, die durch Phasenneubildungen und Rißbildungen hervorgerufen werden, können sich in Volumendehnungen äußern. Deshalb ist die Ermittlung der Längenänderung der Proben eine geeignete Methode zur Erfassung der Auswirkungen solcher Gefügeveränderungen. Übersteigen die Dehnungen 0,5 mm/m (Grenzwert nach „Duggan-Test“ [296]) bzw. 0,6 mm/m (Grenzwert nach AKR-Richtlinie [304]), werden sie als gefügeschädigend angesehen.

Die Messung der Feinkornbeton- und Mörtelprismen der Größe 40 mm x 40 mm x 160 mm erfolgte mittels Schwindmeßgerät A (nach DIN 52450, Abschnitt 4.5.2. [305]) mit einer Meßgenauigkeit von 0,001 mm als Achsmessung über die gesamte Probenlänge (Abb. 23). Die Längenänderung der Balken 100 mm x 100 mm x 400 mm aus Straßenbeton wurde über 50 mm vom Rand entfernte und 30 mm tief einbetonierte Meßmarken als Oberflächenmessung mittels Setzdehnungsmesser SDM an einer Meßstrecke von 300 mm ermittelt (Abb. 23). Es kam jeweils eine mechanische Meßuhr mit einer Genauigkeit von 0,001 mm zur Anwendung. Die Längenänderungen in mm/m wurden dann, bezogen auf den Ausgangswert der Untersuchungen, nach Gl. 13 errechnet und als Mittelwert aus 3 Einzelmessungen (3 Probekörper) auf 0,01 mm/m genau angegeben.

$$\varepsilon = \frac{l_t - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{Gl. 13})$$

$\varepsilon$  - Dehnung in mm/m

$l_t$  - Länge der Meßstrecke zum Zeitpunkt  $t$  in mm

$l_0$  - Länge der Meßstrecke zum Zeitpunkt 0 (Ausgangswert) in mm

$\Delta l$  - Längendifferenz zwischen Zeitpunkt  $t$  und Zeitpunkt 0 in mm

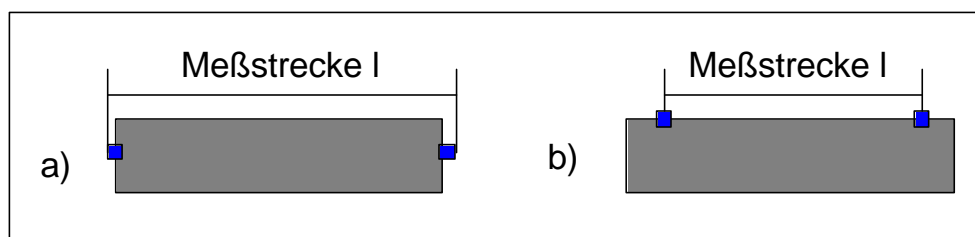


Abb. 23: Prinzipskizze der Dehnungsmessung als a) Achsmessung und b) Oberflächenmessung

Zum Erfassen eines eventuellen Aufschüsselns der Proben wurden auf der Unterseite einiger Balken Meßmarken für eine 2. Meßstrecke aufgeklebt. Da die Proben während der Laborbehandlung keinen Bedingungen ausgesetzt wurden, die Feuchtegefälle zwischen Ober- und Unterseite der Proben erzeugen, wurde auch keine Verkrümmung der Balken festgestellt, so daß die Bewertung der Längenänderungen über die einbetonierten Meßmarken an der Probenoberfläche erfolgte.

#### 4.5 Ermittlung der Masseänderungen / Wasseraufnahme

Gefügeveränderungen und Rißbildung verändern auch das Wasseraufnahme- bzw. -abgabevermögen von Beton und Mörtel. Außerdem wird die Dehnung anteilig durch die aufgenommene bzw. abgegebene Wassermenge hervorgerufen (Feuchtedehnung) und die Ultraschall-Geschwindigkeit bzw. das Übertragungsverhalten des Gefüges durch den Feuchtegehalt beeinflusst. Deshalb wurde parallel zu den anderen Untersuchungen die Masse der Probekörper durch Wägung mit einer Präzisionswaage von Sartorius auf 0,01 g (Prismen 40 mm x 40 mm x 160 mm) bzw. 1 g genau (Balken 100 mm x 100 mm x 400 mm) ermittelt und die Masseänderung bezogen auf den Ausgangswert der Untersuchungen nach Gl. 14 berechnet.

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 14})$$

$\Delta m$  - Masseänderung der Probe in %

$m_t$  - Masse der Probe zum Zeitpunkt t in g

$m_0$  - Masse der Probe zum Zeitpunkt 0 (Ausgangswert) in g

Unter Nutzungsbedingungen wird das Wasser vom Beton vor allem durch kapillares Saugen aufgenommen. Das kapillare Saugvermögen eines porösen Stoffes bei direktem Kontakt mit Wasser (auch entgegen der Schwerkraft) ist vor allem vom Porengefüge abhängig [306]. Eine Veränderung des Betongefüges äußert sich dadurch auch in seinem veränderten Wasseraufnahmevermögen. Die kapillare Steighöhe ist um so höher, je kleiner der Porenradius des Stoffes ist. Der Wasseraufnahmekoeffizient  $w$  in  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$  ist ein Materialkennwert, der die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme beschreibt und wird nach Gl. 15 (DIN 52617 [307]) berechnet.

$$w = \frac{m_w}{A \cdot \sqrt{t}} \quad (\text{Gl. 15})$$

$w$  - Wasseraufnahmekoeffizient  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$

$m_w$  - aufgenommene Wassermenge in kg zur Zeit t

$A$  - Saugfläche in  $\text{m}^2$

$t$  - Saugzeit in Stunden

Die Gleichung gilt nur zu Anfang des kapillaren Saugens. Danach verläuft die Wasseraufnahme deutlich langsamer.

Die Wasseraufnahme  $W$  kann aber auch nur auf die Saugfläche bezogen in  $\text{kg}/\text{m}^2$  angegeben werden.

#### 4.6 Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstandes mittels CDF-Test

Durch Phasenneubildungen in den Poren und weitere Gefügeveränderungen in Form von Rissen kann sich auch der Frost-Tausalz-Widerstand des Betons verändern. Ein Nachweis dafür erfolgte mittels CDF-Test (Prüfverfahren des Frost-Tau-Widerstandes von Beton - Prüfung mit Taumittel-Lösung; RILEM Recommendation [308, 309, 310, 311, 312]).

Bei diesem Verfahren werden die Betonproben entweder im Alter von 28 Tagen oder in einem höheren Alter im ausgleichsfeuchten Zustand (nach 21tägiger Lagerung bei 20 °C und 65 %

relativer Luftfeuchte) einem 7tägigen Saugen von 3 %iger NaCl-Lösung entgegen der Schwerkraft bei  $20\text{ °C} \pm 2\text{ K}$  ausgesetzt. Die Proben werden zuvor an den Seitenflächen abgedichtet, so daß die Lösung nur über die zu prüfende Fläche (beim Straßenbeton die Herstellungsoberfläche) eindringen kann. Danach werden die Proben innerhalb von 14 Tagen 28 Frost-Tau-Wechseln zwischen  $+20\text{ °C}$  und  $-20\text{ °C}$  ausgesetzt, d.h. ein Gefrier- und Auftauzyklus wird in 12 Stunden durchlaufen. Die Proben werden dabei innerhalb 4 Stunden bei einer Abkühlrate von 10 K/h auf  $-20\text{ °C}$  gebracht, nach einer Haltezeit von 3 Stunden werden die Proben wieder bei einer Aufheizrate von 10 K/h aufgetaut und bis zum Ende des Zyklus bei  $20\text{ °C}$  gehalten. Als Abnahmekriterium für die Frost-Tausalz-Beständigkeit wird die oberflächliche Abwitterung in  $\text{g/m}^2$  ermittelt, wobei als Grenzwert für einen Frost-Tausalz-beständigen Beton eine maximale Abwitterung von  $1500\text{ g/m}^2$  gilt.

Eine Beurteilung der verbleibenden Probensubstanz ist in der Vorschrift nicht enthalten. Deshalb wurde, wie im Abschnitt 4.2 beschrieben, der Gefügestand vor und nach der Befrostung durch Frequenzanalysen (Ultraschall-Messungen) bewertet.

#### 4.7 Mikroskopische Untersuchungen an Dünnschliffen

Mittels Polarisationsmikroskop des Typs Jenalab Zeiss erfolgten orientierende Untersuchungen an Dünnschliffen mit einer Dicke von 0,02 bis 0,03 mm und einer Fläche von 100 mm x 60 mm. Diese wurden aus mit fluoreszierendem Harz imprägnierten Proben hergestellt, so daß Poren und Risse eindeutig von Matrix und Zuschlägen zu unterscheiden waren.

An den Dünnschliffen der Straßenbetone wurden durch automatische Bildanalyse die Luftporenkennwerte Gesamtluftgehalt  $L_a$ , Mikroluftporengehalt  $L_{300}$  und Abstandsfaktor  $AF$  ermittelt, die zur Einschätzung der Frost-Tausalz-Beständigkeit herangezogen werden [303, 313, 314]. Die quantifizierende Auswertung erfolgte mittels Bildanalyzesystem der Firma SIS Münster, das mit einem Polarisationsmikroskop des Typs Jenavert Zeiss mit Scanning-Tisch und einer CCD-Kamera gekoppelt war. Die einzuhaltenden Grenzwerte für die Luftporenkennwerte von LP-Betonen nach „Merkblatt für die Herstellung und Verarbeitung von LP-Betonen“ der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen [315] sind in Tab. 8 zusammengestellt.

	Eignungsprüfung	Kontroll- und Bauwerksprüfung
Mikro-Luftporengehalt $L_{300}$ in Vol.-%	$\geq 1,8$	$\geq 1,5$
Abstandsfaktor $AF$ in mm	$\leq 0,20$	$\leq 0,24$

Tab. 8: Grenzwerte für Luftporenkennwerte nach „Merkblatt für die Herstellung und Verarbeitung von LP-Betonen“ [315]

Der Gesamtluftgehalt  $L_a$  sollte für Betone mit hohem Frost-Tausalz-Widerstand nicht wesentlich unter den geforderten größtkornabhängigen Luftgehalten im Frischbeton nach DIN 1045 Abschnitt 6.5.7.3. Tabelle 5 und Abschnitt 6.5.7.4. [316] liegen. Demnach sollten die untersuchten Straßenbetone mit einem Größtkorn von 22 mm im mittleren  $L_a$ -Gehalt in der Größenordnung von 4,0 - 4,5 % (darf um einen Volumenanteil von 0,5 % unterschritten werden) liegen.

Außerdem war es anhand der untersuchten Dünnschliffe möglich, ein detailliertes Bild von der Struktur des Betons und einen Überblick über Art und Ausmaß von Gefügeveränderungen und -schädigungen zu erhalten. Aussagen über Auftreten, Verlauf, Häufigkeit und Breite von Rissen, Ort und Orientierung von kristallinen Phasen sowie Füllung von Poren und Rissen mit

Phasenneubildungen können als Hinweis zur Aufklärung von Schadensmechanismen dienen. Es ist jedoch am Dünnschliff nicht direkt möglich, die Phasenneubildungen in ihrer Zusammensetzung zu identifizieren. Deshalb wurden parallel ergänzende Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt, die ihrerseits nicht geeignet ist, quantitative integrale Aussagen über die Betonprobe zu liefern, da nur Proben in der Größenordnung von  $1 \text{ cm}^3$  untersucht werden können. Durch Analogieschlüsse aus den Ergebnissen der beiden mikroskopischen Untersuchungsmethoden ist es möglich, Gefügeschäden festzustellen und zu bewerten und Phasenneubildungen zu identifizieren.

#### **4.8 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM und ESEM)**

Die festgestellte Veränderung der Festbetonkennwerte sowie die bei der mikroskopischen Betrachtung der Dünnschliffe gefundenen Ergebnisse erforderten weitere Untersuchungen des Gefüges und der Phasenstrukturen im Mikrobereich. Es kamen ein konventionelles analytisches Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs Hitachi S2700, das im Hochvakuum bei  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $6 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ ) arbeitet und eine Trocknung und Bedampfung der Probenoberflächen mit einer ca. 30 nm dicken Kohlenstoffschicht erfordert, und ein atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop (Environmental Scanning Elektron Microscop - ESEM) des Typs Philips XL30 ESEM-FEG, das unter Wasserdampfatmosphäre bei Drücken vom Hochvakuumbereich bis 1333 Pa (10 Torr) arbeitet und eine Betrachtung und Analyse der Proben ohne Trocknung und Bedampfung ermöglicht [317], zum Einsatz.

##### **REM**

Je nach der Zielstellung können bei der Rasterelektronenmikroskopie natürliche Oberflächen, Bruchflächen, Spaltinnenflächen, Schnitte oder Anschliffe untersucht werden. Untersuchungen an Bruchflächen sind zur Bewertung von Gefügeschädigungen gut geeignet, da der Bruch meist durch Schwachstellen erfolgt und dadurch die geschädigten Orte im Gefüge analysiert werden können. Nicht zu vermeidende Veränderungen bei der Probenvorbereitung (z.B. Erzeugen von Rissen bei der Herstellung von Bruchflächen und bei der Trocknung, Carbonatisierung der erzeugten Bruchflächen) mußten bei der Bewertung des Gefüges berücksichtigt werden. Bei der Untersuchung von mit Harz getränkten Anschliffen konnte dagegen davon ausgegangen werden, daß die im Mikroskop gefundenen harzgefüllten Risse schon vor der Probenpräparation vorhanden waren. Es werden im Anschliff nicht nur speziell die geschädigten Bereiche, sondern ein allgemeiner Gefügequerschnitt erfaßt, so daß dadurch ein realistischeres Bild vom Gesamtgefüge vermittelt wurde. Die Untersuchung der Proben erfolgte überwiegend an Bruchflächen, da die geschädigten Bereiche von besonderem Interesse waren.

Die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) mit einem Energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) Typ Voyager 2100 der Fa. Noran Instruments ermöglichte es, punktuell die stöchiometrische Zusammensetzung oder flächig die Elementverteilung zu ermitteln und die schon im Dünnschliff in Poren und Rissen gefundenen Phasen zu identifizieren.

##### **ESEM**

Im Unterschied zum konventionellen REM kann dieses Mikroskop sowohl unter atmosphärischem Druck als auch im Hochvakuum betrieben werden. Mit Hilfe eines Peltiertisches ist ein Abkühlen (bis  $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und ein Erwärmen (bis  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) der Proben möglich und über die Variation des Umgebungsdruckes kann eine definierte Luftfeuchte geschaffen werden. Da eine aufwendige Probenpräparation nicht notwendig ist, ist es im ESEM möglich, die wahren Oberflächen der Proben zu betrachten, weil die feinen Strukturen nicht mehr durch das Aufdampfen einer leitfähigen Kohlenstoffschicht von ca. 30 nm überdeckt werden und die Veränderung der Proben durch Trocknung (Schrumpfen, Rißbildung) vermieden wird. Es wird

ein Auflösungsvermögen von 2 nm ermöglicht. Gerade für die Fragestellung, ob es tatsächlich unterschiedliche Arten von Ettringit gibt und welche Morphologie dieser aufweist, ist dieses hohe Auflösungsvermögen von Bedeutung. Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Strukturen erfolgt mit einem Energiedispersiven Röntgenspektrometer Typ DX 4 der Firma EDAX.

Das Verfahren wurde vor allem zur Untersuchung der Fällungsprodukte bei der Ettringitsynthese, -zersetzung und -rekristallisation angewendet, um methodisch bedingte strukturelle Veränderungen und Verdeckungen durch die Probenpräparation (Trocknung, Bedampfung) zu vermeiden.

#### 4.9 Gewinnung der Porenlösung aus Zementstein

Zur Charakterisierung des Umgebungsmediums des Ettringits im Zementstein, Mörtel oder Beton und zur Bestimmung des pH-Wertes als Einflußfaktor auf die Ettringitmorphologie war eine Analyse der Lösungsphase notwendig, die deren Abtrennung vom Feststoff erforderte.

Der häufig für einen nicht carbonatisierten PZ-Beton angegebene pH-Wert von ca. 12,5 ergibt sich aus der Annahme, daß im Gefüge große Mengen Portlandit vorhanden sind und deshalb der pH-Wert der Porenlösung durch die Sättigung mit Calciumhydroxid bestimmt wird. Bei der z.T. angewendeten Methode der pH-Wert-Bestimmung von Beton oder Mörtel durch Aufmahlen der Probe und Herstellen einer wäßrigen Lösung [318] wird dieser Wert auch häufig gemessen, weil die entstandene Lösung trotz der mehrfachen Verdünnung aufgrund des hohen Portlanditgehaltes (und dessen geringerer Löslichkeit) im Betonmehl noch gegenüber Calciumhydroxid gesättigt ist. Da Portlandzemente jedoch immer Alkalien in unterschiedlichen Mengen enthalten, und Alkalihydroxide eine vielfach höhere Löslichkeit als Calciumhydroxid aufweisen, wird der pH-Wert der Porenlösung durch die bereits überwiegend gelöst vorliegenden Alkalien mitbestimmt. Es ergibt sich deshalb in der Porenlösung meist ein pH-Wert über 13,0. Die Verdünnung der Porenlösung bei der oben erwähnten Methode der pH-Wert-Bestimmung am Betonmehl führt dazu, daß die Konzentration der Alkalien in der Lösung und damit auch die OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration und der pH-Wert sinken, da zur Aufrechterhaltung der gleichen Konzentration wie in der Porenlösung nicht genügend Alkalien nachgelöst werden können. Deshalb führt diese Methode zu einer Verfälschung des tatsächlich in der Porenlösung vorhandenen pH-Wertes.

Der tatsächliche durch die Alkalien bestimmte pH-Wert kann nur durch Auspressen der Porenlösung direkt ermittelt werden und liegt viel höher, als häufig angenommen. Er wird entscheidend durch das Wasser-Zement-Verhältnis beeinflusst, da die Menge der Lösungsphase und damit die Konzentration der gelösten Alkalien vom w/z-Wert abhängen. Die Auspreßmethode ist jedoch für Betone nicht und für Mörtel nur bei hohen Wasser-Zement-Werten anwendbar, weil zum einen vor allem die groben Zuschläge beim Auspressen einen zu großen Widerstand darstellen und zum anderen der die Porenlösung enthaltende Zementsteinanteil in der Auspreßprobe durch die Zuschläge zu gering wird. Da davon ausgegangen werden kann, daß die Zuschläge im allgemeinen keinen wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung der Porenlösung haben, wird die Porenlösung reiner Zementsteinproben die gleiche Zusammensetzung haben, wie die eines entsprechenden Betons, wenn man die Beeinflussung des wirksamen w/z-Wertes durch Benetzen und Saugen der Zuschläge berücksichtigt. Deshalb kann die Entwicklung der Zusammensetzung der Lösungsphase bzw. der Porenlösung während des Hydratationsablaufes an reinen Zementsteinproben verfolgt und auf den Beton übertragen werden. Grenzen werden hierbei allerdings auch durch den w/z-Wert und das Probenalter (Hydratationsgrad) gesetzt. Bei geringen w/z-Werten (z.B. w/z = 0,35) und

schneller Festigkeitsentwicklung ist oft bereits nach 14 oder 28 Tagen Hydratationszeit keine Porenlösung mehr auspreßbar.

Ein Nachteil der Verwendung von Zementsteinproben besteht allerdings darin, daß Veränderungen in der Porenlösungszusammensetzung des Betons durch Einwirkung äußerer Einflüsse nicht gleichermaßen stattfinden, weil der reine Zementstein u.a. durch das Fehlen der Übergangszonen zum Zuschlag und das veränderte Verdichtungsverhalten auch bei gleichem w/z-Wert ein anderes Mikrogefüge als die Matrix des Betons aufweist. Dadurch finden gegenüber reinem Zementstein andere Stofftransport- und -austauschvorgänge im Betongefüge und mit der Umgebung statt. Außerdem sind die Feuchtigkeitsgehalte (Porenlösung) in älteren, gut hydratisierten Proben so gering, daß ein Auspressen nicht mehr möglich ist. Bei der teilweise praktizierten Methode, aus älteren Betonen Matrixstücken herauszubereiten, sie über Wasser zu lagern und danach auszupressen, kann zwar z.T. Flüssigphase gewonnen werden, sie ist aber mit der tatsächlichen Porenlösung nicht mehr vergleichbar. Die durch die Wasseraufnahme bei dieser Probenvorbereitung entstehenden Verdünnungseffekte verfälschen, wie bei der pH-Wert-Bestimmung am Betonmehl, die tatsächlich im Beton vorherrschenden Verhältnisse.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden 3 Methoden zur Gewinnung der Lösungsphase angewendet: das Absaugen der Flüssigphase im frühen Hydratationsstadium bis zu einer Stunde Hydratationsdauer, das Auspressen der Porenlösung ab 1 Tag Hydratationsdauer und die Nutzung des Überschußwassers bei hohen w/z-Werten. Das Herstellen und Erhärten der Proben erfolgte in kleinen, dicht schließenden Kunststoffbehältern mit einem Fassungsvermögen von 30 ml oder 200 ml.

#### **Absaugen der Lösungsphase**

Die Proben wurden bis zur Phasentrennung bei  $20\text{ °C} \pm 1\text{ K}$  temperiert. Das Absaugen erfolgte durch Unterdruck über ein Glas-Filtrationsgerät mit einem Cellulose-Nitrat-Filter der Porengröße  $0,8\text{ }\mu\text{m}$  über einen Zeitraum von 2 Minuten. Es kam eine Vakuumpumpe mit 2 Abscheidern SR 820 (Förderleistung max. 20 l/min, Endvakuum 8 mbar) zum Einsatz. Die Lösungsphase wurde in kleinen, dicht verschließbaren Kunststoffröhrchen aufgefangen und danach sofort für die chemische Analyse aufbereitet.

#### **Auspressen der Porenlösung**

Die mit einer Wachsschicht zusätzlich abgedichteten Probebehälter wurden bis zum Auspressen in einem Feuchtkasten bei  $20\text{ °C} \pm 2\text{ K}$  und ca. 100 % relativer Luftfeuchte gelagert, um einen Flüssigkeitsverlust sicher zu vermeiden. Die Phasentrennung des bereits erhärteten Zementsteins erfolgte mittels Hochdruckpreßtechnik [266]. Nach dem Entschalen wurden die Zementsteinproben sofort in die zylindrische Öffnung des Preßwerkzeuges eingebracht. Unter einer Druckfestigkeitsprüfmaschine EDB u-400 (Maximallast 4000 kN) wurde dann der Preßstempel bei einer stetigen Laststeigerung von 3 MPa/s bis zu einer Maximalspannung von 320 MPa belastet, die dann 2 Minuten konstant gehalten wurde. Das entspricht bei einer Belastungsfläche von  $12,5\text{ cm}^2$  einer Last von 400 kN. Nach einer Entlastung wurde die Probe nochmals kurzzeitig mit 320 MPa belastet. Die über ein Röhrchen am Boden des Preßgesenks ablaufende Porenflüssigkeit wurde wiederum in kleinen, dicht verschließbaren Kunststoffröhrchen aufgefangen und danach sofort für die chemische Analyse aufbereitet.

#### **Überschußwasser bei hohen w/z-Werten**

Da das Auspressen der Porenlösung einen hohen gerätetechnischen und zeitlichen Aufwand erfordert, wurde von FELDRAPPE [271] eine Methode vorgeschlagen, bei der durch Analyse des Überschußwassers der Zementsteinprobe bei einem w/z-Wert von 1,0 auf die Zusammensetzung der Porenlösung und die absolute Menge gelöster Bestandteile geschlossen



werden kann (Lösungsverfahren - [272]), wobei die Ionen-Konzentrationen in überstehender und ausgepreßter Lösung etwa gleich sein sollten. Die Probenbehälter (200 ml Fassungsvermögen) wurden dafür ebenfalls bis zum Analysezeitpunkt in einem Feuchtkasten bei  $20\text{ °C} \pm 2\text{ K}$  und ca. 100 % relativer Luftfeuchte gelagert. Dann wurde das Überschußwasser für die chemische Analyse abgetrennt. Um den tatsächlichen Zusammenhang zwischen Ionen-Konzentration des Überschußwassers und der Porenlösung darstellen zu können, wurde aus den Bruchstücken der mit  $w/z = 1$  verarbeiteten Zementsteinprobe ebenfalls die Porenlösung nach dem Auspreßverfahren gewonnen und analysiert.

#### 4.10 pH-Wert-Messungen

Die Messung des pH-Wertes in solchen hochalkalischen Lösungen wie der Porenlösung ist sehr problematisch. Normale Glaselektroden sind nicht alkalibeständig, so daß eine alkalibeständige Spezialelektrode, die für Messungen bis  $\text{pH} = 14$  angeboten wird, zur Anwendung kam. Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit einem pH-Meter der Firma WTW Typ PMX in Kombination mit einer Ross pH-Elektrode Modell-Nr. 8103 aus alkalibeständigem Glas. Vor jeder Messung wurde das Gerät mit Elektrode durch die Pufferlösungen mit  $\text{pH} 12,627$ ,  $\text{pH} 9,226$  und  $\text{pH} 6,878$  kalibriert. Da die zu messenden pH-Werte nicht im kalibrierten pH-Bereich liegen, weil keine Pufferlösungen für diesen pH-Bereich zur Verfügung standen, können die gemessenen Werte nur unter der Annahme, daß der Verlauf des pH-Wertes in diesem Bereich linear ist, betrachtet werden und sind mit einem größeren Fehler behaftet. Trotz der beschriebenen Probleme wurde der pH-Wert zur Ermittlung orientierender Aussagen sowohl in der Porenlösung (Abschnitt 8) als auch in den Reaktionslösungen bei der Ettringitsynthese (Abschnitt 9) gemessen.

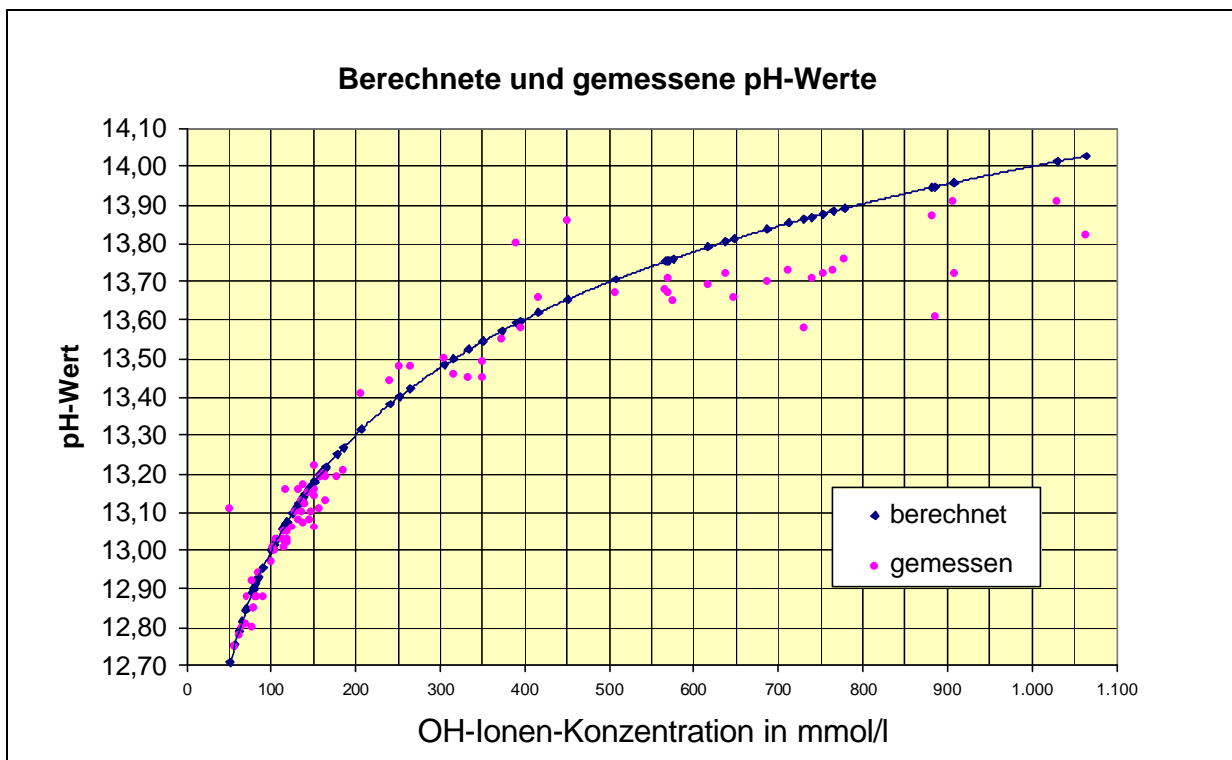


Abb. 24: Vergleich zwischen den in der Porenlösung gemessenen und den aus der  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentration berechneten pH-Werten

Die Messung des pH-Wertes erfolgte parallel zur Bestimmung der OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration, da bei solchen hochkonzentrierten Lösungen mit Gesamtkonzentrationen über 0,1 n die Ionen-Konzentration nicht gleich der Ionen-Aktivität ist. Ein Vergleich zwischen den aus der OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration berechneten pH-Werten (wobei die Konzentration wieder gleich der Aktivität gesetzt wurde, wie für Abb. 20) und den in der unverdünnten Lösung gemessenen pH-Werten ist in Abb. 24 dargestellt. Bis zu pH-Werten von 13,2 ist eine recht gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten festzustellen, während in den höheren pH-Bereichen der gemessene pH-Wert erwartungsgemäß tendenziell unter den berechneten Werten liegt.

#### **4.11 Chemische Analyse zur Ermittlung der Ionen-Konzentration**

Bei der Ermittlung der Porenlösungszusammensetzung war der Alkaligehalt (Na und K) von besonderer Bedeutung. Außerdem wurden die Anteile an Ca und S ermittelt, die gegenüber den Alkalien in viel geringeren Mengen in der Porenlösung vorliegen und deshalb bei der Analyse mit einem größeren Fehler behaftet sind. Die Bestimmung dieser Atomgehalte in g/l erfolgte mittels Emissionspektroskopie (ICP-Inductively Coupled Plasma) und wurde in die Ionengehalte in mol/l umgerechnet.

Die OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration wurde nach dem Verdünnen der Porenlösung mit frischem, 2fach entionisiertem Wasser über Titration mit 0,01n Salzsäure bis zu den pH-Werten 8,2 und 4,3 ermittelt. Die Messung der pH-Werte erfolgte dabei wieder mit einem pH-Meter der Firma WTW Typ PMX in Kombination mit einer Ross Spezial-pH-Elektrode Modell-Nr. 8103 aus alkalibeständigem Glas.

Für die Analyse des in den Reaktionslösungen verbleibenden Ionengehaltes bei der Ettringitsynthese aus der Lösung (Abschnitt 9) wurden die Verfahren in gleicher Weise angewendet.

#### **4.12 Phasenanalytische Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie**

Für die Bestimmung der Art der kristallinen Phasen, die bei den Untersuchungen hinsichtlich der Ettringitstabilität (Ettringitsynthese aus der Lösung - Abschnitt 9) entstanden, wurden die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Messungen qualitativ und halbquantitativ ausgewertet. Durch die Bestimmung der Halbwertsbreite wurde zusätzlich nach Hinweisen zu Unterschieden in der Kristallinität des Ettringits bei veränderten Synthesebedingungen gesucht.

Alle Abweichungen vom ungestörten, dreidimensionalen periodischen Gitterbau kristalliner Phasen sind mit Verzerrungen des Gitters verbunden. Dadurch verändern sich Orientierung und Abstand der reflektierenden Netzebenen, was zu einer Verschiebung bzw. Verbreiterung der Reflexe führt und die Kohärenz der an verschiedenen Punkten des Kristalls gestreuten Wellen wird beeinträchtigt, wodurch die Intensität der abgelenkten Strahlung beeinflusst wird (Extinktionseffekte) [319]. Schlanke Peaks repräsentieren eine hohe Kristallinität, eine Peakverbreiterung läßt auf zunehmende Gitterstörungen schließen. Außerdem wird die Peakbreite durch die Teilchengröße beeinflusst [320]. Die Halbwertsbreite FWHM (full-width-at-half-maximum) als Winkeldifferenz in  $\Delta 2\text{-}\theta$  wird durch Messung der Reflexbreite in halber Reflexhöhe ermittelt [321] (Abb. 25). Die Peakhöhen in Cps (Counts per second) wurden für halbquantitative Aussagen verwendet.

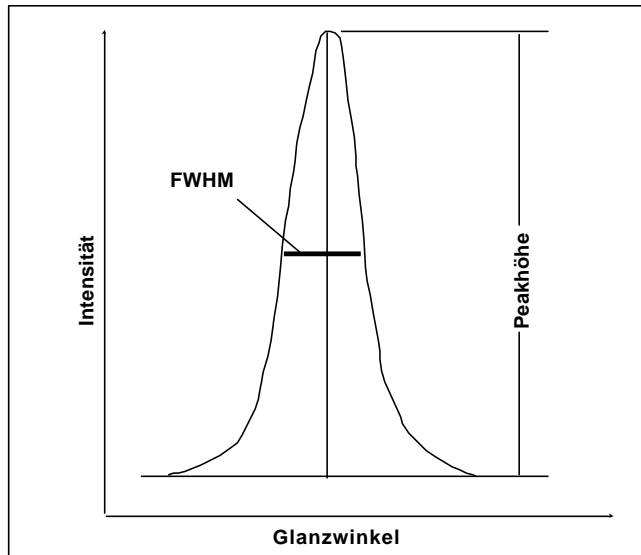


Abb. 25: Schema zur Ermittlung der Halbwertsbreite FWHM

Es kam ein Gerät D 5000 der Firma Siemens zur Anwendung, die Messung erfolgte mit Cu-K $_{\alpha}$  - Strahlung mit  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ .

## 5 Untersuchungen an gefügedichten Zementbetonen

Um den Einfluß der Randbedingungen zu klären, die eine Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen fördern, wurden unter Berücksichtigung der in der Literatur genannten Einflußfaktoren (z.B. Sulfatgehalt, Temperaturbelastung) im Rahmen unterschiedlicher Versuchsprogramme Untersuchungen an Betonen verschiedener Zusammensetzung vorgenommen. Die Betone wurden im Labor verschiedenen Wechsellagerungsprogrammen zur Simulation von Umwelteinflüssen ausgesetzt, um die unter normalen Umgebungsbedingungen ablaufenden Schadensmechanismen zu forcieren. Die ersten Untersuchungen wurden an gefügedichten Zementbetonen durchgeführt.

Das Ziel war, den Einfluß

- des Wasser-Zement-Wertes,
- des Sulfatgehaltes des Zementes und
- der Höhe der Temperaturbelastungen während der Nutzung

auf die Ettringitbildung im erhärteten Beton zu untersuchen.

### 5.1 Zusammensetzung der Betone und Variation der Randbedingungen

Die Variation des Wasser-Zement-Wertes führte zu drei verschiedenen Mischungszusammensetzungen. Durch das Vermeiden des Einsatzes von Zusatzmitteln und Zusatzstoffen ergab sich bei niedrigem Wasser-Zement-Wert ein hoher Zementgehalt und bei hohem Wasser-Zement-Wert ein geringerer Zementgehalt, denn die Konsistenz der Betone wurde einheitlich auf KS (Verdichtungsmaß  $v = 1,33$ ) eingestellt.

Wasser/Zement-Verhältnis	Zuschlag/Zement-Verhältnis	Zement in kg/m <sup>3</sup>	Wasser in kg/m <sup>3</sup>	Zuschlag in kg/m <sup>3</sup>
0,35	2,70	577	202	1558
0,50	4,28	400	200	1712
0,65	6,03	300	195	1809

Tab. 9: Betonzusammensetzung Feinkornbeton (ohne LP-Mittel)

Als Zuschlag kam ein als inert angesehener Quarzkiessand (Größtkorn 8 mm) mit einer Kornrohichte von 2,62 g/cm<sup>3</sup> zum Einsatz, der aus 4 Fraktionen so zusammengesetzt wurde, daß er im Sieblinienbereich 3 zwischen den Sieblinien A8 und B8 lag (Tab. 10).

Korngruppe in mm	Anteil in %
0,0-0,5	22
0,5-2,0	28
2,0-4,0	20
4,0-8,0	30

Tab. 10: Zusammensetzung des Zuschlaggemisches

Der Sulfatgehalt des Ausgangszementes CEM I 42,5 R betrug 3,5 %. Durch Zugabe eines Sulfatträgers (gemahlener Gipsstein) wurde der Sulfatgehalt auf 4,0 % (obere zulässige Grenze für CEM I 42,5 R nach DIN 1164, Teil 1 [322]) und 4,8 % (als Extremwert zum Erkennen von Tendenzen) erhöht bzw. durch Zusatz von gemahlenem Klinker auf 2,3 % verringert. Der

niedrigste Sulfatgehalt wurde so eingestellt, daß die von HEINZ und LUDWIG angegebenen Grenzwerte für das Auftreten einer schädigenden Ettringitbildung im erhärteten Beton nach einer Wärmebehandlung unterschritten wurden, d.h. ein molares Verhältnis  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,57 < 0,66$  [91] und ein Verhältnis  $(\text{SO}_3)^2/\text{Al}_2\text{O}_{3, \text{aktiv}} = 1,85 < 2$  [10] erreicht wurden. Die Zusammensetzung des verwendeten Zementes, des Klinkers und des Sulfatträgers (chemische Analyse) ist Tab. 11 zu entnehmen. Die nach BOGUE [323] berechneten Werte der Phasenzusammensetzung des Zementes dienten als Orientierungswerte gegenüber dem Klinker. Für die Mischzemente ergaben sich die in Tab. 12 dargestellten charakteristischen Werte.

	Klinker	Ausgangszement	Gipsstein
Trockenverlust 100 °C in %	0,1	0,2	n.b.
Glühverlust 1000 °C in %	0,7	1,2	n.b.
Bestandteil in %			
SiO <sub>2</sub>	21,6	20,5	n.b.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	5,4	0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6	3,2	0,14
CaO	64,7	62,6	37,7
MgO	2,2	2,3	0,7
K <sub>2</sub> O	1,20	1,46	1,65
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,15	0,16
Na <sub>2</sub> O-Äquiv.	0,92	<b>1,11</b>	1,25
SO <sub>3</sub>	1,1	<b>3,5</b>	45,6
CaO <sub>frei</sub>	0,7	0,7	n.b.
C <sub>3</sub> S	54,5	45,3	-
C <sub>2</sub> S	20,9	24,6	-
C <sub>3</sub> A	7,2	<b>8,9</b>	-
C <sub>4</sub> AF	11,0	9,7	-
SO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	<b>0,82</b>	-
(SO <sub>3</sub> ) <sup>2</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3, aktiv</sub>	0,45	<b>3,65</b>	-

Tab. 11: Chemische Analyse des Zementes CEM I 32,5, des Klinkers und des Sulfatträgers

	Zement mit verringertem Sulfatgehalt	Ausgangszement	Zement mit Grenzwert- Sulfatgehalt	Zement mit erhöhtem Sulfatgehalt
Na <sub>2</sub> O-Äquiv. in %	1,04	1,11	1,14	1,15
SO <sub>3</sub> in %	2,3	3,5	4,0	4,8
SO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57	0,82	1,10	1,19
(SO <sub>3</sub> ) <sup>2</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3, aktiv</sub>	1,85	3,65	6,95	7,54

Tab. 12: Charakteristische Kennwerte der verwendeten Zemente

## 5.2 Wechsellagerungsprogramm

Um den Einfluß der Randbedingungen w/z-Wert und Sulfatgehalt auf die Dauerhaftigkeit des Betons einschätzen zu können, mußten unter Laborbedingungen innerhalb relativ kurzer Zeit die im Beton unter Nutzungsbedingungen ablaufenden Schadensmechanismen, die meist

Langzeitprozesse darstellen, provoziert werden. Zur Simulation der Umweltbedingungen, denen der Beton während der Nutzung ausgesetzt sein kann, wurde ein Wechsellagerungsprogramm entwickelt, das reale Umwelteinflüsse beinhaltet. Die Einwirkung von Feuchte und erhöhten Temperaturen werden, wie in den Abschnitten 2.5.2.1 und 2.5.3 ausgeführt, als schadensauslösende oder -fördernde Randbedingungen bei der Ettringitbildung im erhärteten Beton angesehen. Deshalb wurden die Proben nach 28 Tagen Hydratation einem Programm zyklischer Wechsel zwischen trockenen und feuchten Lagerungsbedingungen ausgesetzt. Durch Variation der Temperatur während der Trocknungsphasen wurden zusätzlich verschiedene Belastungsstufen simuliert (Tab. 13).

Belastungsstufe	Zeitraum	Temperatur	rel. Feuchte
<b>I. Belastungsstufe</b> (1 Zyklus)	3 Wochen	20 °C	65 %
	17 Wochen	20 °C	Wasserlagerung
<b>II. Belastungsstufe</b> (1 Zyklus)	3 Wochen	40 °C	→ 0 %
	17 Wochen	20 °C	Wasserlagerung
<b>III. Belastungsstufe</b> (1 Zyklus)	3 Wochen	60 °C	→ 0 %
	17 Wochen	20 °C	Wasserlagerung
<b>IV. Belastungsstufe</b> (1 Zyklus)	3 Wochen	105 °C	→ 0 %
	17 Wochen	20 °C	Wasserlagerung



Trocknung



Wasserlagerung

Tab. 13: Wechsellagerungsprogramm für Feinkornbetonprismen

Mit der **I. Belastungsstufe** wurden die Vergleichsproben behandelt, die bei gleichbleibender Temperatur von 20 °C im Wechsel unter Wasser und im Klimaraum bei  $65 \pm 5$  % relativer Luftfeuchte (Trocknungsphase) gelagert wurden.

Die **II. und III. Belastungsstufe** beinhalteten gegenüber der I. Belastungsstufe höhere Temperaturen (40 °C und 60 °C) in den Trocknungsphasen. Die Abfolge der Wechsellagerungen sollte extreme, aber reale Witterungseinflüsse simulieren:

- Kombination hohe Temperatur bei niedriger Feuchte (Trockenschrank)  
→ **Sonneneinstrahlung**
- Kombination niedrige Temperatur bei hoher Feuchte (Wasserlagerung)  
→ **Regen, Tau**
- sofortiges schnelles Befeuchten nach Temperaturbelastung  
→ **Gewitterregen**

Die **IV. Belastungsstufe** mit einer Trocknungstemperatur von 105 °C wurde zur Verdeutlichung von Tendenzen als extreme, unter natürlichen Witterungseinflüssen nicht auftretende Belastung eingeführt.

Die Proben wurden jeweils 3 Zyklen dieser Wechsellagerung ausgesetzt.

Dieses zeitraffende Wechsellagerungsprogramm soll zur Abschätzung der Betondauerhaftigkeit beitragen. Es muß jedoch der Kompromiß eingegangen werden, daß mindestens eine der unter Nutzungsbedingungen auftretenden Einflußgrößen verschärft wird, um die unter natürlichen Bedingungen im Beton oft sehr langsam ablaufenden Prozesse zu beschleunigen. Entscheidend dabei ist, daß die wesentlichen Einflußfaktoren richtig erkannt werden und der

Schadensmechanismus nicht verändert wird, wie das der Behandlung beim „Duggan-Test“ [296] unterstellt wird (siehe [61, 199, 297]). Im Gegensatz dazu wurde in dem hier angewendeten Wechsellagerungsprogramm die *Temperatur* nur bei der IV. Belastungsstufe zur Beschleunigung der Prozesse *überhöht*. Bis zur III. Belastungsstufe wurde die Trocknungsintensität nur durch eine relativ *lange Trocknungsphase* verstärkt, wobei die maximale Temperatur während der Trocknungsphasen entsprechend den im Oberflächenbereich von Betonen bei Sonneneinstrahlung gemessenen Maximaltemperaturen mit 60 °C gewählt wurde.

In der Literatur [306, 324, 325, 326, 327] werden Temperaturen von 60 °C, bei dunklen Oberflächen bis 80 °C, als realistische Oberflächentemperaturen von exponierten Betonfahrbahnabschnitten, Parkdecks, Brückenbauteilen, Außenwandelementen u.s.w. bei intensiver Sonneneinstrahlung angegeben. Die täglichen Temperaturschwankungen können dabei mehr als 40 - 50 K betragen [324, 325]. Diese Angaben wurden durch eigene Temperaturmessungen in freigelagerten Betonelementen (auf dem Gelände der Bauhaus-Universität Weimar), die intensiver Sonneneinstrahlung ausgesetzt waren, bestätigt. Der Temperaturverlauf wurde durch Flachmeß-Widerstandsthermometer (Pt 100) erfaßt, die in verschiedenen Abständen von der Oberfläche einbetoniert wurden. Oberflächentemperaturen wurden nicht zusätzlich erfaßt. In einem Abstand von 5 mm von der Oberfläche wurde in einem Sommermonat eine Maximaltemperatur von 57 °C bei maximalen Temperaturschwankungen zwischen Tag und Nacht von 40 K gemessen (Abb. 26). In tieferliegenden Bereichen sind sowohl die Temperaturschwankungen als auch die Maximaltemperaturen geringer.

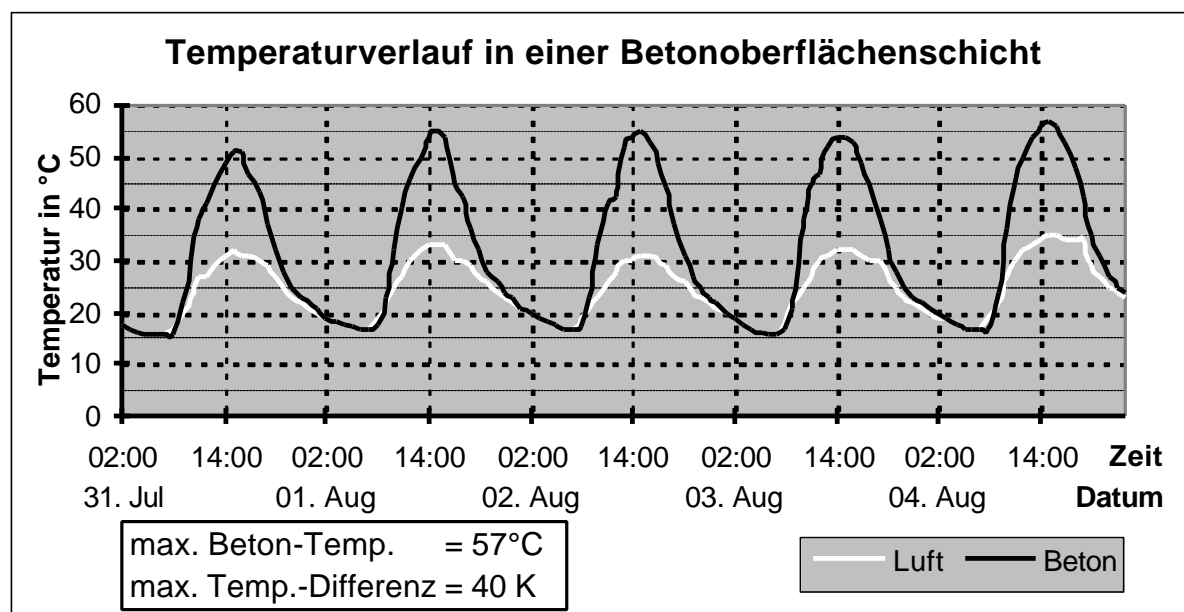


Abb. 26: Temperaturverlauf im oberflächennahen Bereich (5 mm Tiefe) eines Betonelements im Sommer

Damit ist gezeigt, daß die in den Laborversuchen angewendeten Temperaturbelastungen bis 60 °C in den oberflächennahen Betonschichten (bis ca. 20 mm Tiefe z.B. in Fahrbahndecken) bei intensiver Sonneneinstrahlung unter Nutzungsbedingungen durchaus auftreten können und damit eine realistische Belastung darstellen.

Durch die Kombination der 4 verschiedenen Sulfatgehalte, 3 verschiedenen w/z-Werte und 4 verschiedenen Belastungsstufen ergaben sich 39 Versuchspunkte entsprechend dem Versuchsprogramm in Abb. 27.

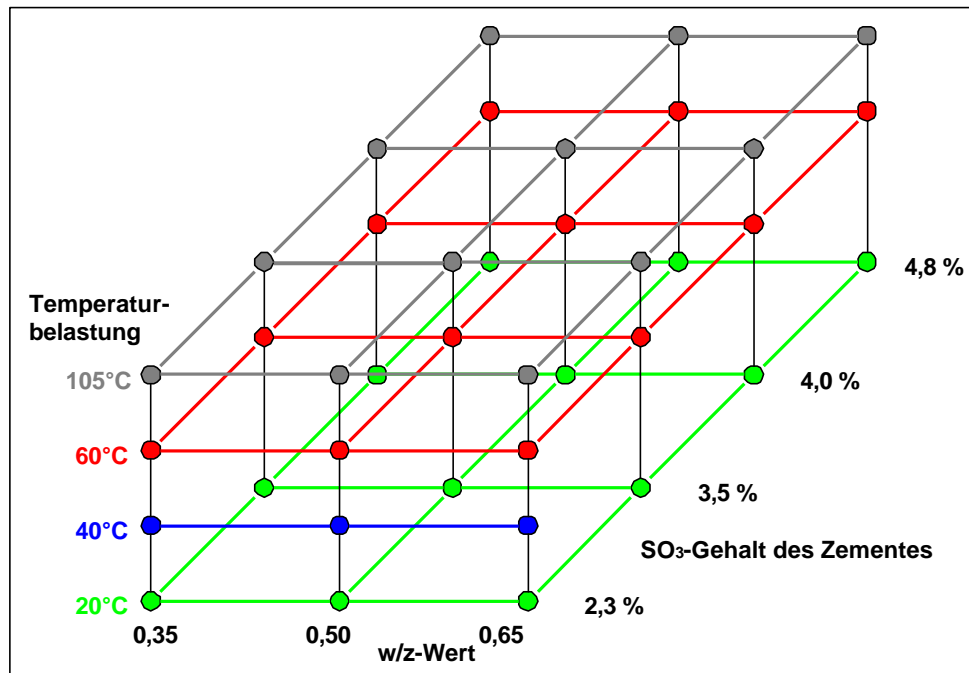


Abb. 27: Versuchsprogramm mit Feinkornbetonprismen; Einflußfaktoren:

- $\text{SO}_3$ -Gehalt
- w/z-Wert
- Höhe der Temperaturbelastung während der Wechsellagerung

### 5.3 Veränderung der Festbetonkenngrößen und Gefügeveränderungen

Die infolge Wechsellagerung eintretenden Gefügeveränderungen wurden während und nach der Wechsellagerung durch die Ermittlung geeigneter Kennwerte erfaßt. Neben üblichen Festbetonkenngrößen (Dichte, Druck- und Biegezugfestigkeit) wurden Masseänderung, Dehnung, Ultraschall-Geschwindigkeits- und E-Modul-Änderung ermittelt sowie mikroskopische und phasenanalytische Untersuchungen durchgeführt. Die Messungen des Ausgangswertes erfolgten an den Proben im Alter von 28 Tagen zu Beginn der Wechsellagerung. Weitere Werte wurden während der Wechsellagerung nach jeder Trocknungsphase und während der Wasserlagerung aufgenommen. Zur Bewertung der Gefügeveränderungen wurden insbesondere die Meßwerte, die an Proben im wassergesättigten Zustand am Ende des 3. Zyklus der Wechsellagerung ermittelt wurden, herangezogen.

#### 5.3.1 Dehnung

Die Dehnung der Probekörper während der Wechsellagerungen ist unter anderem auf Gefügeveränderungen und eventuelle Schädigungen zurückzuführen. Dehnungen von mehr als 0,5 mm/m (z.B. „Duggan-Test“ [296]) werden im allgemeinen als Hinweis auf mögliche Schäden angesehen. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die in der Gesamtdehnung meist enthaltene feuchtigkeitsbedingte Längenänderung kapillarporöser Stoffe auf physikalischen Vorgängen beruht, weitestgehend reversibel ist [328, 329, 330] und unabhängig von Gefügeschädigungen auftritt. Nur die über die feuchtigkeitsbedingten Längenänderungen hinausgehenden Dehnungen sind auf Gefügeveränderungen zurückzuführen. Einen Überblick über die Wirkung der 3 untersuchten Einflußgrößen (w/z-Wert, Belastungstemperatur während der Wechsellagerung und Sulfatgehalt des Zementes) auf die Dehnung der Feinkornbetonprismen gibt Abb. 28. Darin sind die Gesamtdehnungen dargestellt, die die



Proben nach 3 Zyklen der beschriebenen Wechsellagerung bei verschiedenen Belastungsstufen im wassergesättigten Zustand aufwiesen.

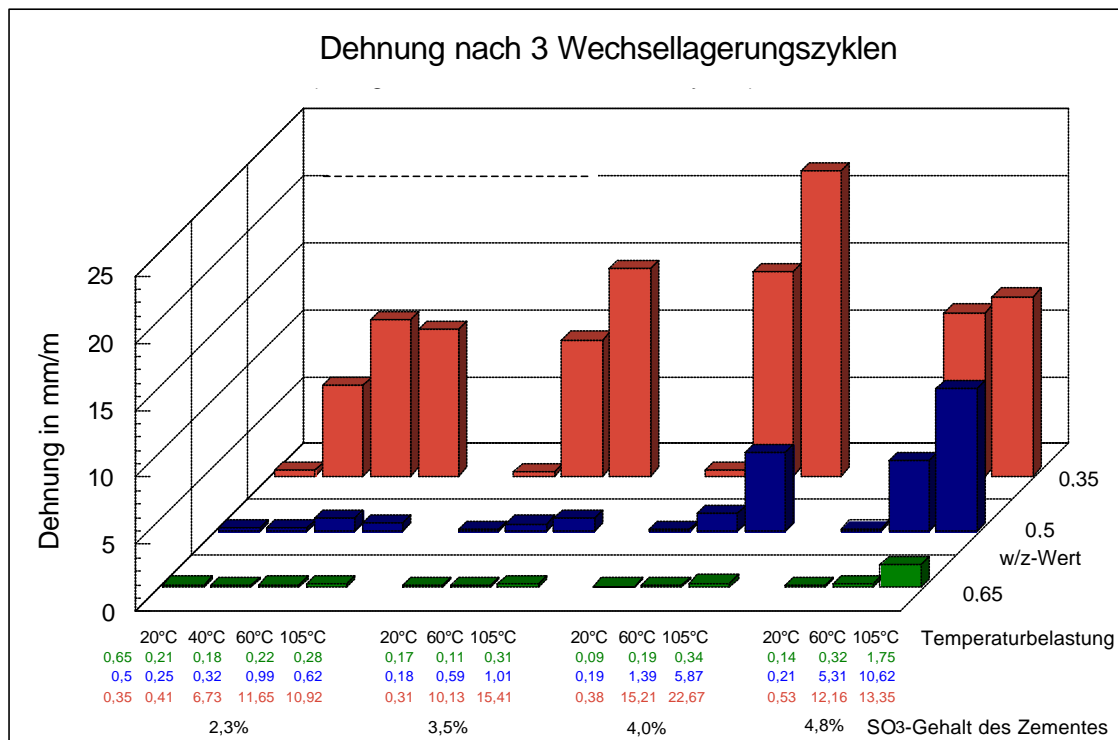


Abb. 28: Durch Wechsellagerung verursachte Längenänderungen von Feinkornbetonprismen (Gesamtdehnung nach 3 Zyklen im wassergesättigten Zustand)

- Einfluß der Temperaturbelastung während der Wechsellagerung

Die Höhe der Temperaturbelastung während der Wechsellagerung hatte durch Gefügeveränderungen einen eindeutigen Einfluß auf die Dehnung. Bei der niedrigsten Belastungsstufe (I. Belastungsstufe) der durchgeführten Wechsellagerungen ist davon auszugehen, daß die Längenänderungen während der 3 Wechsellagerungszyklen vor allem auf veränderte Feuchtigkeitsgehalte zurückzuführen sind. Demzufolge wurden auch weitestgehend reversible Längenänderungen erfaßt (Abb. 29a, e, Abb. 30a, d). Die größten Längendifferenzen zwischen trockenem und feuchtem Zustand der Proben wurden bei dem niedrigsten w/z-Wert von 0,35 erreicht. Das ist zum einen auf den größeren Matrixanteil dieser Proben, zum anderen auf das Porengefüge (höherer Gelporenanteil bei niedrigen w/z-Werten - siehe Abschnitt 5.3.2) zurückzuführen. Das Wasser in den kleinen Poren verursacht aufgrund der dort wirkenden Kräfte (Änderung der Oberflächenenergie, Spaltdruck, Kapillarkwirkung [331]) größere Volumenveränderungen als Wasser in den größeren Poren.

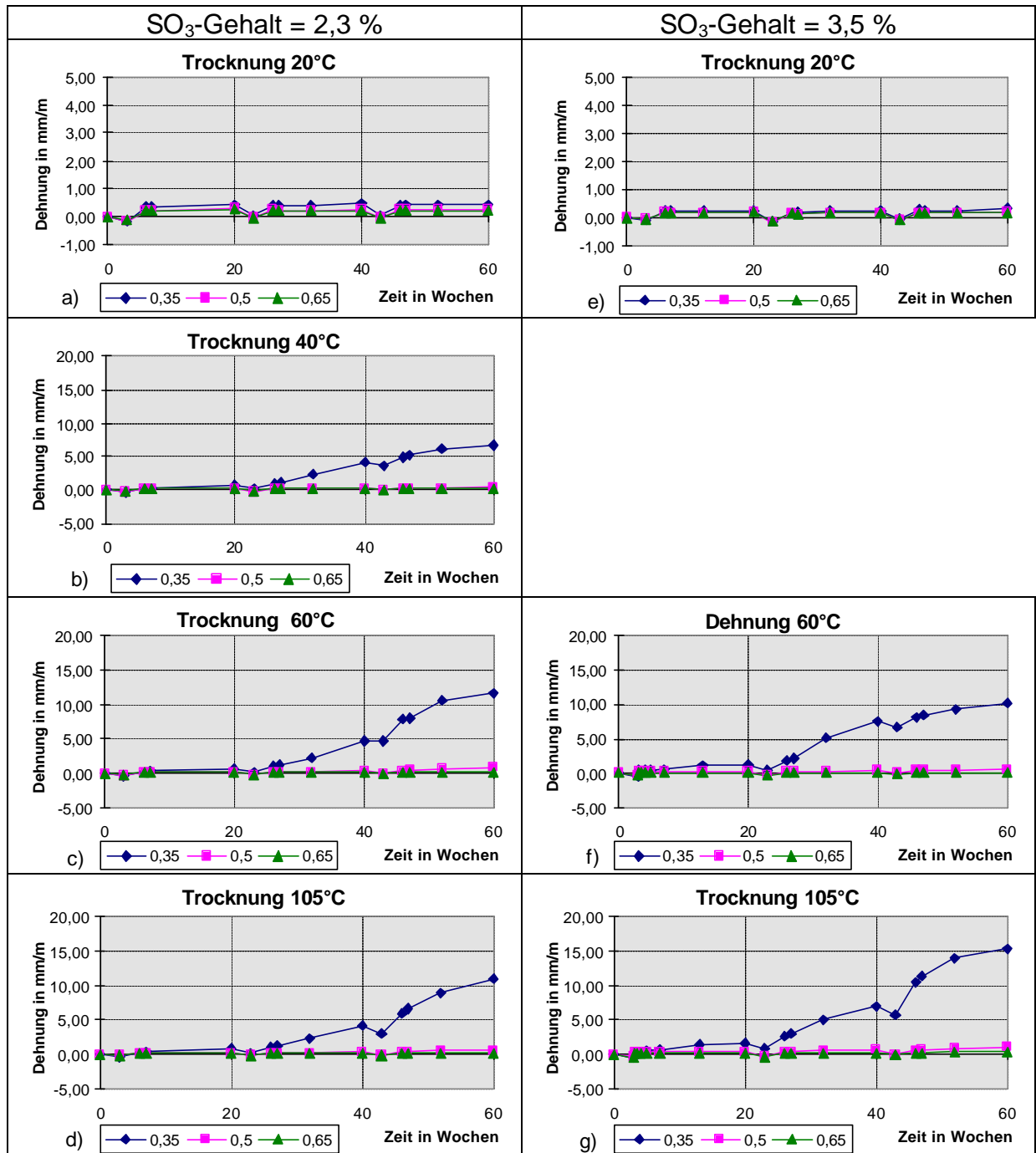


Abb. 29: Zeitlicher Verlauf der Dehnung während der Wechsellagerung bei unterschiedlichen Belastungsstufen (Trocknungstemperaturen)

SO<sub>3</sub> = 2,3 %: a) I. Belastungsstufe  
 b) II. Belastungsstufe  
 c) III. Belastungsstufe  
 d) IV. Belastungsstufe

SO<sub>3</sub> = 3,5 %: e) I. Belastungsstufe  
 f) III. Belastungsstufe  
 g) IV. Belastungsstufe

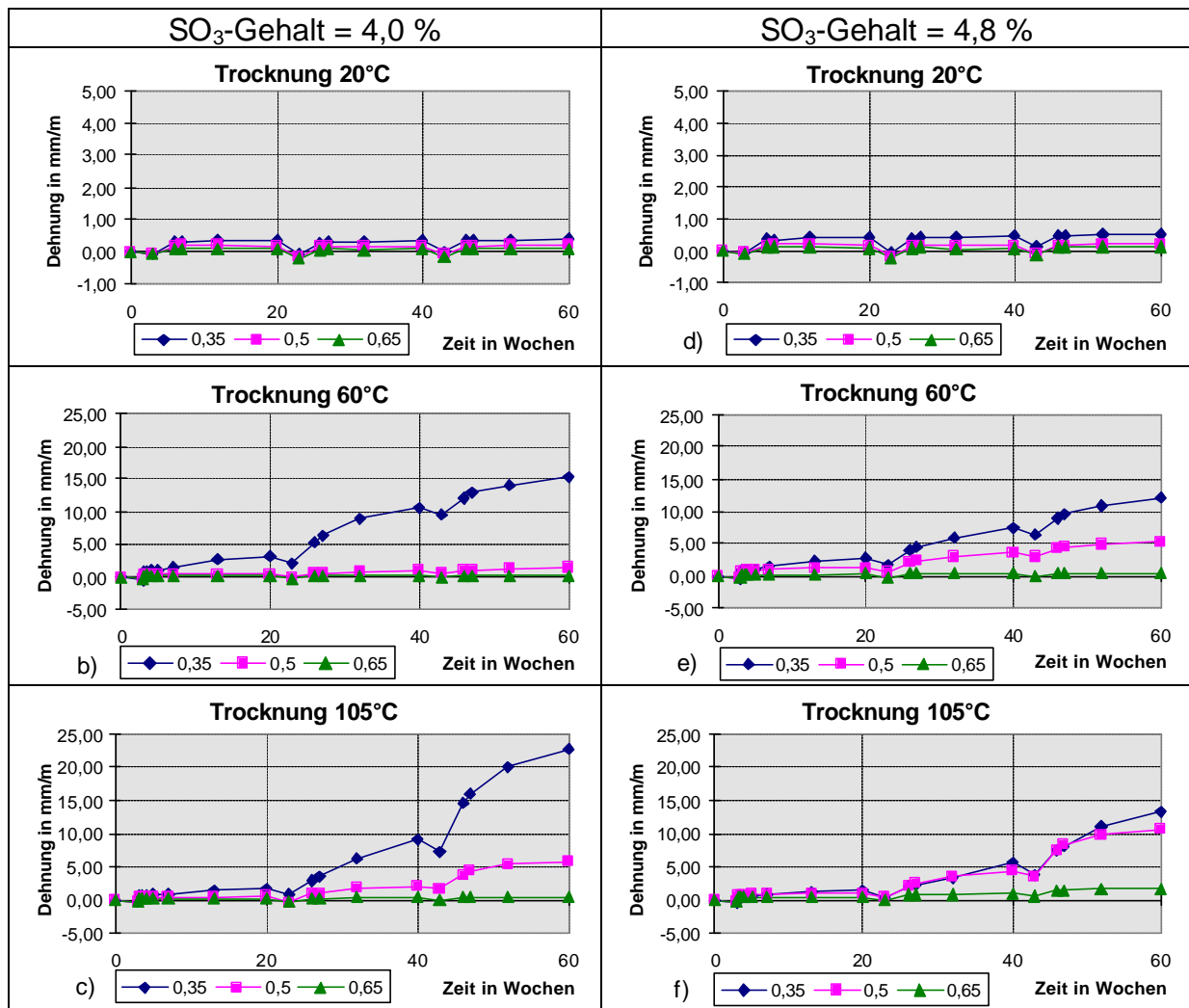


Abb. 30: Zeitlicher Verlauf der Dehnung während der Wechsellagerung bei unterschiedlichen Belastungsstufen (Trocknungstemperaturen)

$\text{SO}_3 = 4,0 \%$ : a) I. Belastungsstufe       $\text{SO}_3 = 4,8 \%$ : d) I. Belastungsstufe  
 b) III. Belastungsstufe      e) III. Belastungsstufe  
 c) IV. Belastungsstufe      f) IV. Belastungsstufe

Mit steigender Temperaturbelastung in der Wechsellagerung (40 °C, 60 °C oder 105 °C) waren dann in Abhängigkeit vom Wasser-Zement-Verhältnis ansteigende Dehnungsverläufe zu verzeichnen (Abb. 31, Abb. 32), so daß die durch die Wechsellagerung verursachte Gesamtdehnung mit der Belastungstemperatur zunahm. Diese Temperaturabhängigkeit der Dehnung trat bei allen untersuchten Sulfatgehalten des Zementes auf (Abb. 28). Bei dem geringsten w/z-Wert von 0,35 wurde bereits bei einer Belastungstemperatur von 40 °C und einem geringen Sulfatgehalt von 2,3 % eine schädliche Dehnung über 0,5 mm/m nach 3 Wechselzyklen erreicht.

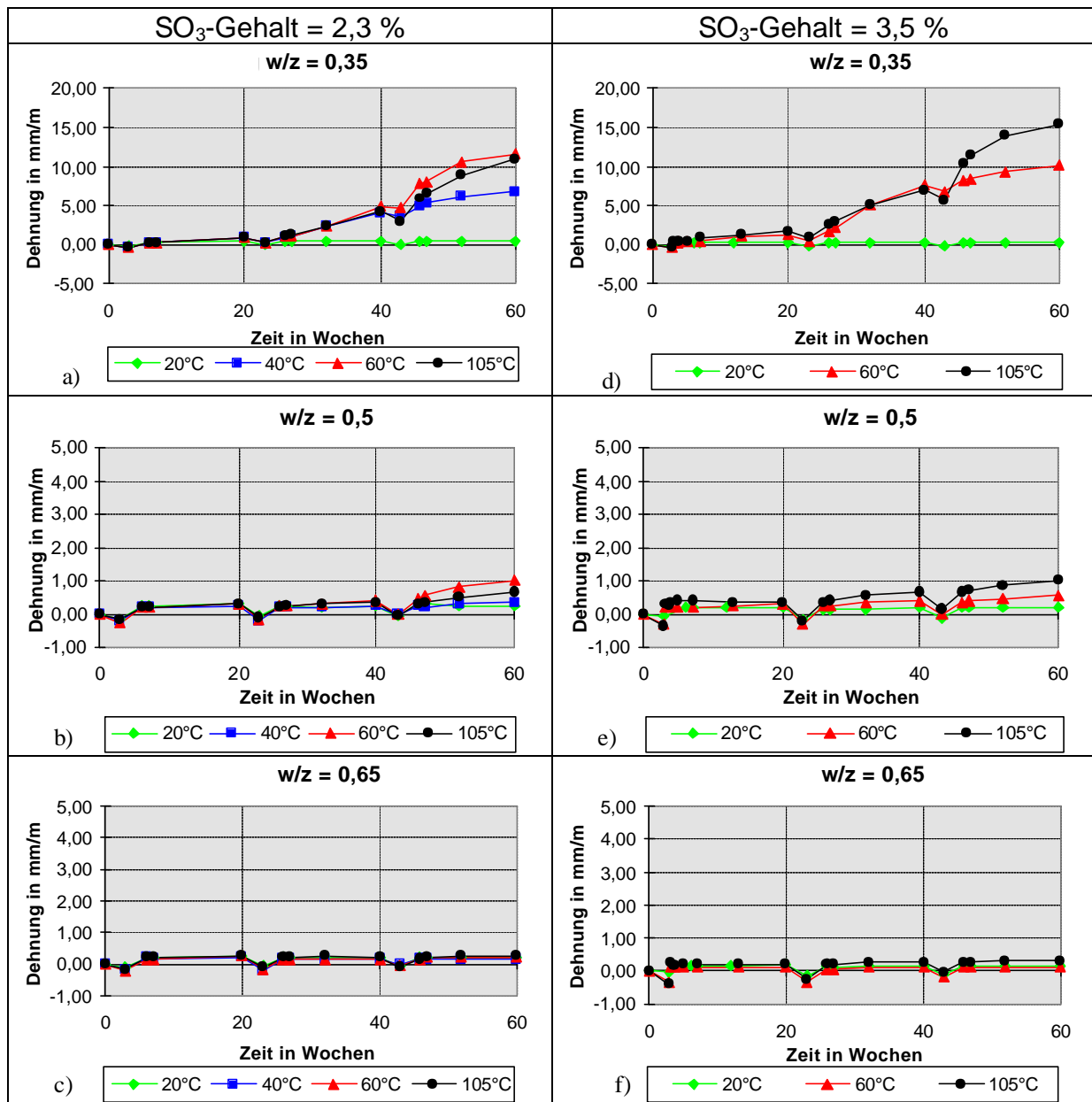


Abb. 31: Zeitlicher Verlauf der Dehnung während der Wechsellagerung bei unterschiedlichen w/z-Werten

SO<sub>3</sub> = 2,3 %: a) w/z = 0,35

b) w/z = 0,5

c) w/z = 0,65

SO<sub>3</sub> = 3,5 %: d) w/z = 0,35

e) w/z = 0,5

f) w/z = 0,65

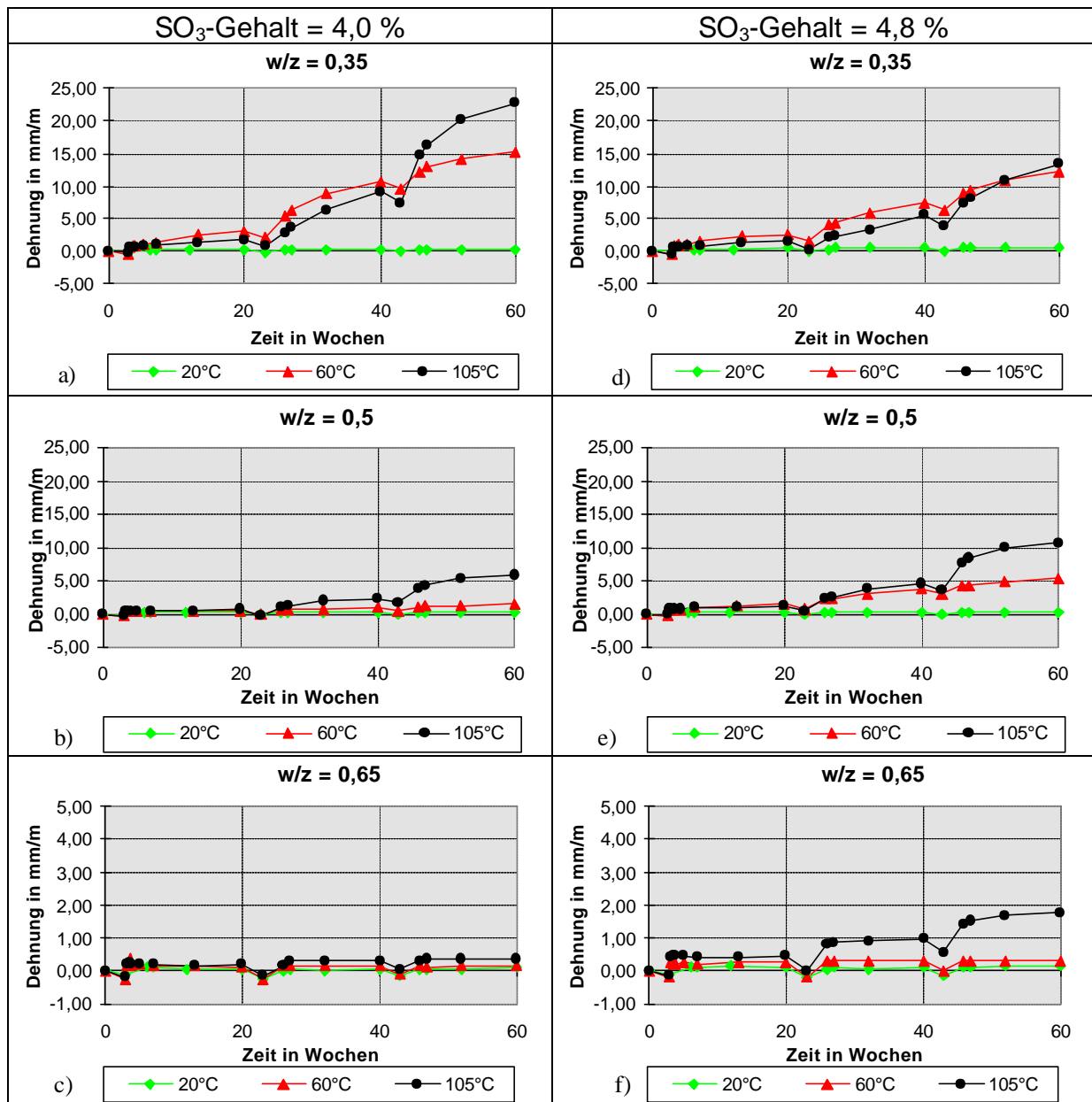


Abb. 32: Zeitlicher Verlauf der Dehnung während der Wechsellagerung bei unterschiedlichen w/z-Werten

SO<sub>3</sub> = 4,0 %: a) w/z = 0,35  
b) w/z = 0,5  
c) w/z = 0,65

SO<sub>3</sub> = 4,8 %: d) w/z = 0,35  
e) w/z = 0,5  
f) w/z = 0,65

- Einfluß des w/z-Wertes

Vor allem bei der II. (Trocknung 40 °C), III. (Trocknung 60 °C) und IV. Belastungsstufe (Trocknung 105 °C) wird deutlich, daß die Mischungszusammensetzung einen wesentlichen Einfluß auf Gefügeveränderungen während der Wechsellagerung hat. Während die Betone, die mit hohen w/z-Werten hergestellt wurden, bei praxisrelevanten Randbedingungen fast unabhängig vom Sulfatgehalt des Zementes und der Belastungstemperatur während der Wechsellagerung nahezu gleiche Dehnungen auf nur niedrigem Niveau aufwiesen (Abb. 28, Abb. 31c und f, Abb. 32c - Ausnahme: höchster Sulfatgehalt 4,8 % bei höchster Trocknungstemperatur 105 °C in Abb. 32f), ist mit abnehmendem w/z-Wert ein Anstieg der Gesamtdehnungen zu verzeichnen, der sich mit zunehmenden Sulfatgehalt des Zementes noch

verstärkte (Abb. 28). Bedingt durch einen geringeren w/z-Wert und den damit kombinierten größeren Matrixanteil waren bei w/z = 0,35 tendenziell ansteigende Dehnungen zu verzeichnen, die allgemein mit steigender Belastungstemperatur zunahmen (Abb. 31 a und d, Abb. 32 a und d). Es wurden extrem hohe Dehnungen über 20 mm/m erreicht, die mit deutlicher Netzrißbildung und Rißweiten größer 1 mm einhergingen.

Die Differenz der Dehnungen zwischen I. und II., I. und III. bzw. I. und IV. Belastungsstufe spiegelt die durch die unterschiedlichen Wechsellagerungen hervorgerufenen Gefügeveränderungen wider.

- Einfluß des Sulfatgehaltes

Die gemessenen Dehnungen standen in Zusammenhang mit dem Sulfatgehalt des Zementes, jedoch ergab sich keine lineare Abhängigkeit. Selbst bei dem Zement mit dem geringsten Sulfatgehalt, der unterhalb der Grenzwerte nach [10, 91] lag, war bei geringen w/z-Werten eine Dehnung > 0,5 mm/m nicht zu vermeiden, wenn die Temperaturbelastung 60 °C bei w/z = 0,5 bzw. 40 °C bei w/z = 0,35 erreichte. Bei einem w/z-Wert von 0,35 wurden die größten Dehnungen bei einem SO<sub>3</sub>-Gehalt von 4,0 % erreicht, was mit Angaben aus der Literatur [157, 209, 214] übereinstimmt (Abb. 28).

- Zusammenfassung

Bei einem w/z-Wert = 0,65 wurden schädliche Dehnungen über 0,5 mm/m nach 3 Zyklen der Wechsellagerung nur bei einem praktisch nicht relevanten hohen Sulfatgehalt von 4,8 % und einer unter normalen Umgebungsbedingungen nicht auftretenden Temperaturbelastung von 105 °C erreicht.

Eine Abminderung des w/z-Wertes auf 0,50 führte dazu, daß unabhängig vom Sulfatgehalt des Zementes bereits bei Belastungstemperaturen von 60 °C, die bei intensiver Sonneneinstrahlung unter normalen Umgebungsbedingungen nachweislich im Beton erreicht werden, Dehnungen über 0,5 mm/m auftraten.

Eine weitere Verringerung des w/z-Wertes auf 0,35 hatte zur Folge, daß auch bei dem geringsten Sulfatgehalt des Zementes von 2,3 % SO<sub>3</sub> bereits bei einer Temperaturbelastung von 40 °C während der Wechsellagerung schädliche Dehnungen gemessen wurden.

Die Dehnung der Feinkornbetone infolge Wechsellagerung stieg mit sinkendem w/z-Wert und wurde vom Sulfatgehalt beeinflusst, wobei sich bei einem niedrigen w/z-Wert bei 4 % SO<sub>3</sub> des Zementes ein Dehnungsmaximum ausbildete.

### 5.3.2 Masseänderung, Dichte, Porosität

Die Masseänderung der Proben während der Wechsellagerung (Abb. 33) war überwiegend auf Schwankungen im Feuchtigkeitsgehalt zurückzuführen.

Die Proben mit dem höchsten w/z-Wert wiesen nach 3 Wechsellagerungszyklen im wassergesättigten Zustand auch die größten Massezunahmen auf, während die Dehnung dieser Proben am geringsten war. Es wurden also bei den größten Wasseraufnahmen die geringsten Dehnwerte gefunden und bei den geringsten Wasseraufnahmen die größten Dehnwerte. Das kann damit begründet werden, daß größere Mengen Wasser in den größeren Poren, wie sie bei höheren w/z-Werten auftreten, kaum Dehnungen verursachen, während geringe Mengen Wasser in kleinen Poren, wie sie vorwiegend bei niedrigen w/z-Werten auftreten, zu großen Dehnungen führen können, also ein dichter Beton trotz geringer Wasseraufnahme große Dehnungen aufweisen kann. (Dieser Mechanismus wurde schon von WITTMANN [332] und ALTMANN [329] eingehend untersucht). Außerdem zeigen die Ergebnisse, daß bei niedrigen w/z-Werten

die Dehnungen nicht mehr rein feuchtigkeitsbedingt sein können, da sie auch bei Trocknung nicht mehr vollständig reversibel waren (Abb. 31a, d, Abb. 32a, d).

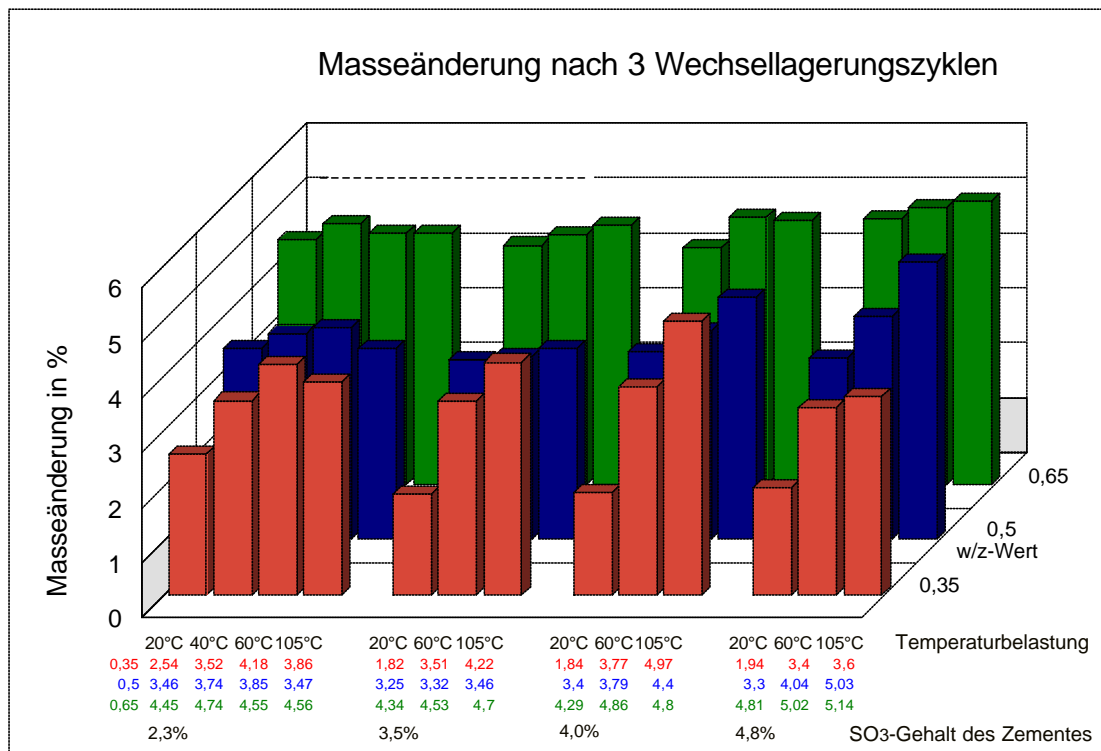


Abb. 33: Durch Wechsellagerung verursachte Masseänderung von Feinkornbetonprismen (Massezunahme nach 3 Zyklen im wassergesättigten Zustand)

Die an den Vergleichsproben nach der Wechsellagerung ermittelten Dichten und Gesamtporositäten (aus Roh- und Reindichte) zeigen, daß trotz der variierten w/z-Werte der Proben die Gesamtporositäten, bedingt durch den unterschiedlichen Matrixanteil, nur um etwa 3 - 5 % differieren (Tab. 14).

Sulfatgehalt des Zementes in %	w/z-Wert	Rohdichte in g/cm <sup>3</sup>	Reindichte in g/cm <sup>3</sup>	Gesamtporosität in %
2,3	0,65	2,237	2,658	15,9
	0,50	2,264	2,659	14,8
	0,35	2,282	2,643	13,7
3,5	0,65	2,155	2,657	18,9
	0,50	2,210	2,650	16,6
	0,35	2,301	2,650	13,2
4,0	0,65	2,214	2,685	17,5
	0,50	2,239	2,655	15,7
	0,35	2,274	2,655	14,4
4,8	0,65	2,213	2,655	16,6
	0,50	2,252	2,652	15,1
	0,35	2,291	2,648	13,5

Tab. 14: Rohdichte, Reindichte und Gesamtporosität von Feinkornbetonprismen nach der Wechsellagerung (Vergleichsproben - I. Belastungsstufe)

Das unterschiedliche Dehnungs- und Masseänderungsverhalten war vor allem auf die unterschiedliche Porengrößenverteilung und Gefügeveränderungen der Proben zurückzuführen.

Bei niedrigen w/z-Werten ist ein höherer Gelporenanteil zu verzeichnen. Eine für die verwendeten w/z-Werte jeweils typische Porengrößenverteilungskurve ist in Abb. 34 dargestellt.

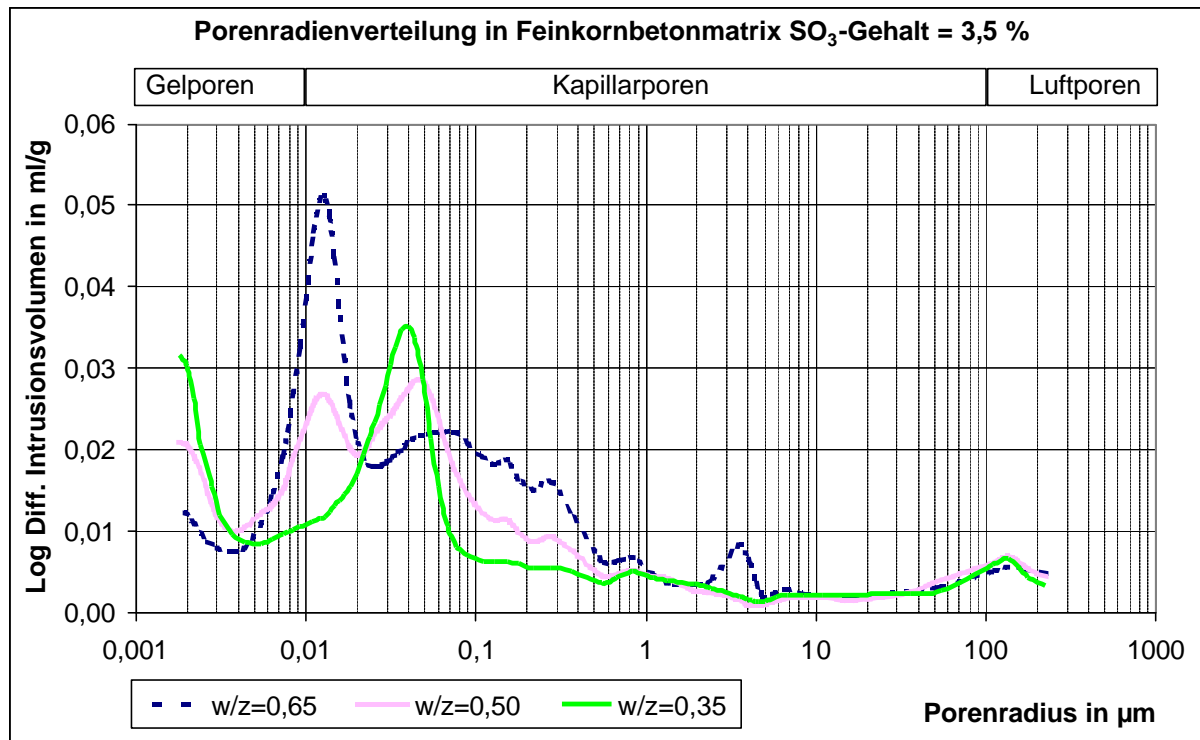


Abb. 34: Mittels Quecksilberhochdruckporosimetrie ermittelte Porengrößenverteilung der Matrix von Feinkornbetonprismen nach der Wechsellagerung (Vergleichsproben - I. Belastungsstufe)

Mit zunehmender Temperatur in den Trocknungsphasen der Wechsellagerung war vor allem bei dem niedrigsten w/z-Wert von 0,35 eine steigende Massezunahme zu verzeichnen, d.h. die Wasseraufnahme gegenüber dem Ausgangswert (28. Tag) war jeweils bei den Proben am höchsten, die bei höheren Temperaturen getrocknet wurden (Abb. 33). Das zeigt eindeutig, daß während der Wechsellagerung mit steigender Temperatur zunehmend Gefügeveränderungen verursacht wurden, die eine Erhöhung der Wasseraufnahme zur Folge hatten.

Ein Einfluß des Sulfatgehaltes auf die Massezunahme während der Wechsellagerung konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

### 5.3.3 Druckfestigkeit

Die Ermittlung der Druckfestigkeit zeigte, daß sich die durch die Dehnung und Masseänderung nachgewiesenen Gefügeveränderungen betonschädigend auswirkten (Abb. 35).

Während bei dem hohen w/z-Wert von 0,65 wieder unabhängig von der Trocknungstemperatur während der Wechsellagerung gleiche Druckfestigkeiten ermittelt wurden, war mit fallendem w/z-Wert eine eindeutige Verringerung der Druckfestigkeit mit steigender Belastungstemperatur nachweisbar. Der Schädigungsgrad wurde durch den Sulfatgehalt beeinflusst, wobei sich bei erhöhten Trocknungstemperaturen bei 4 %  $\text{SO}_3$  im Zement ein Maximum ergab.



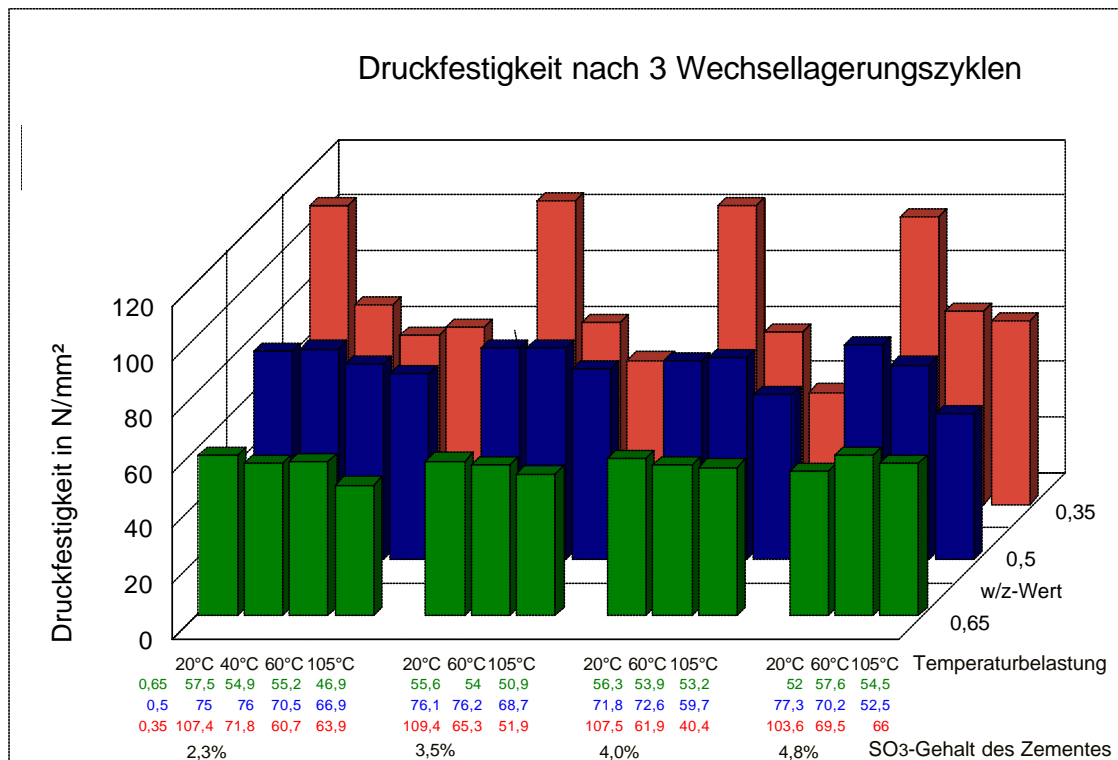


Abb. 35: Druckfestigkeiten von Feinkornbetonprismen nach der Wechsellagerung (3 Zyklen)

### 5.3.4 Biegezugfestigkeit und Ultraschall-Geschwindigkeit

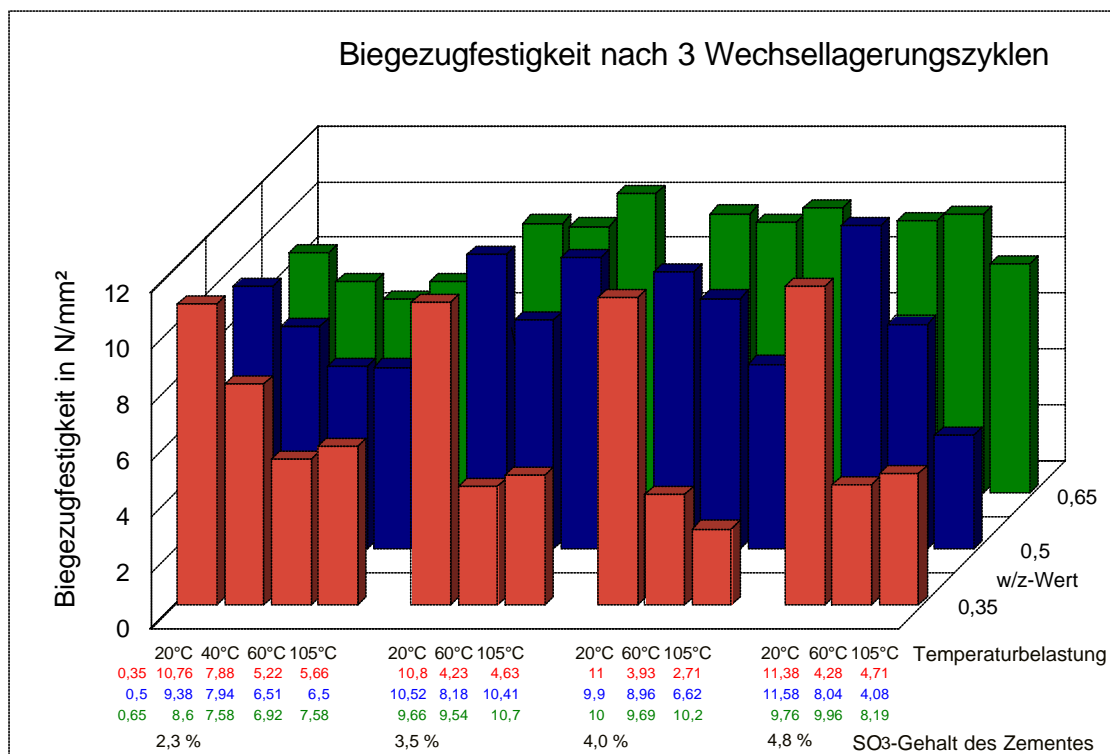


Abb. 36: Biegezugfestigkeiten von Feinkornbetonprismen nach der Wechsellagerung (3 Zyklen)

Die durch die Gefügeveränderungen während der Wechsellagerung hervorgerufenen Dehnungen und damit verbundenen Gefügeschädigungen äußerten sich auch im Abfall der Biegezugfestigkeit (Abb. 36), die auf Rißbildungen wesentlich sensibler reagiert als die Druckfestigkeit.

Proben mit der größten Dehnung wiesen die niedrigste Biegezugfestigkeit auf. Dadurch wurde wieder ein eindeutiger Zusammenhang mit dem w/z-Wert und der Temperaturbelastung deutlich und es bestätigte sich wiederum, daß von den untersuchten Proben diejenigen mit einem Sulfatgehalt von 4,0 % in Kombination mit einem niedrigen w/z-Wert die stärkste Schädigung aufwiesen.

Der größte Abfall der Biegezugfestigkeit war bei dem niedrigen w/z-Wert in Abhängigkeit von der Temperaturbelastung zu verzeichnen. Während bei den bei nur 20 °C getrockneten Vergleichsproben noch der gesetzmäßige Zusammenhang nachweisbar war, daß mit steigendem w/z-Wert die Biegezugfestigkeit sinkt, wurde dieser Zusammenhang bei höheren Belastungstemperaturen umgekehrt: Die Betonproben mit einem niedrigen w/z-Wert wurden während der Wechsellagerung stärker geschädigt und wiesen deshalb danach geringere Biegezugfestigkeiten auf als Betone mit höherem w/z-Wert (Abb. 37).

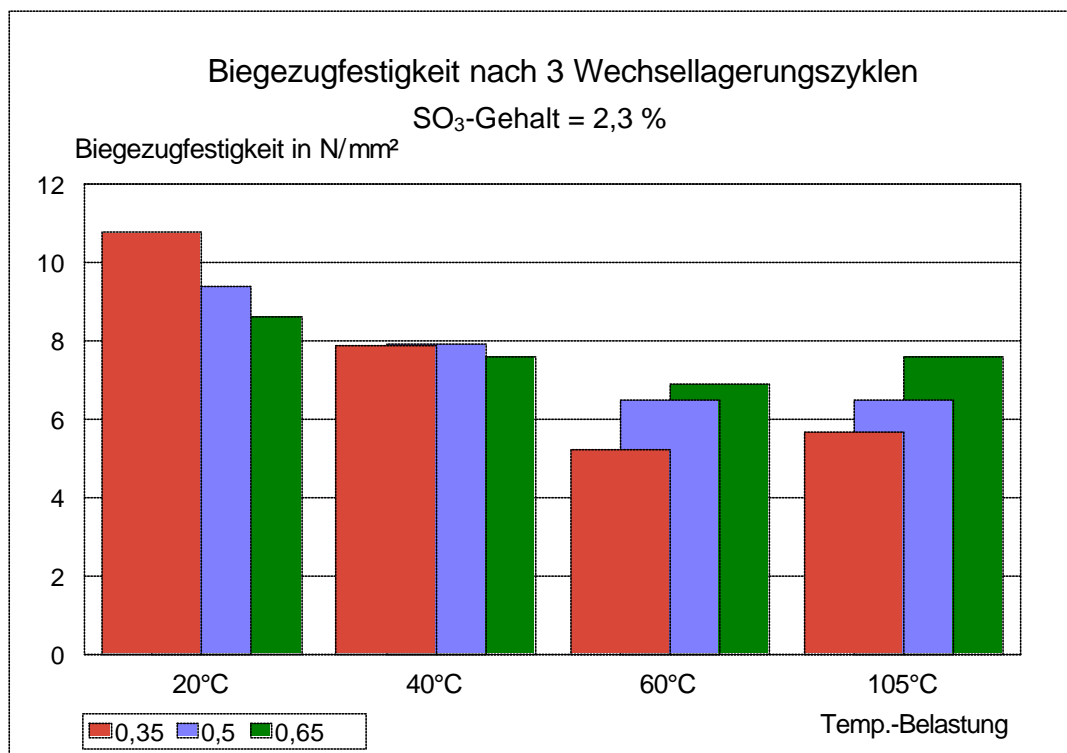


Abb. 37: Biegezugfestigkeit von Feinkornbetonprismen nach der Wechsellagerung (3 Zyklen)

Ähnliche Tendenzen, wie sie bei der Ermittlung der Biegezugfestigkeit hinsichtlich der Beeinträchtigung der Betoneigenschaften deutlich wurden, waren auch bei der Bestimmung der Änderung des dynamischen E-Moduls  $E_t/E_{28}$  (Berechnung aus Ultraschall-Laufzeiten) zu erkennen (Abb. 38). Während bei dem hohen w/z-Wert für alle Belastungstemperaturen nach 3 Wechsellagerungszyklen gegenüber dem 28. Tag ein E-Modul-Anstieg zu verzeichnen war ( $E_t/E_{28} > 1$ ), wurde vor allem bei dem niedrigsten w/z-Wert selbst im Fall des Zementes mit einem Sulfatgehalt von nur 2,3 % durch die Wechsellagerung mit erhöhten Trocknungstemperaturen ein deutlicher E-Modul-Rückgang festgestellt ( $E_t/E_{28} < 1$ ).

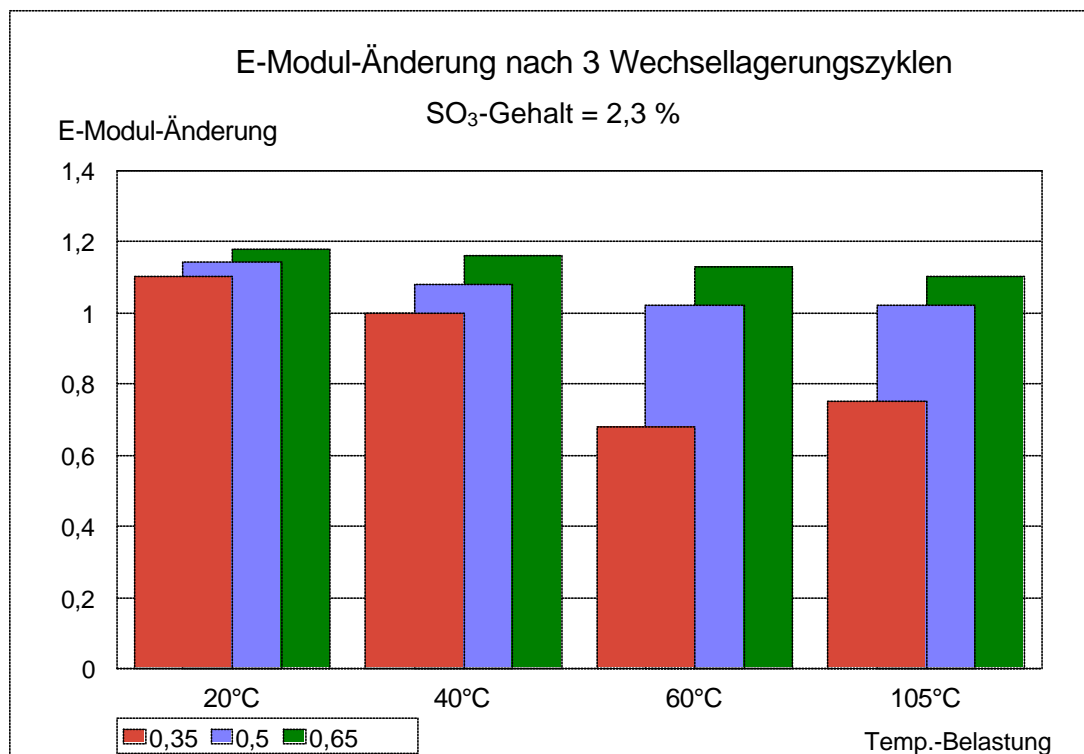


Abb. 38: Veränderung des E-Moduls  $E_t/E_{28}$  von Feinkornbetonprismen nach der Wechsellagerung (3 Zyklen)

### 5.3.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die in den Proben stattgefundenen Gefügeveränderungen nach 3 Zyklen der Wechsellagerung wurden bei der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop sichtbar. Alle Proben wiesen unabhängig vom w/z-Wert, vom Sulfatgehalt des Zementes und der Temperatur bei der Wechsellagerung Ettringitanreicherungen in unterschiedlichen Mengen in den Poren und in Rissen auf. Es konnte durch visuelle Einschätzungen kein direkter Zusammenhang zwischen sichtbarer Ettringitmenge und Betonschädigung hergestellt werden.

In den oberflächennahen Bereichen wurden bei allen Proben, die aufgrund des hohen w/z-Wertes oder aufgrund der Schädigungen bei niedrigen w/z-Werten kein ausreichend dichtes Gefüge aufwiesen, CaCO<sub>3</sub>-Modifikationen in den Poren nachgewiesen. Nur bei niedrigem w/z-Wert (0,35) wurde nach Behandlung bei der I. Belastungsstufe (Trocknungstemperatur 20 °C) kein Calciumcarbonat gefunden. Das weist darauf hin, daß die Wechsellagerung bei erhöhten Temperaturen Gefügeveränderungen hervorruft, die die Durchlässigkeit des Gefüges erhöhen. Diese Ergebnisse zeigen aber auch, daß für die Ettringitbildung im erhärteten Beton eine Belastung mit erhöhten Temperaturen keinesfalls eine notwendige Voraussetzung ist. Die Ettringitanreicherung fand unabhängig von der Temperatur und einer Betonschädigung in allen Proben statt, die einer wechselnden Feuchtebelastung ausgesetzt wurden.

Die folgenden Abbildungen zeigen, daß auch bei einem geringen Sulfatgehalt von 2,3 %, der unter den empfohlenen Grenzwerten  $SO_3/Al_2O_3$  (molar) < 0,66 und  $(SO_3)^2/Al_2O_{3,aktiv} < 2$  lag [10, 91], eine nachträgliche Ettringitbildung im erhärteten Beton möglich war.

- w/z-Wert = 0,65

Bei einem hohen w/z-Wert von 0,65 wurden bei allen Belastungsstufen büschelförmige Ettringitformationen in den ursprünglich von Phasenneubildungen freien Poren gefunden (Abb. 39, Abb. 40), wobei mit zunehmender Belastungstemperatur augenscheinlich größere Ettringitmengen auftraten. In den oberflächennahen Bereichen war kein Ettringit sondern ausschließlich  $\text{CaCO}_3$  zu finden (Abb. 41). Zwischen Zuschlägen und Matrix war ein guter Verbund und kein Ettringit nachweisbar.

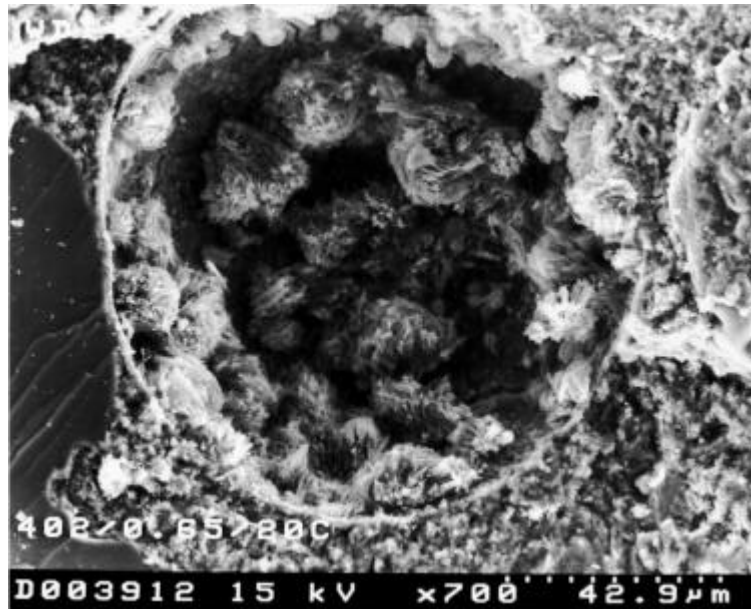


Abb. 39: Ettringitkristallformationen in einer Pore;  
REM-Aufnahme von Feinkornbeton nach 3 Wechselzyklen  
**I. Belastungsstufe**;  $\text{SO}_3$ -Gehalt des Zementes 2,3 %; w/z-Wert 0,65

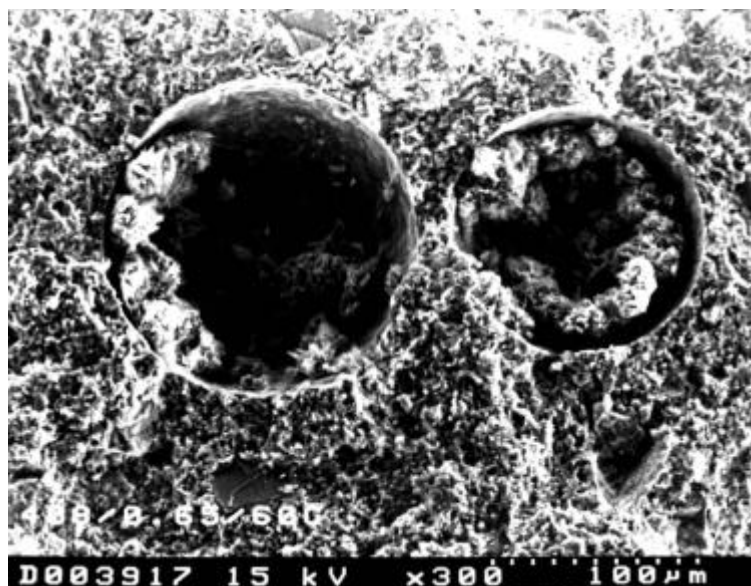


Abb. 40: Ettringitkristallformationen in einer Pore;  
REM-Aufnahme von Feinkornbeton nach 3 Wechselzyklen  
**III. Belastungsstufe**;  $\text{SO}_3$ -Gehalt des Zementes 2,3 %; w/z-Wert 0,65

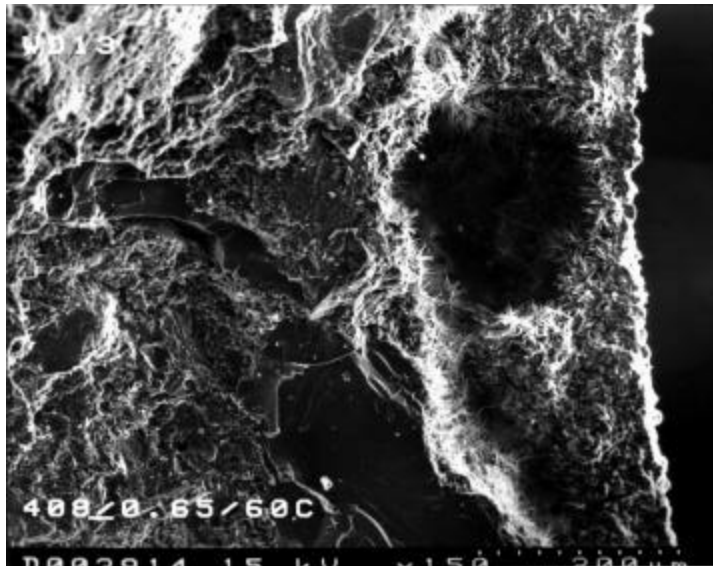


Abb. 41: Calciumcarbonat in Hohlräumen im oberflächennahen Bereich;  
REM-Aufnahme von Feinkornbeton nach 3 Wechselzyklen  
**III. Belastungsstufe;**  $\text{SO}_3$ -Gehalt des Zementes 2,3 %; w/z-Wert 0,65

- w/z-Wert = 0,35

Die Betone mit dem niedrigen w/z-Wert wiesen deutlich weniger Poren auf als bei w/z = 0,65, es wurden aber zahlreiche Spalten um die Zuschlagkörner gefunden, das heißt, der Verbund zwischen Matrix und Zuschlag war unabhängig von der Belastungstemperatur zum Teil gestört.

Trotzdem wurde ein Einfluß der Belastungstemperatur deutlich. Die Vergleichsproben (I. Belastungsstufe - Trocknung bei 20 °C) enthielten an den Wandungen von Poren und größeren Hohlräumen Anreicherungen von Ettringit. Aufgrund des niedrigen Sulfatgehaltes des Zementes von 2,3 %  $\text{SO}_3$  war neben Ettringit häufig auch Monosulfat nachweisbar (Abb. 42).

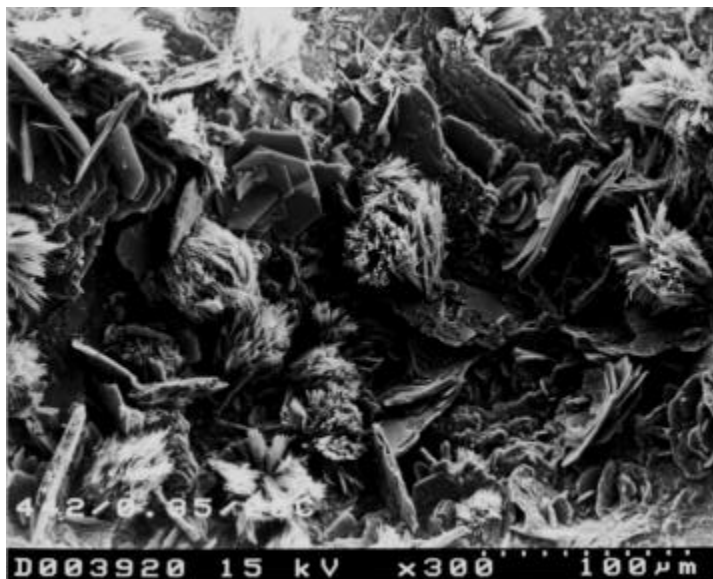


Abb. 42: Ettringitformationen und Monosulfatrosetten in einem Hohlraum;  
REM-Aufnahme von Feinkornbeton nach 3 Wechselzyklen  
**I. Belastungsstufe;**  $\text{SO}_3$ -Gehalt des Zementes 2,3 %; w/z-Wert 0,35

Durch erhöhte Temperaturen bei der Wechsellagerung war bei  $w/z = 0,35$  bereits mit anderen Methoden in zunehmendem Maße eine Betonschädigung nachweisbar, und bei den mikroskopischen Untersuchungen wurden dann auch zahlreiche Risse im Gefüge gefunden. Die Anreicherung von Phasenneubildungen (Ettringit) in den Rissen beweist, daß diese Risse nicht nur ein Resultat der Probenaufbereitung für die REM-Untersuchungen (Trocknung im Hochvakuum) waren (Abb. 43). Die beobachtete Rißbildung hatte starke Carbonatisierungserscheinungen auch im Inneren des Betons zur Folge (Abb. 44).

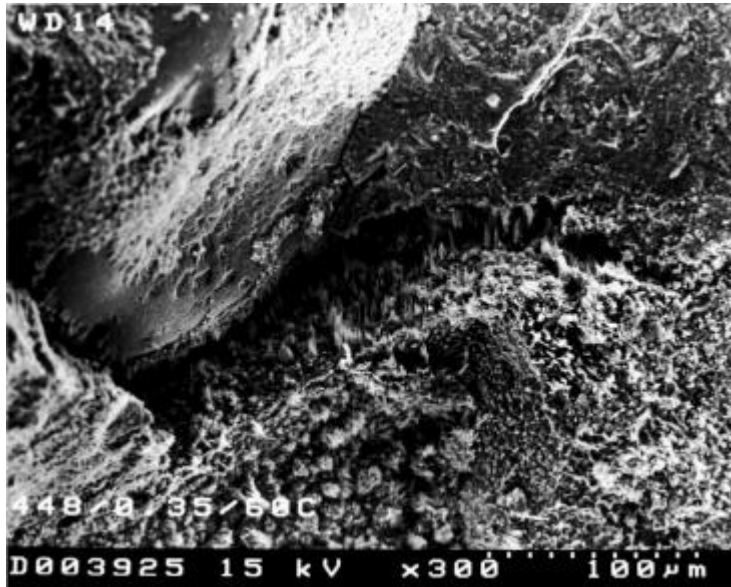


Abb. 43: Ettringitkristalle in einem Riß zwischen Zuschlag und Matrix  
REM-Aufnahme von Feinkornbeton nach 3 Wechselzyklen  
**III. Belastungsstufe;  $SO_3$ -Gehalt des Zementes 2,3 %;  $w/z$ -Wert 0,35**

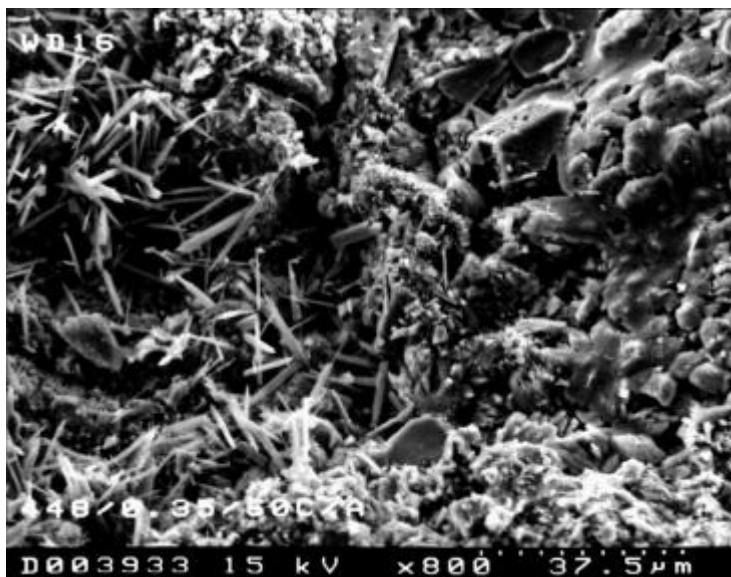


Abb. 44:  $CaCO_3$  in einem Riß  
REM-Aufnahme von Feinkornbeton nach 3 Wechselzyklen  
**III. Belastungsstufe;  $SO_3$ -Gehalt des Zementes 2,3 %;  $w/z$ -Wert 0,35**

In Poren, Rissen und an den Oberflächen von Zuschlägen waren aber auch Ettringitanreicherungen noch deutlich nachweisbar (Abb. 45). Bei den Untersuchungen zeigte sich, daß es im Grenzbereich zwischen Matrix und Zuschlag zu Ettringitanreicherungen kommt, die fest an der Zuschlagoberfläche haften. Damit ist die bei phasenanalytischen Untersuchungen am Beton oft praktizierte Methode des Entferns von Grobzuschlägen mit dem Ziel der Anreicherung der interessierenden Phasen für Untersuchungen im Zusammenhang mit der Ettringitbildung nicht geeignet, da dadurch die gesuchte Phase teilweise entfernt wird.

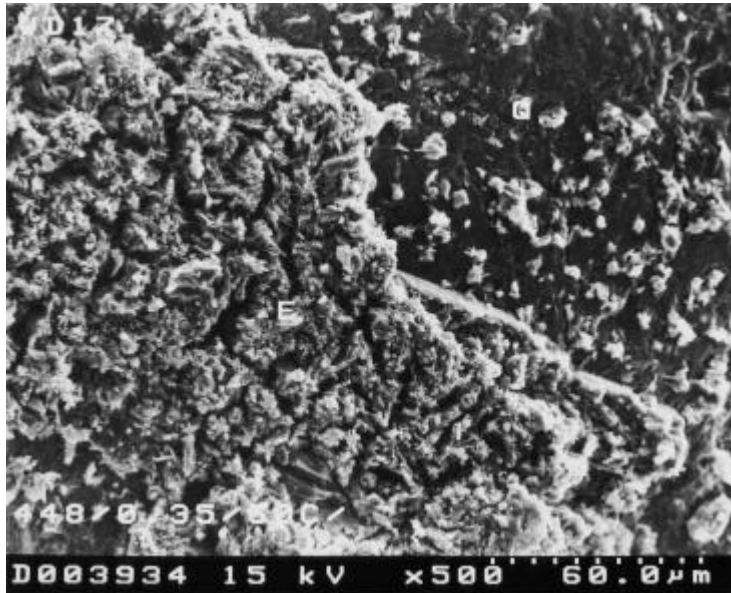


Abb. 45: Ettringitschicht auf der Oberfläche eines Quarzkorns  
REM-Aufnahme von Feinkornbeton nach 3 Wechselzyklen  
**III. Belastungsstufe;  $\text{SO}_3$ -Gehalt des Zementes 2,3 %; w/z-Wert 0,35**

Die Tatsache, daß Grobzuschläge aufgrund der Ettringitanreicherungen an den Phasengrenzflächen einen schlechten Verbund zur Matrix aufwiesen zeigt, daß die Ettringitbildung im erhärteten Beton an der Beeinträchtigung der Festbetoneigenschaften beteiligt war. Damit ist jedoch kein Beweis dafür erbracht, daß diese Neubildungen die starke Rißbildung und Dehnung verursachten.

### 5.3.6 Kapillare Wasseraufnahme

Nach der Wechsellagerung wurden die Proben zur weiteren Beurteilung der dadurch hervorgerufenen Gefügeveränderungen im ausgleichsfeuchten Zustand bei 20 °C einem kapillaren Saugen entgegen der Schwerkraft ausgesetzt. Die aufgenommene Wassermenge wurde auf die Saugfläche bezogen. Die bereits mit anderen Untersuchungsmethoden nachgewiesenen Gefügeveränderungen und der mit fallendem w/z-Wert ansteigende Schädigungsgrad äußerten sich auch in einem erhöhten Wasseraufnahmevermögen und einem ansteigenden Wasseraufnahmekoeffizienten der Proben (Abb. 46). Die Porosität wurde durch die Wechsellagerung bei erhöhten Temperaturen gegenüber den Vergleichsproben derart verändert, daß ein verstärktes Saugvermögen der Proben zu verzeichnen war.

Am Beispiel der Betone mit dem niedrigsten Sulfatgehalt des Zementes ( $\text{SO}_3$ -Gehalt 2,3 %) ist ersichtlich, wie die eingetretenen Gefügeveränderungen vom w/z-Wert abhängen. Nach der Wechsellagerung bei der III. Belastungsstufe (Temperaturbelastung 60 °C) wiesen die am stärksten geschädigten Proben mit niedrigem w/z-Wert den größten Anstieg der kapillaren



Wasseraufnahme (WA) und auch die größte Gesamtwasseraufnahme auf (Abb. 46). Im Gegensatz dazu blieb bei den Vergleichsproben (I. Belastungsstufe) bei dem geringsten w/z-Wert mit dem dichtesten Gefüge auch die kapillare Wasseraufnahme am geringsten. Die Proben mit einem w/z-Wert von 0,5 zeigten die vergleichsweise geringsten Unterschiede der kapillaren Wasseraufnahme zwischen I. und III. Belastungsstufe, so daß davon ausgegangen werden kann, daß hier die geringsten Gefügeveränderungen eingetreten waren. Das kann damit begründet werden, daß aufgrund des dichteren Gefüges gegenüber w/z-Wert 0,65 der Feuchte- und Stofftransport im Gefüge und damit die Gefügeveränderung durch Phasenneubildungen eingeschränkt wurde, andererseits jedoch aufgrund des größeren Porenraumes gegenüber w/z = 0,35 der Schädigungsgrad des Gefüges geringer blieb, so daß beide für eine erhöhte Wasseraufnahme in Betracht kommenden Ursachen bei w/z = 0,5 eingeschränkt waren.

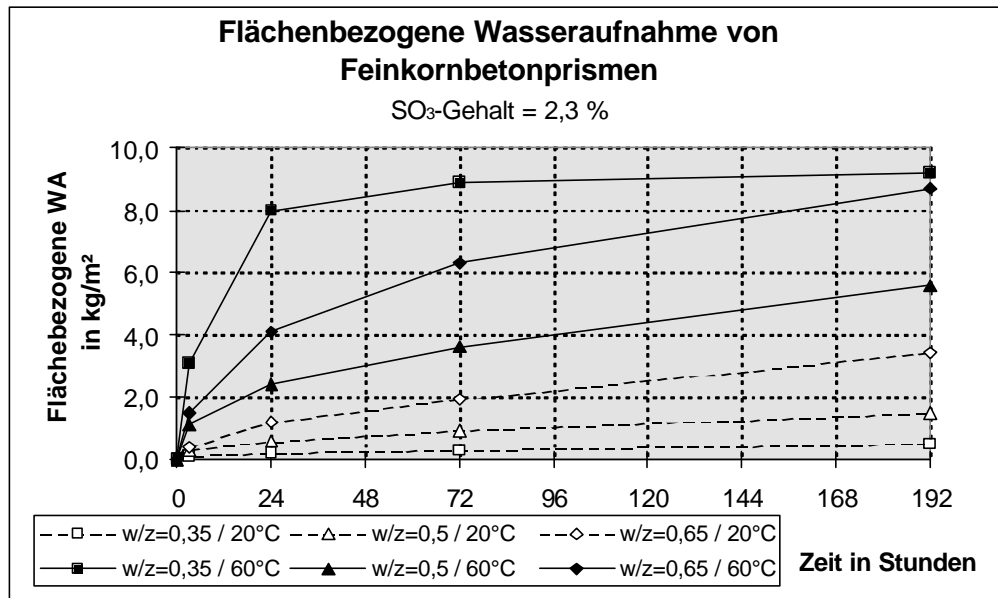


Abb. 46: Kapillare Wasseraufnahme der Feinkornbetone nach der Wechsellagerung (3 Zyklen) ausgehend vom ausgleichsfeuchten Zustand bei 20 °C

Für den Wasseraufnahmekoeffizienten nach 24 Stunden ergab sich ebenfalls die größte Differenz zwischen den Vergleichsproben und denen der III. Belastungsstufe im Fall des niedrigsten w/z-Wertes (Abb. 47).

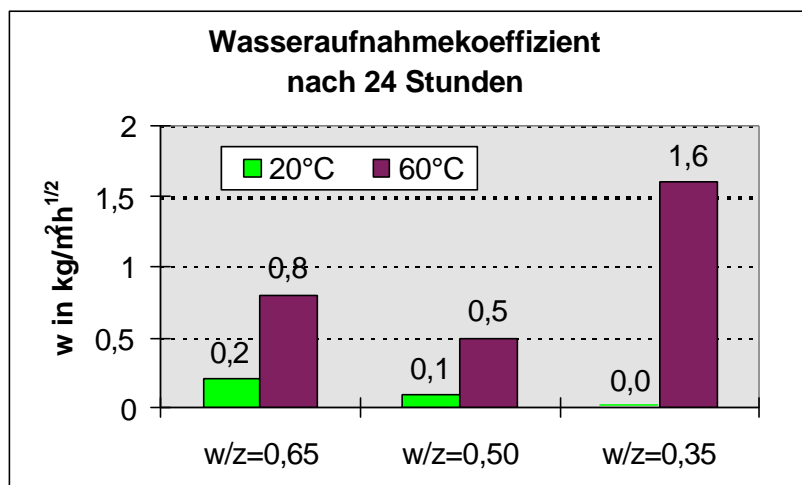


Abb. 47: Wasseraufnahmekoeffizient (nach 24 Stunden) der Feinkornbetone nach der Wechsellagerung (3 Zyklen) ausgehend vom ausgleichsfeuchten Zustand



Die eingetretenen Gefügeveränderungen beeinflussen die Festbetoneigenschaften also auch dann, wenn keine verstärkte Dehnung oder Rißbildung eingetreten ist derart, daß die Dauerhaftigkeit des Betons in der Folge in Frage gestellt sein kann. Eine veränderte Dichtigkeit und erhöhte Wasseraufnahme wirkt sich immer nachteilig auf die Dauerhaftigkeit aus, vor allem im Zusammenhang mit Frostbelastungen.

#### 5.4 Schlußfolgerungen zu Einflußfaktoren auf die Gefügeveränderungen

Alle ermittelten Kennwerte (Dehnung, Masseänderung, Festigkeiten, E-Modul, kapillare Wasseraufnahme) zeigten tendenziell die gleichen Abhängigkeiten von den Einflußfaktoren w/z-Wert, Sulfatgehalt des Zementes und Belastungstemperatur während der Wechsellagerung. Am besten ließen sich die betonschädigenden Gefügeveränderungen über Dehnungsmessungen, die Ermittlung der Biegezugfestigkeit und der kapillaren Wasseraufnahme erfassen und durch REM-Aufnahmen dokumentieren.

Ein ganz entscheidender Einflußfaktor bei Betonschädigungen in Zusammenhang mit der Ettringitbildung im erhärteten Beton ist der **w/z-Wert**. Durch ihn werden sowohl die Gesamtporosität als auch die Porengrößenverteilung, und damit die Dichtigkeit des Gefüges und das Vorhandensein von potentiellen Ausdehnungsräumen für Phasenneubildungen beeinflusst. Ist aufgrund intensiver Feuchtwechsel im Gefüge ein Feuchte- und Stofftransport dennoch möglich, sind Betone mit niedrigen w/z-Werten trotz ihrer höheren Festigkeit besonders gefährdet, da sie vor allem sehr feine Poren (wenig Kapillarporen) enthalten, die keinen Ausdehnungsraum für Phasenneubildungen bieten, so daß der in den Vorschädigungen auskristallisierende Ettringit zur Aufweitung von Mikrorissen führen kann. Die Betone mit niedrigen w/z-Werten wiesen außerdem aufgrund ihres höheren Zementgehaltes das größere Potential an Reaktionspartnern, stärkere Schwind- und Verformungserscheinungen und damit ein höheres Gefahrenpotential für Vorschäden des Gefüges auf.

Wird durch äußere Einflüsse, zum Beispiel durch intensive Trocknung und Wiederbefeuchtung, trotz des dichten Gefüges ein Feuchte- und Stofftransport im Gefüge provoziert, wird die Ettringitbildung im erhärteten Beton und damit die Betonschädigung gefördert. Dabei wirken sich **erhöhte Temperaturen** während der Trocknungsphasen verstärkend aus, weil sie einen erhöhten Feuchte- und Stofftransport verursachen. Dichte Betone werden durch die Temperaturbelastungen und die damit verbundene intensive Trocknung wesentlich stärker geschädigt, als Betone mit porösem Gefüge. Die eintretenden Gefügeveränderungen äußerten sich mit sinkendem w/z-Wert in deutlichen Dehnungen. Ab Dehnungen über 0,5 mm/m wird im allgemeinen mit Gefügeschäden gerechnet, die sich bei den durchgeführten Untersuchungen im Abfall der Biegezugfestigkeit und ab Dehnungen von 1 mm/m in einer deutlichen netzförmigen Rißbildung äußerten. Eine Zusammenstellung amerikanischer Untersuchungsergebnisse und Erfahrungen von BURROWS [333] bestätigt auch, daß das Betongefüge bereits durch Austrocknung geschädigt wird. Ungünstig wirken sich dabei alle Faktoren aus, die eine hohe Frühfestigkeit fördern, das heißt feste Gefüge mit geringem Kriechvermögen werden besonders stark geschädigt.

Ein Zusammenhang mit der thermischen Stabilität des Ettringits konnte nicht nachgewiesen werden. Bei dem niedrigsten w/z-Wert von 0,35 wurde bereits bei einer Belastungstemperatur von 40 °C, die weit unter der thermischen Stabilitätsgrenze von ca. 90 °C nach [109, 111, 112], bzw. 60 °C - 75 °C bei Präsenz von Alkalien nach [14, 16, 99, 113, 116] liegt, eine schädigende Dehnung über 0,5 mm/m nach 3 Wechselzyklen erreicht. Damit wirken sich höhere Temperaturen während der Wechsellagerung nicht aufgrund der thermischen Stabilität des Ettringits schadensfördernd aus, sondern weil sie die Transportvorgänge im Gefüge fördern.

**Der Sulfatgehalt** ist für das Auftreten von Betonschädigungen offensichtlich von geringerer Bedeutung. Selbst unterhalb der angegebenen Grenzwerte für das Auftreten einer schädigenden Ettringitbildung im erhärteten Beton von  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (molar)  $< 0,66$  [91] und  $(\text{SO}_3)^2/\text{Al}_2\text{O}_{3, \text{aktiv}} < 2$  [10] traten extreme Dehnungen und Rißbildungen auf. Es war keine lineare Abhängigkeit des Schädigungsgrades vom Sulfatgehalt nachzuweisen. Der höchste Schädigungsgrad wurde, wie auch in [157, 209, 214] festgestellt, bei einem Sulfatgehalt von 4 % erreicht, während ein höherer und niedrigere Sulfatgehalte einen geringeren Schädigungsgrad verursachten.

Eine Begrenzung des Sulfatgehaltes und der Temperaturbelastung, vor allem bei den üblicherweise angewendeten geringen Wasser-Zement-Verhältnissen, ist zur Vermeidung von Betonschäden bei den hier gewählten Versuchsbedingungen also nicht ausreichend.

## 6 Untersuchungen an Straßenbetonen (LP-Betone)

Wie die Untersuchungen an gefügedichten Zementbetonen zeigten, sind bei wechselnden Temperatur- und Feuchtebedingungen Betone mit geringerer Porosität und niedrigen w/z-Werten hinsichtlich Schädigung im Zusammenhang mit der Ettringitbildung besonders gefährdet.

Straßenbetone, die Witterungsbedingungen wie Regen, Wind, Sonneneinstrahlung und Frost in besonderem Maße ausgesetzt sind, werden üblicherweise mit niedrigen w/z-Werten  $\leq 0,45$  hergestellt. Damit müßten sie als besonders gefährdet eingestuft werden. Um den Frost-Tausalz-Widerstand zu gewährleisten, werden aber zusätzlich künstliche Luftporen (LP) eingebracht. Damit ergibt sich gegenüber LP-freien Betonen sowohl eine andere Porengrößenverteilung als auch eine andere Gesamtporosität. Da die Dichtigkeit der Betone und der Porosität für die Vorgänge im Gefüge entscheidend sind, wird bei Straßenbetonen ein anderes Dehnungs- und Schädigungsverhalten auftreten.

Die folgenden Untersuchungen an Straßenbetonen umfassen sowohl die Betrachtung genutzter und geschädigter Betone aus Autobahndecken als auch die Behandlung junger Fahrbahndeckenbetone im Labor. Ein Vergleich der Schadensbilder kann zur Bewertung der Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf Realbetone herangezogen werden.

### 6.1 Erscheinungsbild alter geschädigter Straßenbetone

In einigen Betonfahrbahndecken deutscher Bundesautobahnen sind teilweise schon nach kurzer Nutzungsdauer Risse mit verschiedenen Reißbildern aufgetreten, die die Betonqualität und die Lebensdauer der Betonplatten beeinträchtigen. Solche Risse sind meist in Abhängigkeit vom bereits eingetretenen Schädigungsgrad aufgrund ihrer Breite und Tiefe und durch Verschmutzungseffekte mit bloßem Auge deutlich erkennbar oder werden beim Abtrocknen der feuchten Betonoberfläche sichtbar. Der Beginn der Reißbildung ist schwer erfassbar. Die Schädigung wird oft erst im fortgeschrittenen Stadium erkannt.

Es können sowohl innere und äußere *physikalische* Belastungen als auch *chemische* Ursachen (z.B. treibende Phasenneubildungen) zu festigkeitsübersteigenden Spannungen im Gefüge führen und dadurch die Lebensdauer des Betons beeinträchtigen. Schäden an Betonstraßen in Form von *Längs- oder Querrissen* sind häufig auf bautechnische Ursachen, wie mangelhafter Unterbau, schlechte Entwässerung, Herstellungstechnologie (z.B. Randstreifen und Fahrstreifen getrennt eingebaut und nachträglich verankert) in Kombination mit einer hohen Verkehrsbelastung zurückzuführen. Nicht eindeutig geklärt ist die Ursache der *Netzrisse*. Die Ausbildung von netzförmigen Rissen ist meist ein Hinweis darauf, daß innere Ursachen, wie die unterschiedliche Volumendehnung einzelner Betonbestandteile oder Betonschichten, zu Gefügespannungen geführt haben, die die Betonfestigkeit örtlich überstiegen. Solche Volumendehnungen können physikalische Ursachen (z.B. Feuchtedehnung, Wärmedehnung, Frost- und Frost-Tausalz-Belastung) und/oder chemische Ursachen (Treiberscheinungen wie z.B. Alkali-Kieselsäure-Reaktion oder Ettringitbildung im erhärteten Beton) haben. Diese Form der Schäden war Gegenstand der Untersuchungen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung von durch Umweltbedingungen (insbesondere Witterungseinflüsse) belasteten Betonen, die geschädigten Fahrbahnplatten unterschiedlicher Baulose entnommen wurden, sind unterschiedliche Erscheinungsbilder erkennbar.

Vor allem die Betrachtung von Dünnschliffen ergab, daß sich in den Luftporen Phasenneubildungen in unterschiedlichem Umfang anreicherten. In durch Reißbildung besonders stark geschädigtem Straßenbeton waren fast alle ursprünglich vorhandenen Luftporen teilweise oder vollständig mit Kristallen gefüllt (Abb. 48), die in rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM) mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) überwiegend als Ettringit und z.T. als  $\text{CaCO}_3$ -Modifikationen identifiziert werden konnten. Auch im Dünnschliff deutlich erkennbare Risse in der Matrix und im Korngrenzbereich wiesen überwiegend an den Reißufern Phasenneubildungen auf (Abb. 49). Jedoch waren diese Risse nur selten vollständig gefüllt. Bei der Herstellung von Dünnschliffen entfällt, im Gegensatz zur Probenvorbereitung für REM-Untersuchungen, das extreme Trocknungsschwinden durch Vakuumtrocknung und durch das Tränken der Proben mit Harz wird vor der Dünnschliffbearbeitung der Probenzustand für die Untersuchungen weitestgehend fixiert. Deshalb ist davon auszugehen, daß die Risse auch vor der Probenaufbereitung meist nicht vollständig mit Phasenneubildungen gefüllt waren.

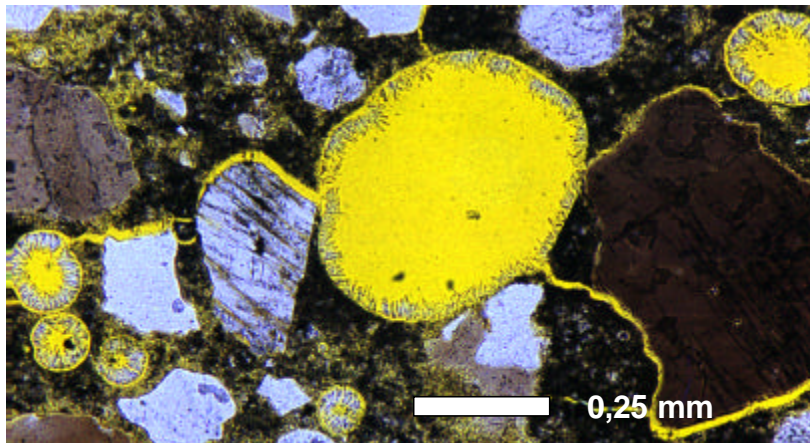


Abb. 48: Künstliche Luftporen, teilweise oder vollständig mit Phasenneubildungen (Ettringit) gefüllt; Mikroskopische Dünnschliffaufnahme eines nach mehrjähriger Nutzung durch Reißbildung stark geschädigten Straßenbetons

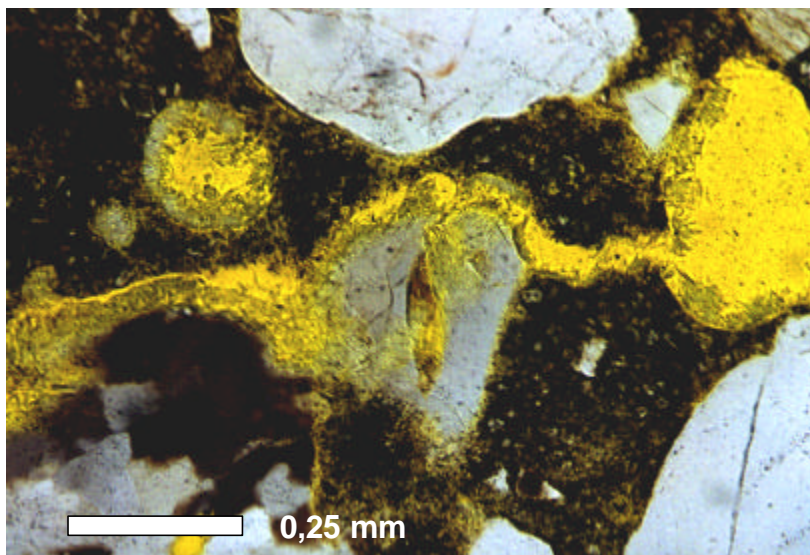


Abb. 49: Phasenneubildungen (Ettringit) an Porenwänden und Reißufern; Mikroskopische Dünnschliffaufnahme eines nach mehrjähriger Nutzung durch Reißbildung stark geschädigten Straßenbetons

Eine gesicherte Beurteilung des Porenfüllungsgrades anhand von Dünnschliffen ist nicht möglich, da die Poren bei der Schliffherstellung an unterschiedlichen Stellen geschnitten werden. Wird eine nur an den Wänden mit Kristallen ausgekleidete Pore in der Nähe des Scheitels geschnitten, so kann sie als kleine, vollständig gefüllte Pore erscheinen. Erfolgt der Schnitt in der Nähe des Äquators, so werden die wahre Porengröße und der mittig verbliebene Hohlraum sichtbar (Abb. 50). Anhand der REM-Untersuchungen wird deutlich, daß auch bei Ettringitanreicherungen bis in die Porenmitte zwischen den Ettringitkristallen Freiräume verbleiben, so daß die Poren nicht vollständig verschlossen werden (Abb. 51).

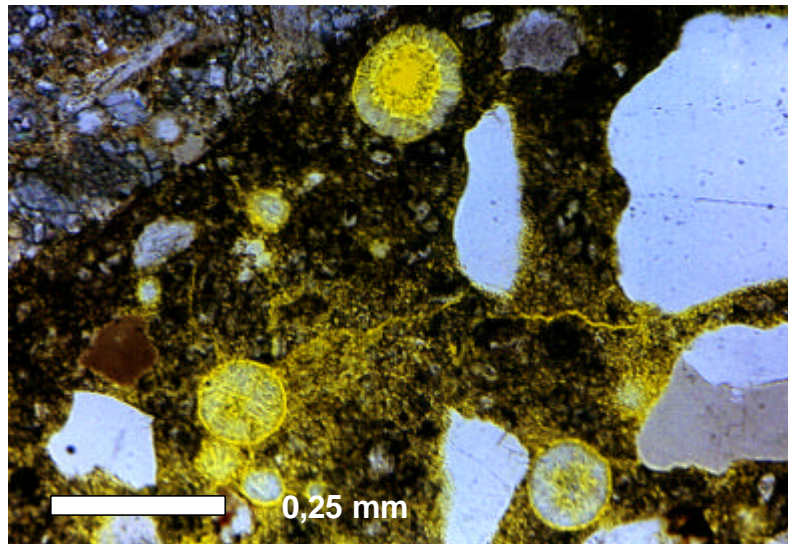


Abb. 50: Ettringitgefüllte Luftporen, die scheinbar einen unterschiedlichen Porenfüllungsgrad aufweisen; Mikroskopische Dünnschliffaufnahme eines nach mehrjähriger Nutzung durch Rißbildung stark geschädigten Straßenbetons

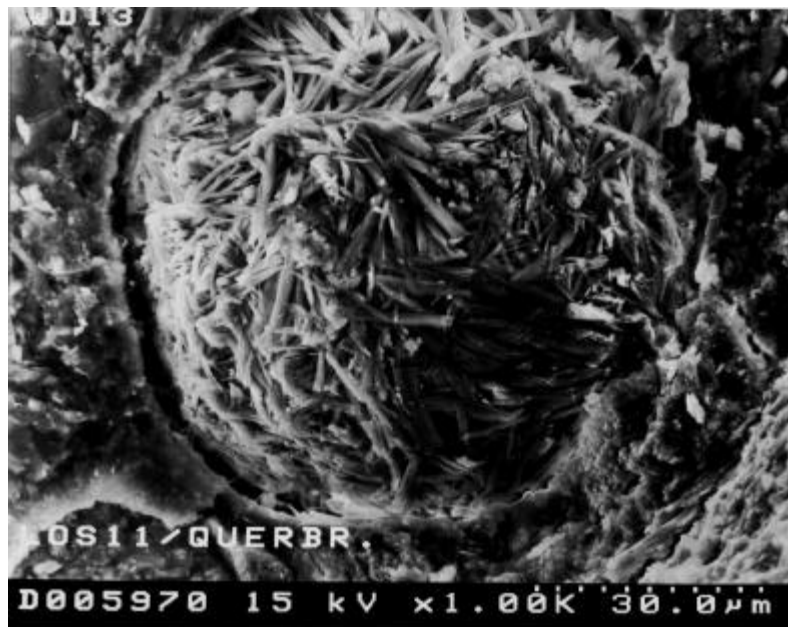


Abb. 51: Vollständig mit Ettringitkristallen gefüllte Luftpore; REM-Aufnahme der Bruchfläche eines nach mehrjähriger Nutzung durch Rißbildung stark geschädigten Straßenbetons



In den Betonen, die Phasenneubildungen in Poren und Rissen aufwiesen, wurden z.T. auch durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) geschädigte Bereiche nachgewiesen (Abb. 52).

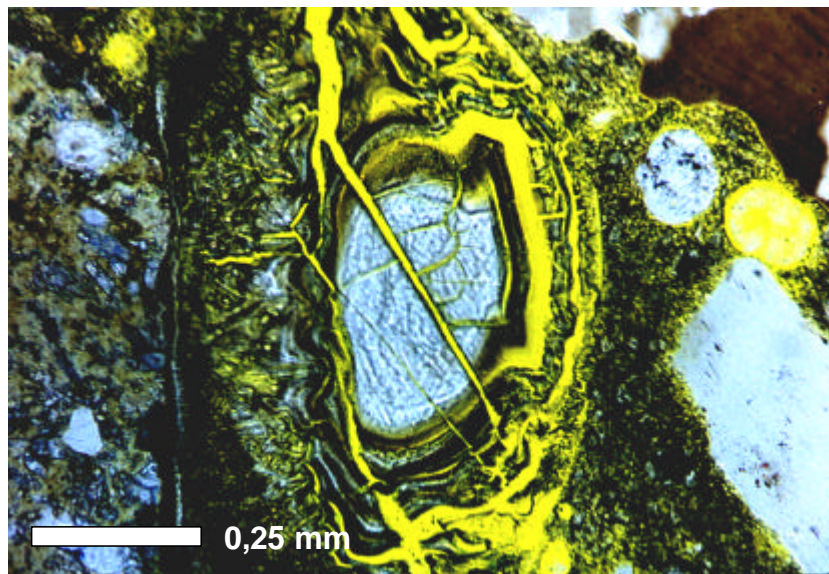


Abb. 52: Durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion geschädigter Bereich;  
Mikroskopische Dünnschliffaufnahme eines nach mehrjähriger Nutzung durch  
Rißbildung stark geschädigten Straßenbetons

In einigen Fällen wurde, sowohl in den Dünnschliffen als auch bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, eine strahlenförmige Rißbildung in der Matrix um scheinbar vollständig mit Phasenneubildungen gefüllte Poren festgestellt (Abb. 53).

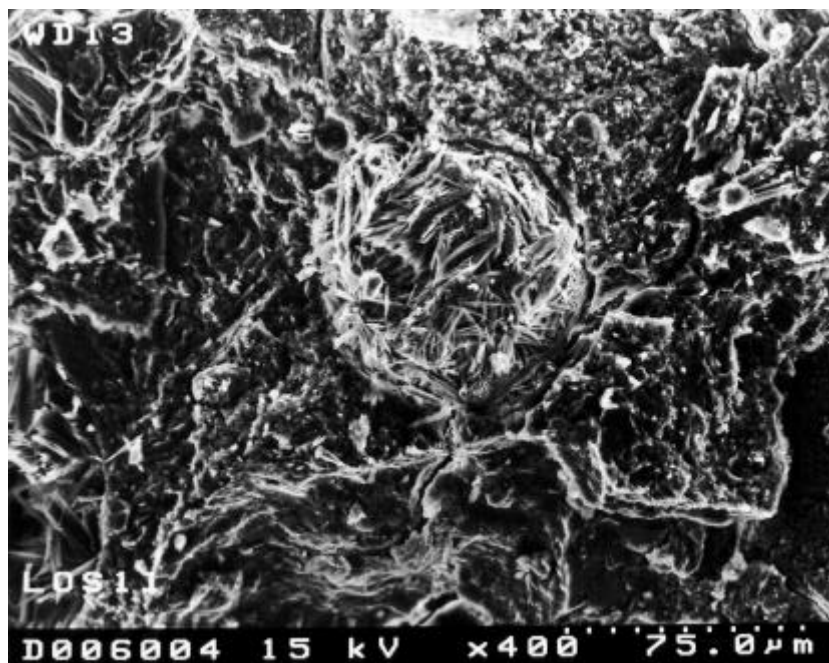


Abb. 53: Rißbildung, von einer vollständig mit Ettringit gefüllten Pore ausgehend;  
REM-Aufnahme der Bruchfläche eines rißgeschädigten Straßenbetons

Eine Rißbildung in dieser Form kann auftreten, wenn eine Volumenvergrößerung von Gefügebestandteilen (hier Poreninhalt) gegenüber ihrer Umgebung (Matrix) stattfindet [22]. Es könnte also angenommen werden, daß das Kristallwachstum in der Pore die Ursache für die Gefügeschädigung ist. Diese strahlenförmige Rißbildung wurde aber auch in der Umgebung ungefüllter bzw. nur teilweise gefüllter Poren (Abb. 54) gefunden, die in geringer geschädigten Straßenbetonen auftraten. Die Risse führten dabei durch die Schwachstellen des Gefüges, hier die Stege zu benachbarten Poren. Das wird auch in den Übersichtsaufnahmen mit geringerer Vergrößerung deutlich. Die Risse verlaufen durch geschwächte Regionen der Matrix, so daß sich beispielsweise die Luftporen am Riß wie eine Perlenkette aufreihen (Abb. 55).

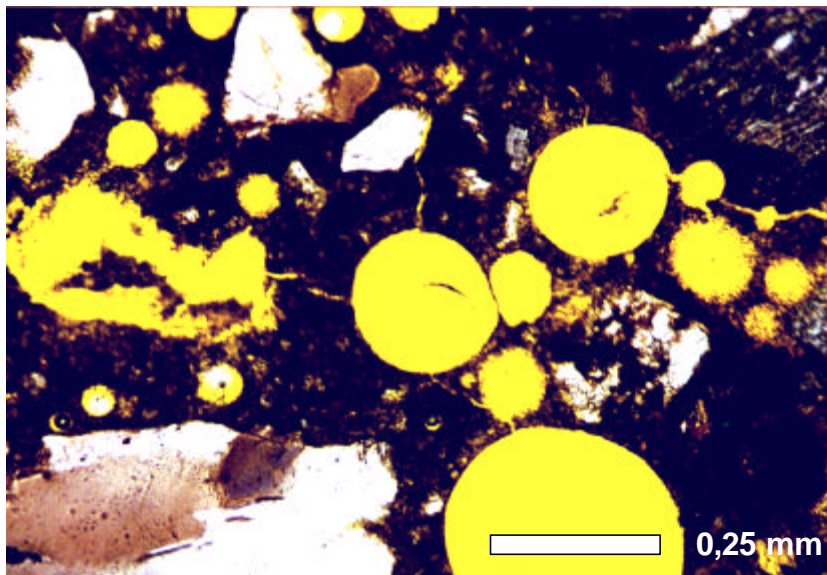


Abb. 54: Strahlenförmige Rißbildung in der Matrix um eine ungefüllte Luftpore;  
Mikroskopische Dünnschliffaufnahme eines rißgeschädigten Straßenbetons

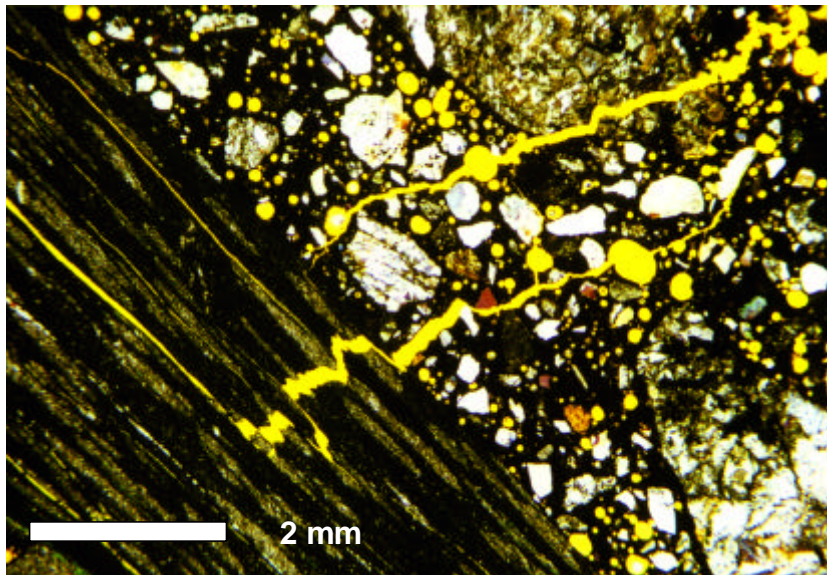


Abb. 55: Übersichtsaufnahme - Riß durch Schwachstellen der Matrix (Luftporen) und schiefrig strukturierten Zuschlag;  
Mikroskopische Dünnschliffaufnahme eines rißgeschädigten Straßenbetons

Alle untersuchten Altbetone waren laut Mischungszusammensetzung mit w/z-Werten zwischen 0,42 und 0,45, Zementgehalten von 340 - 350 kg/m<sup>3</sup> Beton und angestrebten Luftgehalten im Frischbeton zwischen 4,5 % und 5,5 % als LP-Betone hergestellt worden.

Eine Beurteilung der durch Umwelteinflüsse bereits geschädigten Betone hinsichtlich des trotz Phasenneubildungen verbliebenen wirksamen Luftporengehaltes war nicht möglich, denn bei der Bestimmung der Gesamtporosität aus Roh- und Reindichte ist der Anteil der Risse immer mit enthalten. Dadurch wiesen bei Gesamtporositäten zwischen 9,5 % und 18,5 % die am stärksten geschädigten Betone die scheinbar höchsten Werte auf. Mittels automatischer Bildanalyse an Dünnschliffen war die Bestimmung der Luftporenkennwerte Mikroluftporengehalt L 300 und Abstandsfaktor AF auch nur mit Einschränkungen möglich. Die z.T. mit Phasenneubildungen gefüllten Luftporen wurden häufig vom System nicht als Poren erkannt. Trotz dieser Schwierigkeiten wurden bei den meisten alten Betonen noch Mikroluftporengehalte  $\geq 1,5$  % und Abstandsfaktoren  $\leq 0,24$  % bestimmt, die nach [315] ausreichend für einen hohen Frost-Tausalz-Widerstand sein sollten. Da jedoch die Ermittlung dieser Kennwerte durch die Bildanalyse nur in den Gefügebereichen zwischen den Rissen möglich ist, war an stark rißgeschädigten Betonen gar keine Auswertung möglich.

Die unabhängig von den Phasenneubildungen auftretende Rißbildung spricht für die Theorie, daß die Mikroschäden im Gefüge andere Ursachen haben und die Ettringitbildung im erhärteten Beton nur zweitrangig am Schadensmechanismus beteiligt ist, eventuell als Schadensverstärker. In allen geschädigten Betonen wurde Ettringit in unterschiedlichem Maße nachgewiesen. Der höchste Schädigungsgrad korrelierte augenscheinlich mit der größten Ettringitmenge, so daß häufig die Luftporen im Gefüge durch die Phasenneubildungen kaum noch erkennbar waren. In AKR-geschädigten Betonen trat auch immer Ettringit auf, jedoch war die AKR keine notwendige Voraussetzung für eine Ettringitbildung im erhärteten Beton.

## 6.2 Untersuchungen an Straßenbetonen im Labor

Nach der Untersuchung geschädigter Straßenbetonlose blieben folgende Fragen offen:

- Welcher Mechanismus hat die Gefügeschädigungen in den durch Umwelteinflüsse belasteten Straßenbetonen ausgelöst? Ist Ettringit die Schadensursache, ein Schadensverstärker oder nur eine Schadensfolge?
- In welcher Weise wirken sich künstlich eingebrachte Luftporen bei Betonen mit niedrigen w/z-Werten hinsichtlich Ettringitbildung im erhärteten Beton aus?
- Wodurch reicherten sich die Phasenneubildungen in den ursprünglich mit Luft oder Wasser gefüllten Luftporen an?
- Welche Folgen haben die Phasenneubildungen in den künstlich eingebrachten Luftporen?

Wie bereits bei den Untersuchungen an gefügedichten Zementbetonen nachgewiesen wurde (Abschnitt 5.3.5), fördern wechselnde Temperatur- und Feuchtebelastungen die Ettringitbildung im erhärteten Beton. Deshalb wurde auch für die Untersuchungen an LP-Betonen wieder eine Wechsellagerung als zeitraffende Methode zur Simulation von Umweltbedingungen eingesetzt.

### 6.2.1 Zeitraffendes Wechsellagerungsprogramm unter Laborbedingungen

Die zuerst angewendete Wechsellagerung (Tab. 13) umfaßte relativ lange Zyklen von 20 Wochen, so daß bei einer Mindestanzahl von 3 Zyklen zum Erkennen eindeutiger Tendenzen ein Zeitraum von 60 Wochen, d.h. mehr als 1 Jahr notwendig war. Deshalb wurde das Programm



modifiziert und jeder Zyklus auf die Hälfte der Zeit verkürzt (Tab. 15). Die Proben wurden dann jeweils 4 Wechselzyklen ausgesetzt.

Belastungsstufe	Zeitraum		Temperatur	rel. Feuchte
1. Belastungsstufe (1 Zyklus)	2 Wochen	ständig	20 °C	65 %
	8 Wochen	ständig	20 °C	Wasserlagerung
2. Belastungsstufe (1 Zyklus)	2 Wochen	24 Stunden	60 °C	→ 0 %
		24 Stunden	20 °C	< 40 %
	8 Wochen	ständig	20 °C	Wasserlagerung
	24 Stunden	4 Stunden	20 °C → -20 °C	wassergesättigt
		3 Stunden	-20 °C	
		4 Stunden	-20 °C → 20 °C	
3. Belastungsstufe (1 Zyklus)		1 Stunde	20 °C	
	2 Wochen	ständig	60 °C	→ 0 %
	8 Wochen	ständig	20 °C	Wasserlagerung
	24 Stunden	4 Stunden	20 °C → -20 °C	wassergesättigt
		3 Stunden	-20 °C	
		4 Stunden	-20 °C → 20 °C	
		1 Stunde	20 °C	

Trocknung
  Wasserlagerung
  Frost

Tab. 15: Wechsellagerungsprogramm mit gekürzten Wechselzyklen für Straßenbeton

Die **1. Belastungsstufe** beinhaltet für die Vergleichsproben wieder reine Feuchtwechsel bei konstanter Temperatur von 20 °C.

In der **2. Belastungsstufe** wurden während der Trocknungsphase Temperaturschwankungen zwischen 20 °C und 60 °C simuliert. Unter natürlichen Bedingungen treten, bedingt durch den Tagesrhythmus, die hohen Temperaturen nicht konstant über eine längere Zeit auf, so daß Temperaturschwankungen als praxisnäher eingestuft werden können. Temperaturunterschiede von 40 K waren bei den Temperaturmessungen in freibewitterten Betonelementen unter Punkt 5.2 dieser Arbeit als relevant ermittelt worden. Angaben in der Literatur [324, 325] bestätigen diese Größenordnung.

Zusätzlich wurden in der **2. und 3. Belastungsstufe** 2 Frost-Tau-Wechsel im Anschluß an die Wasserlagerungsphase durchgeführt, so daß auch der Niedrig-Temperaturbereich im Simulationsprogramm inbegriffen ist. Das Befrosten erfolgte an Luft, wobei das Temperaturregime dabei so eingestellt wurde, daß der Temperaturverlauf in der Probenmitte weitgehend der Temperaturkurve beim CDF-Verfahren [309, 311] entsprach.

Die **3. Belastungsstufe** beinhaltet weiterhin eine während der gesamten Trocknungsphase konstante Temperatur von 60 °C und ist aufgrund der Dauer der Einwirkung dieser Temperatur schon als extreme Belastung einzustufen.

Eine **4. Belastungsstufe** wurde nicht mehr angewendet, da 105 °C keine für den Straßenbeton praxisrelevante Temperatur darstellt.

## 6.2.2 Zusammensetzung der Betone und Variation der Randbedingungen

Die Untersuchungen erfolgten an 2 verschiedenen Straßenbetonen aus aktuellen Baumaßnahmen. Um den Einfluß der Fertigungstechnologie mit zu erfassen, wurden die Proben, Balken der Größe 100 mm x 100 mm x 400 mm, nicht gesondert hergestellt, sondern jeweils direkt aus einem betonierten Straßenabschnitt beim Fugenschneiden entnommen. Die Entnahmestellen stellten den Anschlußbereich zu Schwarzdecken-Abschnitten dar.

Bei der Zusammensetzung und Herstellung von Straßenbetonen sind die Anforderungen der ZTV Beton-StB 93 (Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Fahrbahndecken aus Beton [334]) und die ergänzenden Vorschriften für die Eigenschaften der Zemente nach den Allgemeinen Rundschreiben Straßenbau [335, 336] zu beachten, so daß die Mischungszusammensetzungen beider Betone sehr ähnlich waren (Tab. 16).

Die Zuschläge müssen einen erhöhten Frostwiderstand eFT nach DIN 4226 [337] aufweisen. Es sind mindestens 3 Korngruppen (0/2, 2/8, > 8 oder 0/4, 4/8, > 8) einzusetzen, wobei von der Fraktion > 8 mm mindestens 50 % in Form eines gebrochenen Zuschlages vorliegen müssen, der Anteil des gebrochenen Zuschlages am Gesamtzuschlag muß mindestens 35 % betragen [334]. Es wird meist mit einem Größtkorn von 22 mm in der Deckschicht gearbeitet. Die für die beiden Straßenbetone verwendeten Zuschläge sind in Tab. 17 aufgelistet.

Bestandteil			Straßenbeton 1	Straßenbeton 2
Zement CEM I 32,5 R	kg/m <sup>3</sup>		340	340
Wasser	kg/m <sup>3</sup>		153	153
Zuschlag	kg/m <sup>3</sup>		1894	1825
Sand	0/2	%	29	27
Kies	2/8	%	11	16
Splitt	8/16	%	30	22
Edelsplitt	16/22	%	30	35
w/z			0,45	0,45
LP-Gehalt	%		4,5	5,5
Zusatzmittel			LP	LP + BV
Konsistenz			KS 1,30 - 1,35	KS 1,27 - 1,33

Tab. 16: Betonzusammensetzung Straßenbetone (LP-Beton) lt. Eignungsprüfung

Kornklasse	Straßenbeton 1		Straßenbeton 2	
	Zuschlagart	Rohdichte in g/cm <sup>3</sup>	Zuschlagart	Rohdichte in g/cm <sup>3</sup>
Sand 0/2	feldspathaltiger Quarzsand	2,45	feldspathaltiger Quarzsand	2,62
Kies 2/8	Quarzkies	2,63	feldspathaltiger Quarzkies	2,64
Splitt 8/16	Diabas	2,79	Pyroxen-quarzporphyr	2,67
Edelsplitt 16/22	Diabas	2,81	Pyroxen-quarzporphyr	2,65

Tab. 17: Verwendete Zuschläge für Straßenbetone

	Straßenzement 1	Straßenzement 2	Anforderungen ARS 18/98 [336]
Trockenverlust 100 °C %	0,5	-	
Glühverlust 1000 °C %	2,3	2,4	
Bestandteil in %			
SiO <sub>2</sub>	19,5	19,8	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,7	4,9	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7	3,0	
CaO	64,1	64,0	
MgO	0,5	1,7	
K <sub>2</sub> O <sub>gesamt</sub>	1,03	1,28	
Na <sub>2</sub> O <sub>gesamt</sub>	0,11	0,15	
Na <sub>2</sub> O-Äquiv. <sub>ges.</sub>	<b>0,79</b>	<b>0,99</b>	<b>£ 1,0</b>
K <sub>2</sub> O <sub>wasserlöslich</sub>	0,85	1,06	
Na <sub>2</sub> O <sub>wasserlöslich</sub>	0,06	0,07	
Na <sub>2</sub> O-Äquiv. <sub>wl.</sub>	<b>0,62</b>	<b>0,77</b>	
SO <sub>3</sub>	<b>3,2</b>	<b>2,8</b>	
CaO <sub>frei</sub>	1,0	1,3	
C <sub>3</sub> S nach Bogue	57,4	59,5	
C <sub>2</sub> S nach Bogue	12,7	11,9	
C <sub>3</sub> A nach Bogue	10,5	7,9	
C <sub>4</sub> AF nach Bogue	8,2	9,1	
SO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> molar	0,71	0,72	
(SO <sub>3</sub> ) <sup>2</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aktiv	2,58	2,63	
Dichte g/cm <sup>3</sup>	3,189	3,147	
A <sub>0</sub> cm <sup>2</sup> /g	3120	3080	≤ 3500
WA %	25,6	26,3	≤ 28 %
EA h:min	1:50	2:03	≥ 2:00
EE h:min	2:28	3:00	
Raumbest. mm	1,8	2,0	
β <sub>D</sub> - 2d N/mm <sup>2</sup>	26,1	27,1	≤ 29,0
β <sub>D</sub> - 7d N/mm <sup>2</sup>	43,7	37,8	
β <sub>D</sub> - 28d N/mm <sup>2</sup>	49,7	46,4	
β <sub>BZ</sub> - 2d N/mm <sup>2</sup>	5,6	5,1	
β <sub>BZ</sub> - 7d N/mm <sup>2</sup>	7,8	6,6	
β <sub>BZ</sub> - 28d N/mm <sup>2</sup>	8,3	7,9	

Tab. 18: Charakterisierung der für die Straßenbetone verwendeten Zemente

Der Mindestzementgehalt ist mit 340 kg/m<sup>3</sup> Beton festgelegt [334], der Gesamtanteil an Mehlkorn und Feinstsand darf einen Wert von 450 kg pro m<sup>3</sup> verdichtetem Frischbeton nicht übersteigen. Da Schäden an Betondecken teilweise mit dem Alkaligehalt des Zementes in Zusammenhang gebracht wurden, wurde nach dem Allgemeinen Rundschreiben Straßenbau (ARS) 18/98 [336] der zulässige Alkaligehalt der CEM I für den Fahrbahndeckenbau unabhängig von der Festigkeitsklasse auf ein Na<sub>2</sub>O-Äquivalent ≤ 1,0 % begrenzt. Die in dem vorangegangenen ARS 19/95 [335] bereits festgelegten Anforderungen für CEMI 32,5 R (Wasseranspruch WA ≤ 28 %; 2-Tage-Druckfestigkeit β<sub>D, 2d</sub> ≤ 29,0 N/mm<sup>2</sup>; spezifische Oberfläche A<sub>0</sub> ≤ 3500 cm<sup>2</sup>/g) zielten auch auf eine Begrenzung des Alkaligehaltes, wobei davon ausgegangen wurde, daß Zemente mit höheren Alkaligehalten diese Anforderungen kaum

erfüllen können. Es ist jedoch möglich, durch sehr grobes Aufmahlen der Zemente den Wasseranspruch und die 2-Tage-Festigkeit so zu verringern, daß auch alkalreichere Zemente die im ARS 19/95 festgelegten Anforderungen erfüllen (siehe Abb. 56). Somit mußte eine direkte Begrenzung des Gesamtalkaligehaltes festgelegt werden.

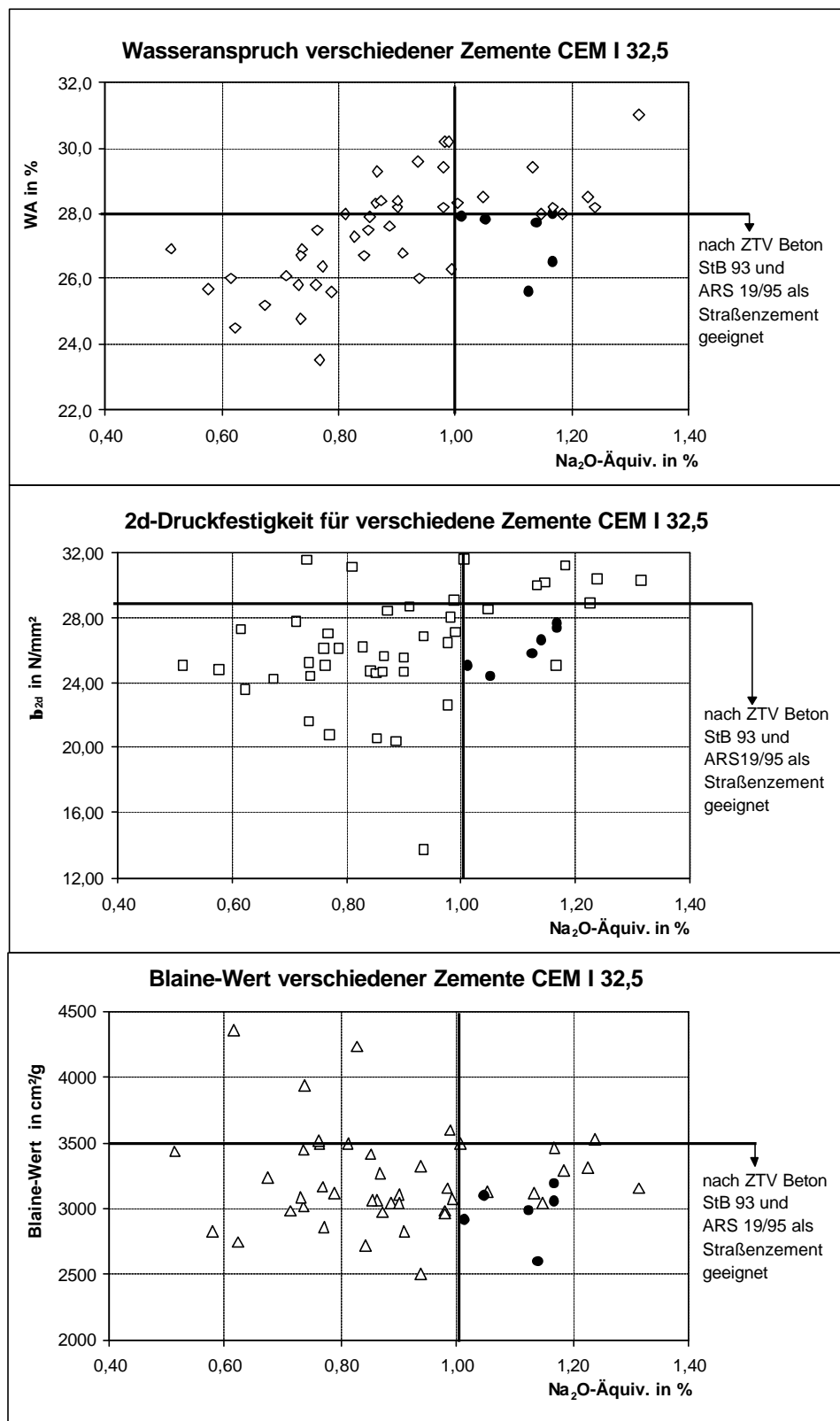


Abb. 56: 6 von 50 Zementen (gefüllte Zeichen) erfüllen alle Anforderungen nach ARS 19/95 und überschreiten trotzdem ein Na<sub>2</sub>O-Äquivalent von 1,0 %

Die Angaben zur Charakterisierung der beiden verwendeten Zemente sind in Tab. 18 enthalten. Sie erfüllen die Anforderungen an Straßenzemente mit der Ausnahme, daß Zement 1 einen etwas zu frühen Erstarrungsbeginn aufweist.

Für Beton mit hohem Frost- und Tausalz-Widerstand ist der Wasser-Zement-Wert durch die DIN 1045 [316] schon auf höchstens 0,50 begrenzt. Beim Betondeckenbau liegt der w/z-Wert im allgemeinen wesentlich niedriger, meist unterhalb 0,45. Damit der Beton für die Herstellung mit Gleitfertigern geeignet ist, wird als Konsistenz in der Regel KS mit Verdichtungsmaßen zwischen 1,40 und 1,30 angestrebt. Der für einen Beton mit hohem Frost- und Tausalz-Widerstand notwendige Mindest-Luftgehalt im Frischbeton hängt vom verwendeten Größtkorn ab und ist für Betone mit  $w/z \geq 0,40$  und einem Größtkorn von 22 mm auf  $\geq 4,5 \%$  festgelegt, bei Verwendung von Verflüssigern oder Fließmitteln  $\geq 5,5 \%$  [315]. Dadurch ergeben sich die Unterschiede im angestrebten LP-Gehalt zwischen den untersuchten Betonen (Tab. 16).

### **6.2.3 Veränderung der Festbetonkenngrößen und Gefügeveränderungen**

Die Straßenbetonbalken wurden nach der Entnahme aus der Fahrbahndecke im Klimaraum bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchte gelagert und wiederum im Alter von 28 Tagen den verschiedenen Belastungsstufen der beschriebenen Wechsellagerung unterzogen. Jeweils 3 Probekörper wurden der gleichen Behandlung unterzogen, so daß sich die dargestellten Meßwerte als Mittelwerte aus 3 Einzelmessungen ergeben. Die während der Wechsellagerung eintretenden Gefügeveränderungen wurden durch die bereits als geeignet angesehenen Längenänderungs- und Ultraschall-Messungen, Wägung sowie rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zu Beginn der Wechsellagerung, nach jeder Trocknungsphase und wöchentlich während der Wasserlagerung erfaßt.

#### **6.2.3.1 Dehnung**

Auch bei den Straßenbetonen wurde eine eindeutige Abhängigkeit des Dehnungsverhaltens von der Temperaturbelastung in den Trocknungsphasen der Wechsellagerung nachgewiesen (Abb. 57, Abb. 58). Die Proben der 3. Belastungsstufe wiesen während der Wechsellagerung auch die größten Dehnungen auf, die tendenziell mit zunehmender Behandlungsdauer weiter anstiegen. Weiterhin zeigte der Straßenbeton 2 nach dem 2. Wechselzyklus einen deutlich steileren Anstieg der Dehnung als der Straßenbeton 1 und erreichte nach 4 Wechselzyklen eine Gesamtdehnung über 1,3 mm/m (Abb. 59).

Während die Vergleichsproben nach Einwirkung der 1. Belastungsstufe überwiegend eine reine Feuchtedehnung aufwiesen, die weitestgehend reversibel ist, sind die irreversiblen Dehnungsanteile nach Einwirkung der 3. Belastungsstufe ein eindeutiger Hinweis auf eingetretene Gefügeveränderungen. Um die rein feuchtigkeitsbedingten Längenänderungen (1. Belastungsstufe) von den durch Gefügeveränderungen (infolge Temperaturbelastung bei der 3. Belastungsstufe) hervorgerufenen Dehnungen zu trennen, wurde für die Dehnung die Differenz zwischen 3. und 1. Belastungsstufe gebildet (Abb. 60). Diese Differenz stellt den durch die erhöhte Temperaturbelastung verursachten Teil der Dehnung dar, der Gefügeveränderungen widerspiegelt. Wird dieser Anteil der Dehnung größer als die allgemein angegebene Grenze von 0,5 mm/m, so ist mit Beeinträchtigungen der Festbetoneigenschaften zu rechnen. Das war nach vier Wechselzyklen nur bei dem untersuchten Straßenbeton 2 der Fall. Die erreichte maximale Dehnungsdifferenz lag hier bei 1,1 mm/m. Eine sichtbare Rißbildung war jedoch noch nicht nachweisbar.

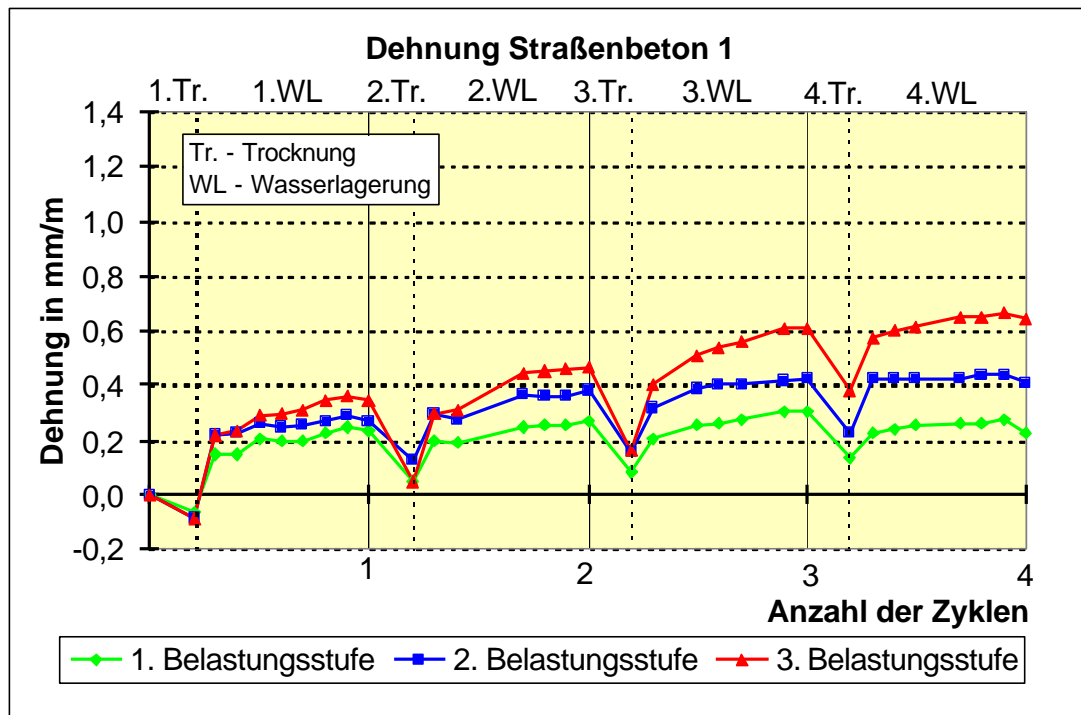


Abb. 57: Dehnung des Straßenbetons 1 während der Wechsellagerung

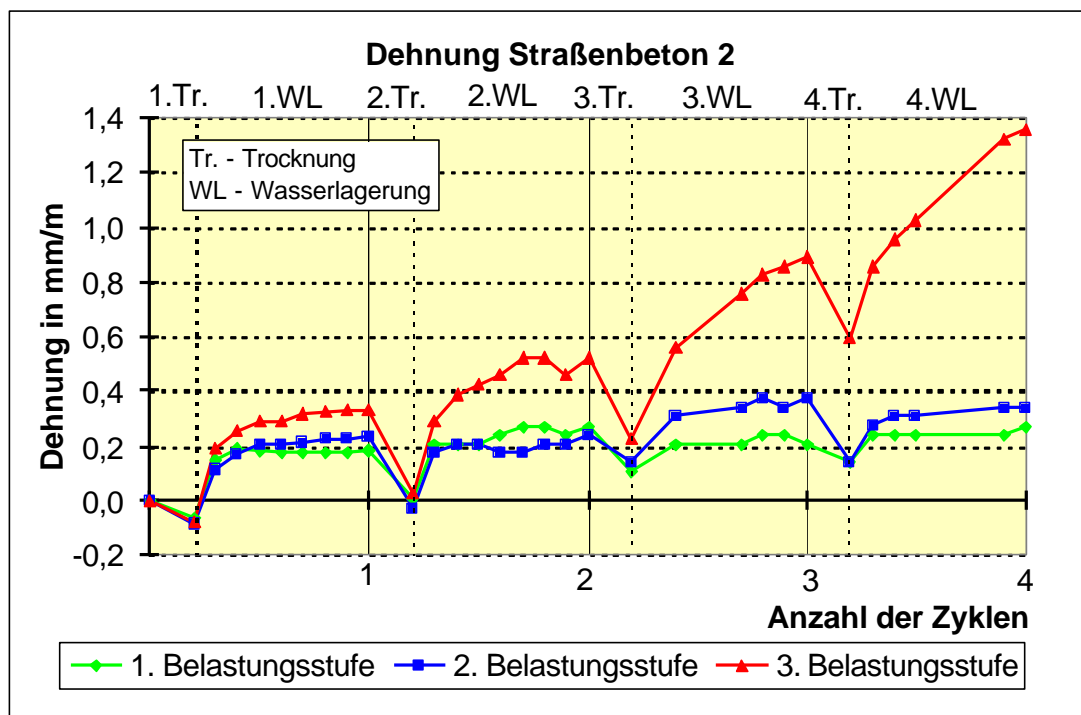


Abb. 58: Dehnung des Straßenbetons 2 während der Wechsellagerung

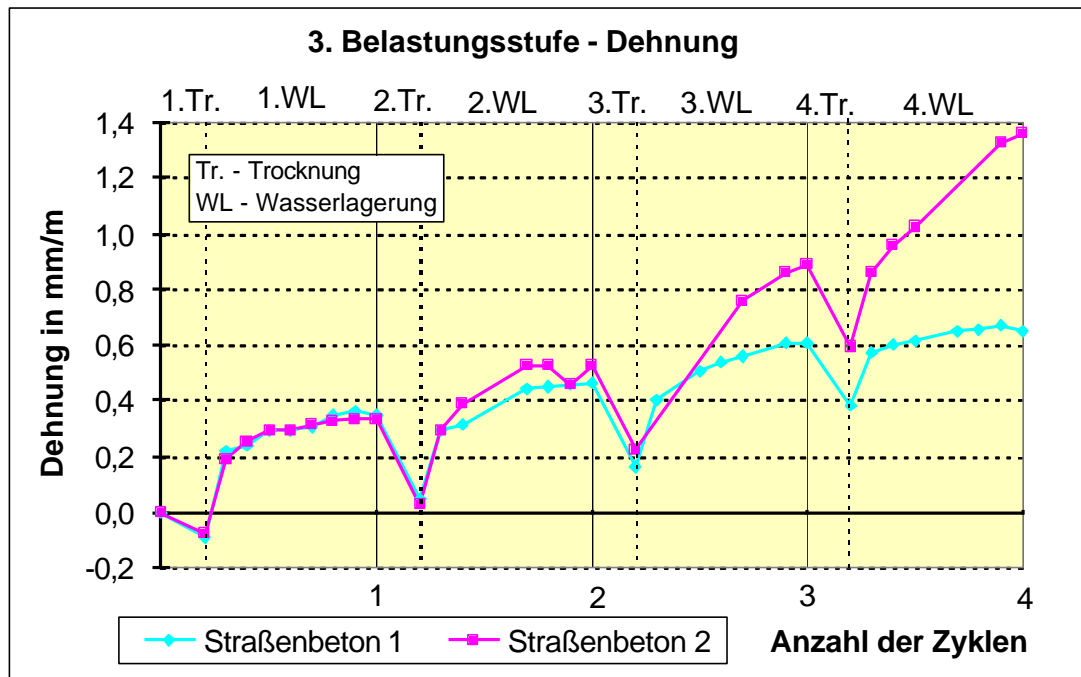


Abb. 59: Vergleich der Dehnung der Straßenbetone 1 und 2 während der Wechsellagerung bei Einwirkung der 3. Belastungsstufe

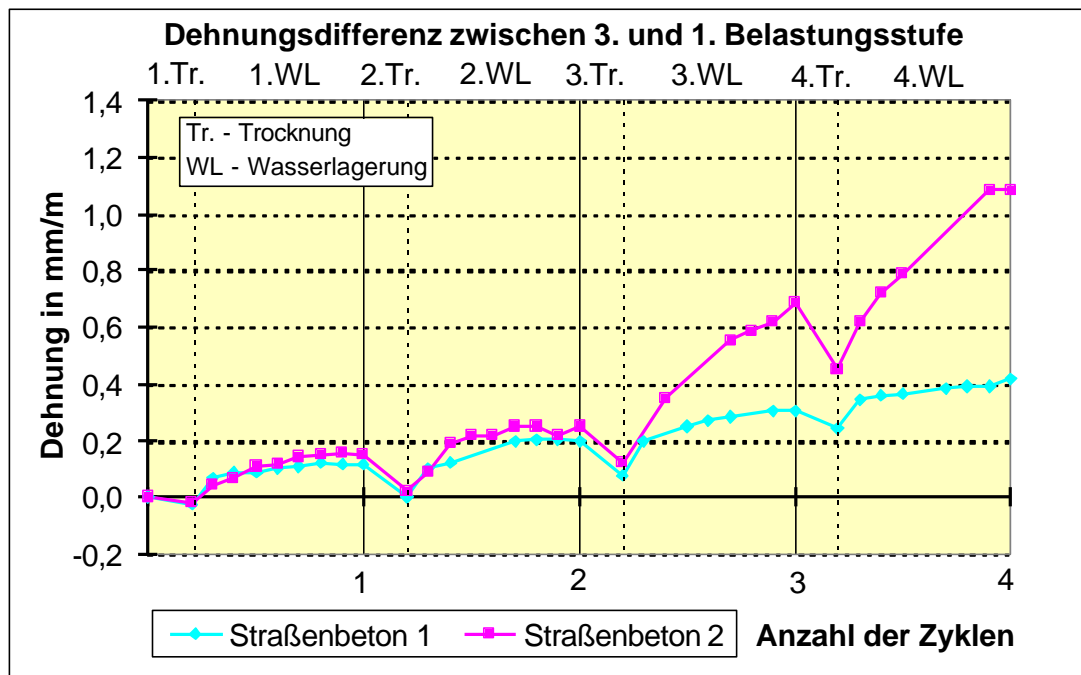


Abb. 60: Dehnungsdifferenz zwischen 3. und 1. Belastungsstufe während der Wechsellagerung der Straßenbetone 1 und 2

Eine Gegenüberstellung der erreichten Maximaldehnung nach 3 Wechsellagerungszyklen von LP-freien Feinkornbetonprismen (Abschnitt 5.3.1: Sulfatgehalt des Zementes 3,5 % - lange Wechselzyklen) und LP-haltigen Straßenbetonbalken (Straßenbeton 1 - gekürzte Wechselzyklen) aus Zementen mit ähnlichen Sulfatgehalten ist in Abb. 61 dargestellt. Die Dehnungen beider Betone lagen nach Einwirkung der 1. Belastungsstufe trotz unterschiedlicher Zykluslänge, Probekörpergröße und abweichendem Zementgehalt in der gleichen Größenordnung, jedoch wurden nach Einwirkung der 3. Belastungsstufe Dehnungen gemessen, die sich um mehr als eine Zehnerpotenz unterschieden.

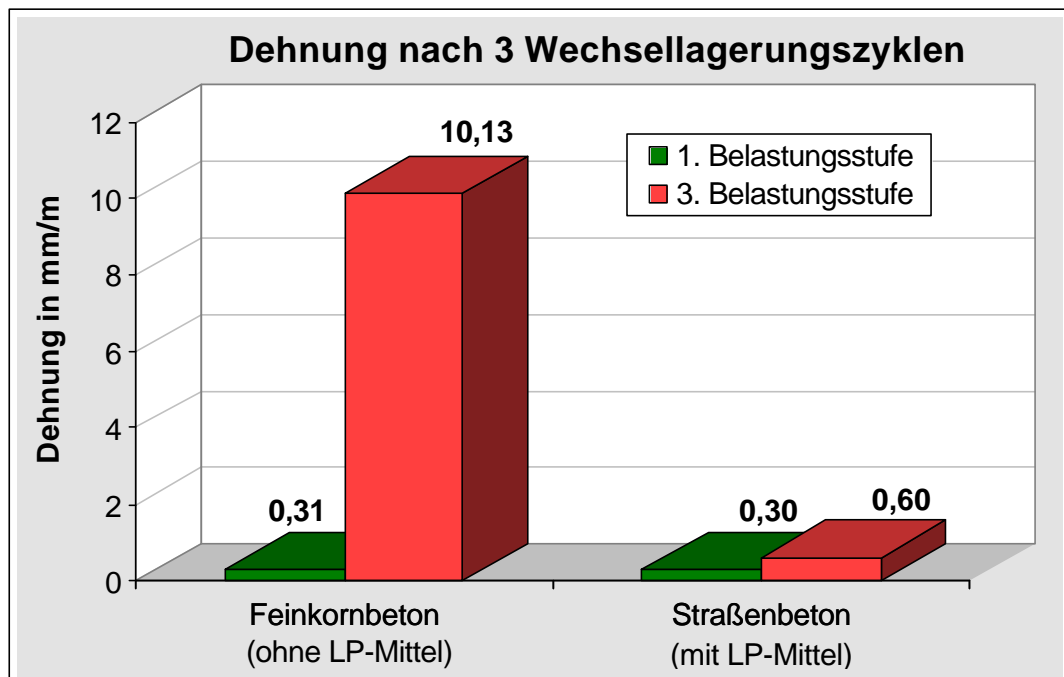


Abb. 61: Vergleich der erreichten Maximaldehnung nach 3 Wechsellagerungszyklen von Feinkornbetonprismen und Straßenbeton

Daraus ist abzuleiten, daß sich das durch die künstlich eingebrachten Luftporen veränderte Porengefüge mit zunehmender Belastungstemperatur während der Wechsellagerung positiv auswirkt.

#### 6.2.3.2 Masseänderung

Die Massedifferenz der Proben zwischen Trocknung und Wasserlagerung während der Wechsellagerung zeigte erwartungsgemäß eine eindeutige Abhängigkeit von der Belastungsstufe (Trocknungstemperatur). Die Behandlung bei der 3. Belastungsstufe bewirkte durch die erhöhte Trocknungstemperatur die höchste Intensität der Trocknung und damit einen verstärkten Feuchte- und Stofftransport durch das Gefüge, was sich in den großen Masseänderungen während der Wechsellagerung von ca. 3,0 - 3,5 % widerspiegelt (Abb. 62, Abb. 63). Dem gegenüber waren die Masseänderungen und damit auch der Feuchtetransport im Gefüge des Vergleichsbetons (1. Belastungsstufe) mit ca. 0,5 - 0,8 % nur gering.

Während die Masseänderungen des Straßenbetons 1 noch nahezu reversibel waren, wurde bei Straßenbeton 2 in der 2. und 3. Belastungsstufe eine leichte Vergrößerung der Wasseraufnahme mit zunehmender Anzahl der Wechselzyklen festgestellt, die auf die bei den Dehnungsmessungen nachgewiesenen Gefügeveränderungen hinweist. Jedoch wird deutlich, daß der extreme Anstieg der Dehnung nicht mit einer ebenso verstärkten Wasseraufnahme verbunden ist.



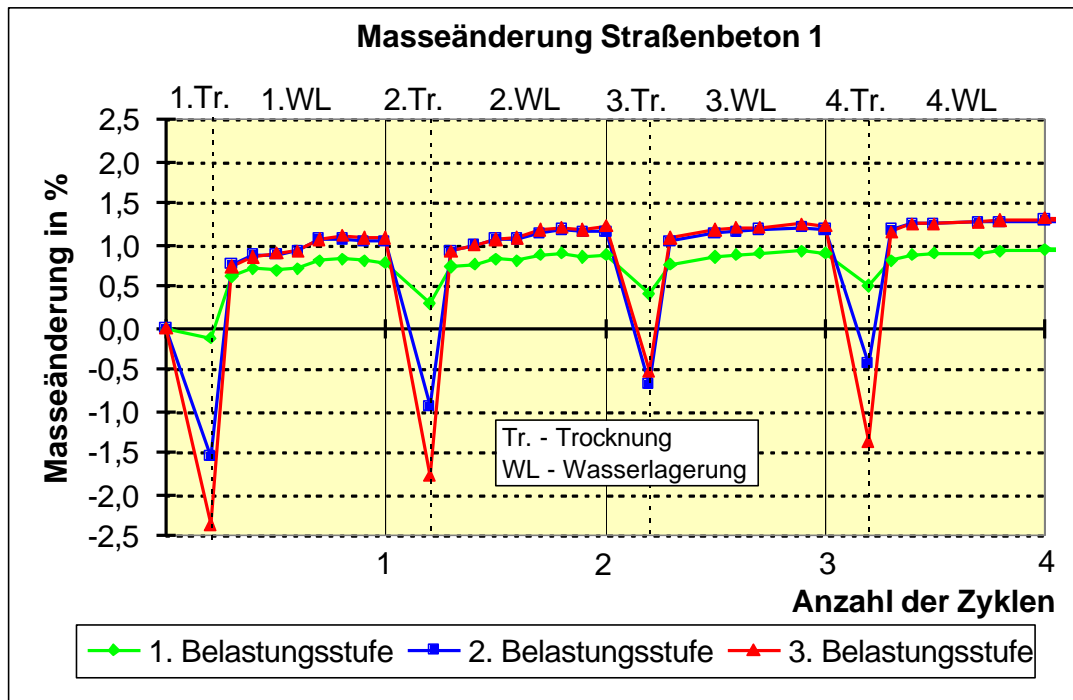


Abb. 62: Masseänderung des Straßenbetons 1 während der Wechsellagerung

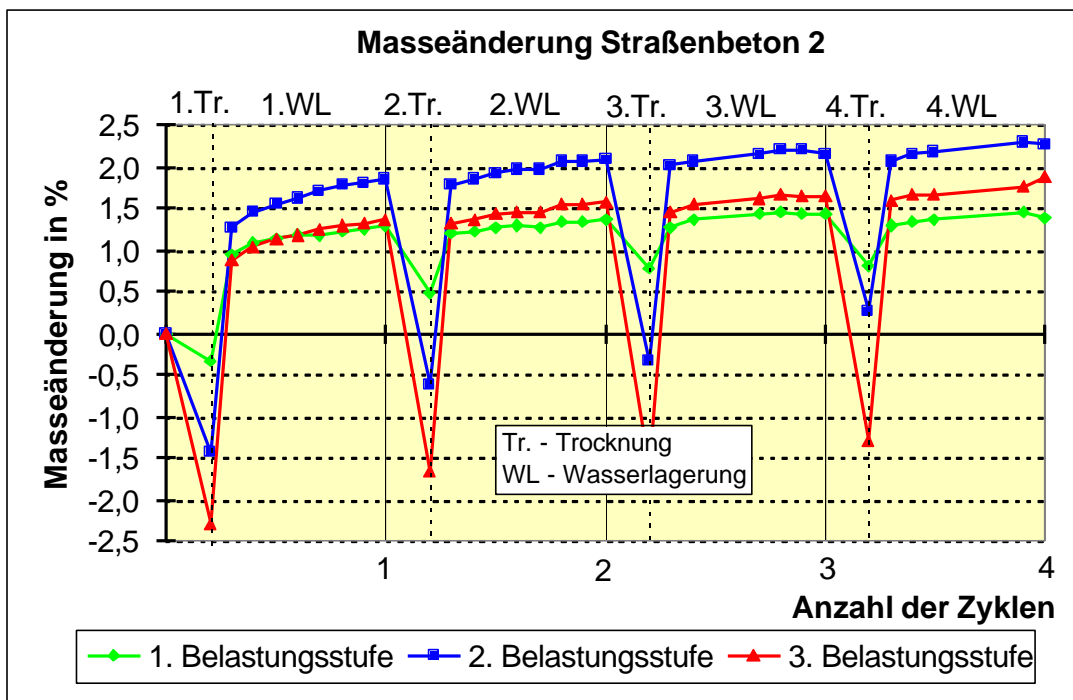


Abb. 63: Masseänderung des Straßenbetons 2 während der Wechsellagerung

### 6.2.3.3 Ultraschall-Geschwindigkeit und dynamischer E-Modul

Zu Beginn und während des Verlaufes der Wechsellagerung wurden zur weiteren Einschätzung der Gefügeveränderungen die **Ultraschall-Geschwindigkeiten** mittels Durchschallung ermittelt. Da sowohl die Gefügeveränderungen als auch der sich während der Wechsellagerung ändernde Feuchtigkeitsgehalt der Proben Einfluß auf die Übertragungseigenschaften des Gefüges und damit auf die Ultraschall-Geschwindigkeit haben, können für Vergleiche nur Meßwerte herangezogen werden, die bei gleichem Feuchtezustand der Proben ermittelt wurden. Da der Porenfüllungsgrad der Proben am Ende der Trocknungsphasen in Abhängigkeit vom

Gefüge und der Trocknungstemperatur Unterschiede aufweist, ist eine Vergleichbarkeit bei diesen Untersuchungen nur am Ende der Wasserlagerungsphasen im wassergesättigten Zustand gegeben. Gefügeunterschiede sind in diesem Zustand eindeutig nachweisbar.

Die Entwicklung der Ultraschall-Geschwindigkeit während der Wechsellagerung wurde als Änderung der Ultraschall-Geschwindigkeit  $\Delta v_{US}$  in m/s im Vergleich zum 28. Tag (Ausgangswert der Wechsellagerungen) in Abb. 64 und Abb. 65 dargestellt.

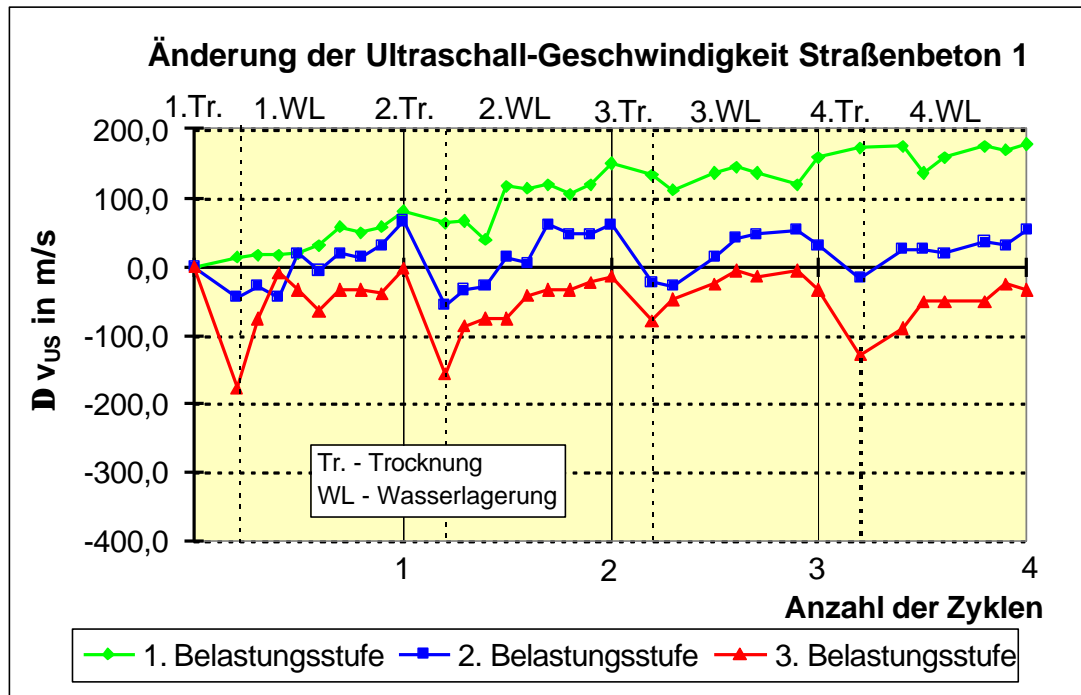


Abb. 64: Veränderung der Ultraschall-Geschwindigkeit während der Wechsellagerung des Straßenbetons 1

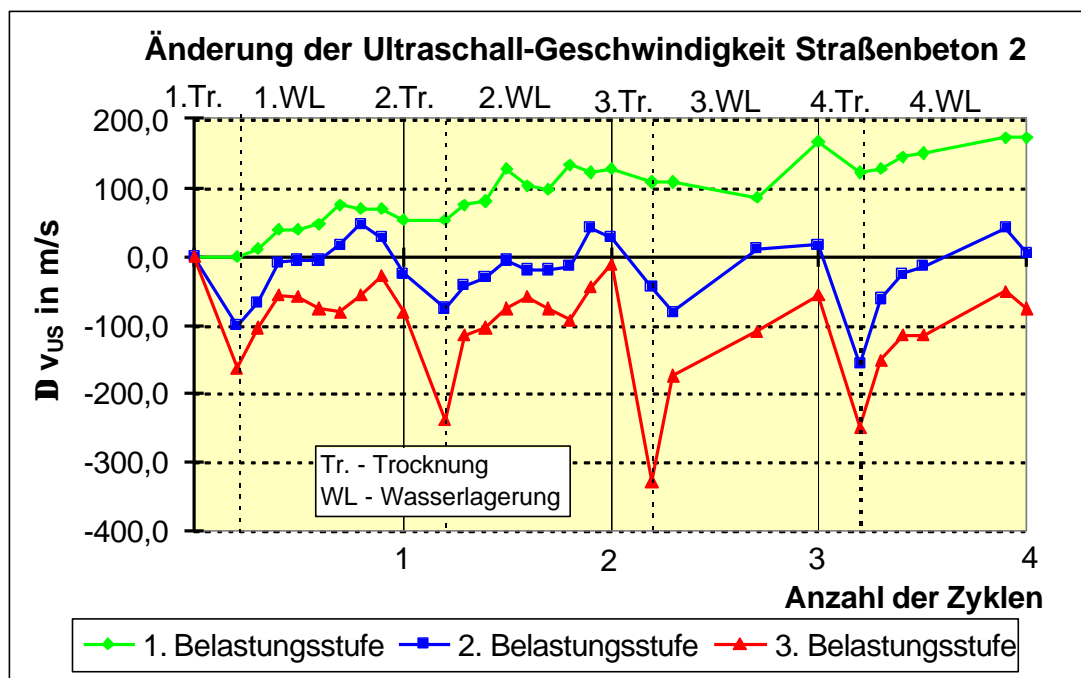


Abb. 65: Veränderung der Ultraschall-Geschwindigkeit während der Wechsellagerung des Straßenbetons 2

Wiederum wurde eine Abstufung der Übertragungseigenschaften der Betone hinsichtlich der Belastungsstufen in der Wechsellagerung deutlich. Der Anstieg der Ultraschall-Geschwindigkeit für beide Straßenbetone nach Einwirkung der 1. Belastungsstufe wies auf eine Gefügeverbesserung durch fortschreitende Hydratation bei ausreichendem Wasserangebot hin. Nach Einwirkung der 2. Belastungsstufe waren die Geschwindigkeitsänderungen vor allem auf die schwankenden Feuchtigkeitsgehalte während der Wechsellagerung zurückzuführen, eine Gefügeverbesserung war nicht mehr nachweisbar. Durch die Einwirkung der 3. Belastungsstufe sank die Ultraschall-Geschwindigkeit und erreichte auch am Ende der Wasserlagerungsperioden den Ausgangswert vom 28. Tag nicht mehr. Besonders für den Straßenbeton 2 wurde damit, parallel zu der starken Dehnung, eine Verschlechterung der Festbetoneigenschaften nachgewiesen.

Dieses Ergebnis wird auch durch die  **$E_{\text{dyn}}$ -Modul-Änderung** im Laufe der Wechsellagerung (bezogen auf den ausgleichsfeuchten Zustand zu Beginn der Probenbehandlung) verdeutlicht. Die Ermittlung des dynamischen E-Moduls erfolgte vor der Wechsellagerung (28 d-Wert) und nach jeder Trocknungs- und Wasserlagerungsperiode durch die Eigenschwingzeitmessung nach Impulsanregung. Bei gleichem Feuchtegehalt bedeutet eine E-Modul-Änderung mit positivem Vorzeichen eine Gefügeverbesserung, negative Werte sind hingegen ein Hinweis auf Gefügeschäden. Der dynamische E-Modul steigt jedoch auch im wassergesättigten Zustand, ohne daß tatsächlich eine Gefügeverbesserung eingetreten ist, ebenso sinkt er bei Austrocknung. Da der Feuchtegehalt, wie auch bei den Ultraschall-Messungen, wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis hat, ist ein Vergleich der Werte wieder nur im wassergesättigten Zustand sinnvoll.

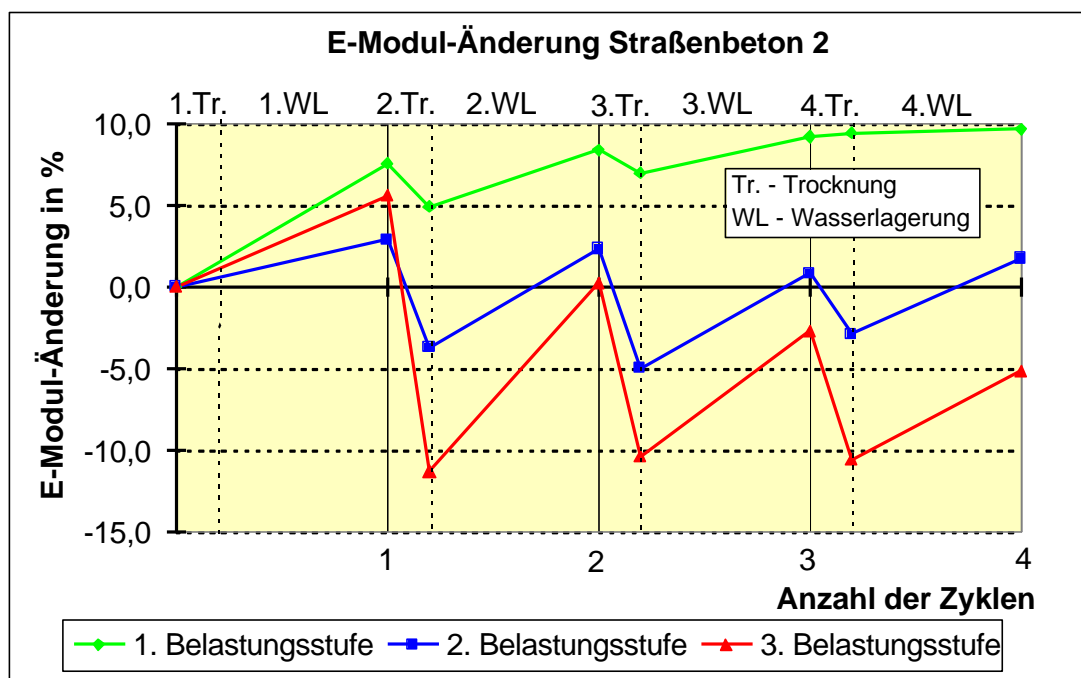


Abb. 66: Änderung des dynamischen E-Moduls während der Wechsellagerung des Straßenbetons 2

Die am Straßenbeton 2 ermittelten Ergebnisse sind in Abb. 66 dargestellt. An den Vergleichsproben, die der Behandlung der 1. Belastungsstufe ausgesetzt waren, wurde eine stetig steigende Tendenz des dynamischen E-Moduls mit einem Zuwachs von fast 10 % nach 4 Wasserlagerungsperioden festgestellt. Durch die Behandlung der 2. Belastungsstufe war keine Gefügeverbesserung der Proben mehr möglich und der E-Modul blieb während der Wechsellagerung etwa gleich. Die Proben, die der Wechsellagerung der 3. Belastungsstufe ausgesetzt waren, zeigten eine fallende Tendenz des dynamischen E-Moduls, so daß selbst im wassergesättigten Zustand nach 4 Wechsellagerungsperioden ein  $E_{\text{dyn.}}$ -Modul-Rückgang von 5 % ermittelt wurde. Damit wird eine Beeinträchtigung der Festbetoneigenschaften des Straßenbetons 2 durch die Wechsellagerung der 3. Belastungsstufe nachgewiesen.

#### 6.2.3.4 Mikroskopische Untersuchungen

Orientierende Untersuchungen wurden an **Dünnschliffen** vorgenommen. Sie bestätigten die Gefügeveränderungen und Schädigungen, auf die bereits durch die Veränderung der Festbetonkenngrößen geschlossen wurde. Nach 4 Wechsellagerungszyklen waren die Poren der Proben aus der 1. Belastungsstufe überwiegend frei von Phasenneubildungen. Nur vereinzelt wurden an den Wänden größerer Poren Anreicherungen kristalliner Phasen gefunden (Abb. 67), die in parallelen Untersuchungen am REM als Ettringit identifiziert werden konnten. Nach der Wechsellagerung der 3. Belastungsstufe wurden in großem Umfang Phasenneubildungen in den Poren nachgewiesen. Im Dünnschliff erfaßte kleine Poren und Anschnitte großer Poren in der Nähe des Scheitels waren aufgrund des hohen Füllungsgrades kaum noch als Poren erkennbar (Abb. 68).

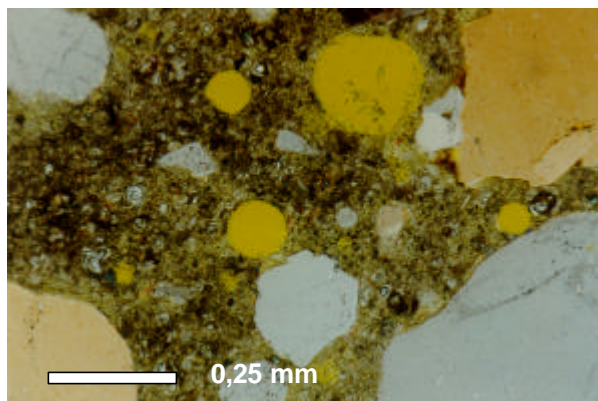


Abb. 67: 1. Belastungsstufe:  
Vereinzelte Phasenneubildungen  
in einer Pore;  
Dünnschliffaufnahmen von Straßenbeton 1 nach 4 Wechselzyklen

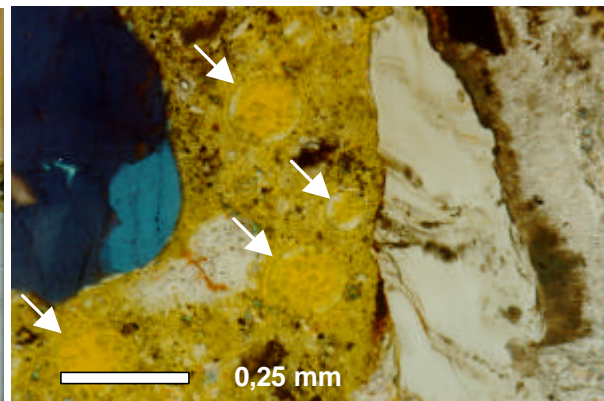


Abb. 68: 3. Belastungsstufe:  
Mit Phasenneubildungen  
ausgefüllte Poren;  
Dünnschliffaufnahmen von Straßenbeton 1 nach 4 Wechselzyklen

Die Abhängigkeit des Porenfüllungsgrades von der Belastungsstufe der Wechsellagerung wurde auch bei den **rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen** deutlich.

#### 1. Belastungsstufe

Nach dem 1. Zyklus (am Ende der 1. Wasserlagerung) wurden in einigen Poren bereits einzelne Kristalle sowohl von Ettringit als auch von Monosulfat gefunden. Nach dem 2. Zyklus (am Ende der 2. Wasserlagerung) waren dann in fast allen Poren und in den Kontaktzonen von Zuschlag und Zementstein geringe Mengen an Phasenneubildungen zu beobachten. Es handelte sich dabei um Ettringit, meist zusammen mit Portlandit. An den Porenwänden der Luftporen, vermutlich an den Mündungen von Kapillarporen, waren kleine kugelförmige Kristallformationen von Ettringit zu erkennen (Abb. 69).



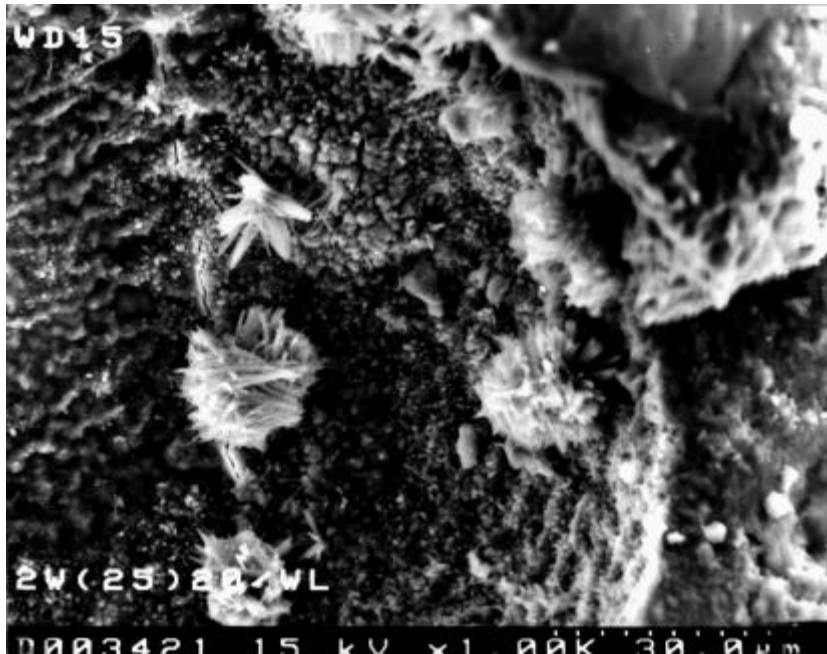


Abb. 69: Kugelförmige Formationen von Ettringit-Kristallen an einer Porenwand;  
REM-Aufnahme von Straßenbeton 2 nach 2 Wechselzyklen der 1. Belastungsstufe

Ettringit trat fast ausschließlich in diesen kugelförmigen Kristallformationen auf. Diese entstanden wahrscheinlich durch die Mobilisierung der Phasenbestandteile im Wasser und ihre lokale Anreicherung in Defekt- oder Schwachstellen des Gefüges, wie z.B. Kontaktzonen zwischen Zuschlag und Zementstein oder Luftporen, an denen der Kapillartransport unterbrochen wurde. Mit zunehmender Anzahl der Wechselzyklen wuchsen diese Kristallformationen. Vereinzelt wurden auch sehr feine nadelförmige Einzelkristalle gefunden.

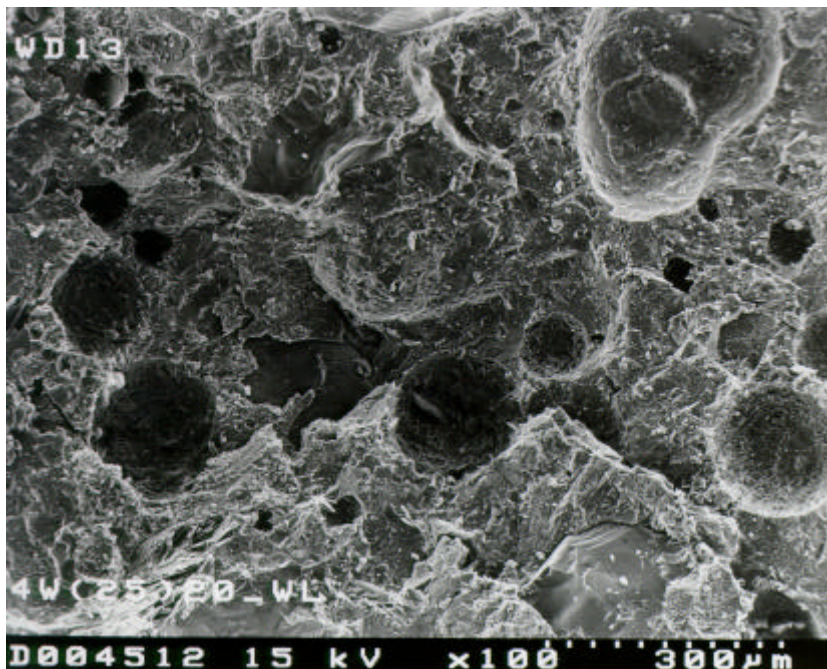


Abb. 70: Vielzahl weitestgehend ungefüllter Luftporen mit Durchmessern zwischen 50-300 µm;  
REM-Aufnahme von Straßenbeton 2 nach 4 Wechselzyklen der 1. Belastungsstufe

Bei den Wechsellagerungen der niedrigsten Belastungsstufe war die Menge des während der Trocknungsphasen abgegebenen Wassers gering, d.h. der Beton blieb im Inneren feucht. Deshalb war auch die Menge des in der folgenden Wasserlagerungsphase eingesaugten Wassers, die Feuchtigkeitsbewegung und damit die Menge der transportierten Reaktionspartner gering. Die in den Luftporen gebildeten Ettringitformationen wiesen daher nur geringe Ausmaße auf. Es waren auch nach 4 Wechselzyklen noch viele Kugelporen im Größenbereich von 50 bis 300  $\mu\text{m}$  vorhanden (Abb. 70). Eine sehr dünne Oberflächenschicht bis ca. 30  $\mu\text{m}$  war carbonatisiert.

## 2. Belastungsstufe

Aufgrund der zeitweiligen Temperatureinwirkung von 60 °C in den Trocknungsphasen war die Menge des von den Proben abgegebenen und aufgenommenen Wassers während der Wechselzyklen der 2. Belastungsstufe wesentlich höher als während der Zyklen der 1. Belastungsstufe (siehe Masseänderung Abschnitt 6.2.3.2). Die damit verbundenen verstärkten Transportvorgänge im Gefüge führten bereits nach dem 1. und 2. Wechselzyklus zu größeren Ettringitmengen in den Poren (Abb. 71). Der Ettringit trat wieder in büschel- oder kugelförmigen Formationen auf, die denen in den Proben, welche der Behandlung der 1. Belastungsstufe ausgesetzt waren ähnelten, jedoch wesentlich größer und dichter waren. Bereits nach dem 2. Wechselzyklus (am Ende der 2. Wasserlagerung) waren kleine Poren vollständig mit Ettringit gefüllt und in den Kontaktzonen zwischen Zuschlag und Matrix waren Schichten von im Wachstum behindertem Ettringit zu finden (Abb. 72). Der Habitus dieser Phasen gab keinen Hinweis darauf, daß das Kristallwachstum unter diesen Umständen Ursache der Gefügestörungen sein könnte. In der Matrix der Proben wurden auch bereits nach dem 1. Wechselzyklus feine Risse gefunden.

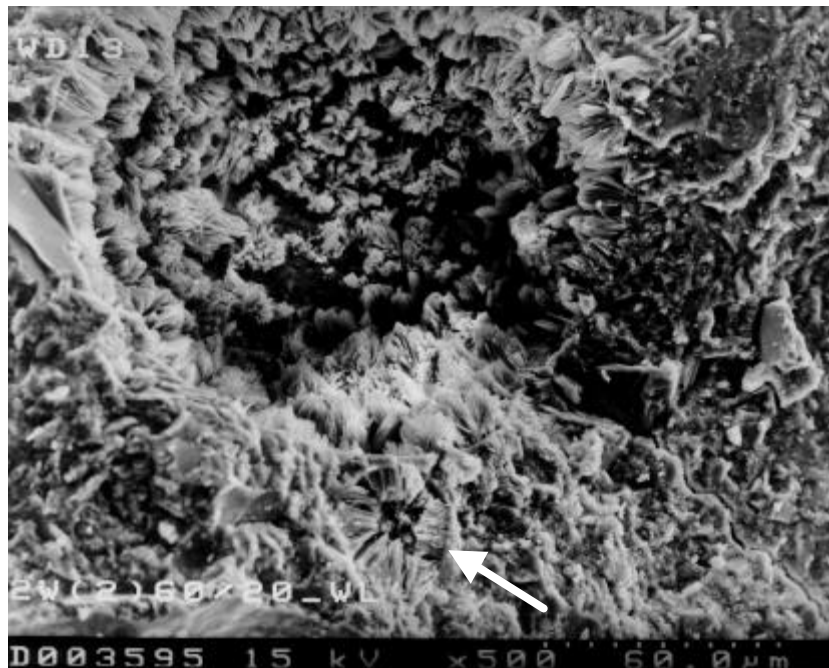


Abb. 71: Ettringitkristallwachstum an Porenwänden, in kleinen Poren fast bis zur Porenmitte (Pfeil); REM-Aufnahme von Straßenbeton 2 nach 2 Wechselzyklen der 2. Belastungsstufe

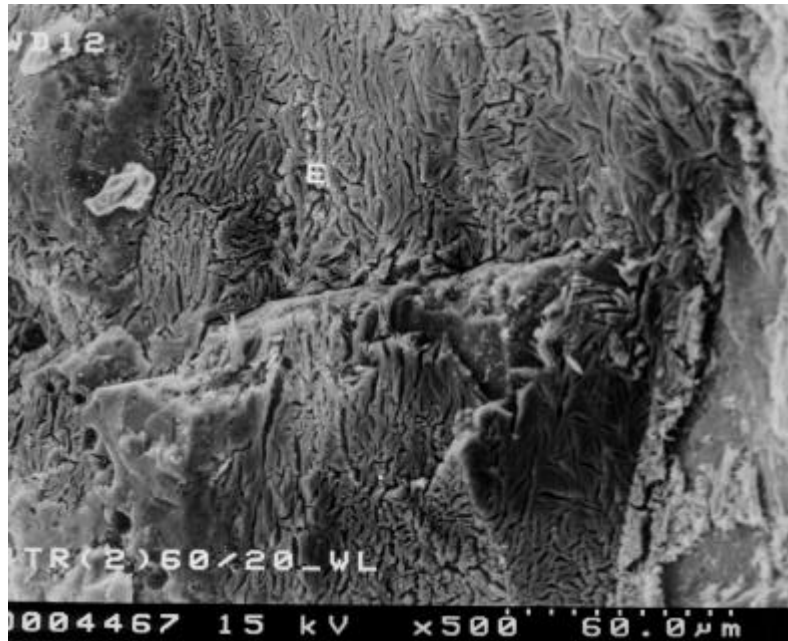


Abb. 72: Typische Ausbildungsform von im Wachstum behindertem Ettringit (E) in der Kontaktzone zwischen Zuschlag und Matrix;  
REM-Aufnahme von Straßenbeton 2 nach der 4. Trocknung der 2. Belastungsstufe

Nach 4 Wechselzyklen war die carbonatisierte Schicht an der Oberfläche dicker als in den Vergleichsproben nach einer Behandlung der 1. Belastungsstufe. In den Poren dicht unter der Oberfläche wurden überwiegend Calcit-Kristalle gefunden. Das gesamte Gefüge erschien den Vergleichsproben gegenüber bereits relativ dicht, denn die großen Luftporen waren an ihrer Wandung mit Ettringit belegt und kleinere Poren konnten aufgrund ihres Füllungsgrades mit Phasenneubildungen wahrscheinlich im Gefüge nicht mehr identifiziert werden (Abb. 73).

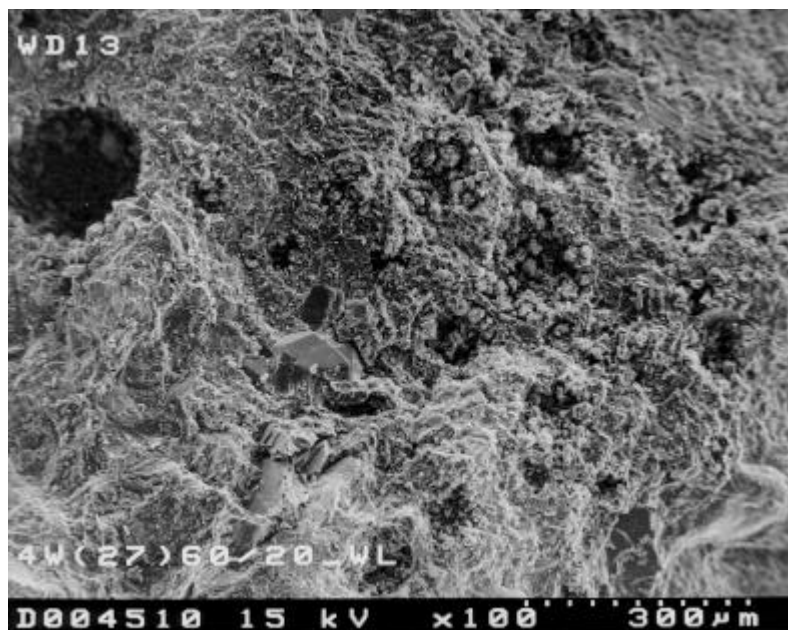


Abb. 73: Ettringitbeläge an der Wandung großer Kugelporen, kleinere Poren sind aufgrund der Porenfüllung nicht mehr identifizierbar;  
REM-Aufnahme von Straßenbeton 2 nach 4 Wechselzyklen der 2. Belastungsstufe

### 3. Belastungsstufe

Bereits nach der 1. Trocknungsphase bei 60 °C waren deutliche Risse und Spalten um Zuschlagkörner erkennbar. Die Zuschlagkörner lagen teilweise locker in der Matrix. Damit waren bereits Vorschädigungen des Gefüges vorhanden, die prädestinierte Orte für die in den folgenden Wasserlagerungsperioden einsetzende Phasenneubildung darstellten. Am Ende des 1. Zyklus (am Ende der 1. Wasserlagerung) wurden dann in diesen Spalten zwischen Zuschlag und Zementstein schon zum Teil deutliche Ettringitbildungen und auch Portlandit beobachtet. Außerdem waren die Porenwände der Luftporen überwiegend gleichmäßig mit größeren Mengen senkrecht auf der Porenwandung aufgewachsener, faserförmiger bis kompakter Ettringitkristalle belegt (Abb. 74).

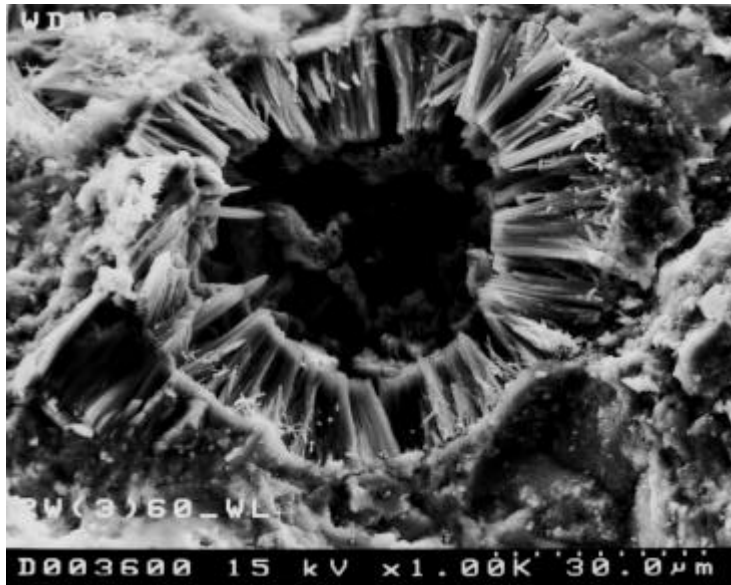


Abb. 74: Gerichtetes Ettringitkristallwachstum in einer Luftpore;  
REM-Aufnahme von Straßenbeton 2 nach 2 Wechselzyklen der 3. Belastungsstufe

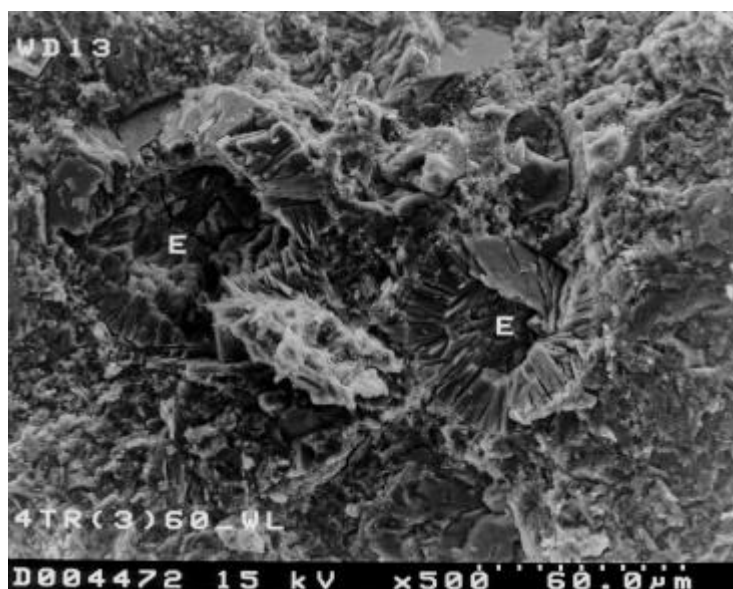


Abb. 75: Kompakte Ettringitformationen (E) an den Wänden von Luftporen direkt nach einer Temperaturbelastung von 60 °C;  
REM-Aufnahme von Straßenbeton 2 nach der 4. Trocknung der 3. Belastungsstufe



Auch nach den Trocknungsphasen waren, wie auch schon bei den Proben, die der Wechsellagerung der 2. Belastungsstufe ausgesetzt wurden, fast in jeder Pore große Mengen kompakter Ettringitstrukturen an den Porenwänden zu finden (Abb. 75), die den einwirkenden Trocknungstemperaturen gegenüber offensichtlich beständig waren. So kann die Ettringitanreicherung in den Poren im Laufe der Wechsellagerung nicht auf die Zersetzung des Ettringits durch Temperatureinwirkung oberhalb seiner Stabilitätsgrenze und die anschließende Rekristallisation in den Hohlräumen, wie Poren und Spalten, zurückgeführt werden. Es müssen andere Vorgänge zur Mobilisierung der Phasen im Gefüge geführt haben.

Nach der Theorie von JOHANSEN et al. [22] z.B. kann sich Ettringit in einem nassen Beton unabhängig von der Temperatur lösen und in Hohlräumen neu auskristallisieren. Dafür spricht, daß der Füllungsgrad der Poren mit Phasenneubildungen mit zunehmender Anzahl von Feucht-Trocken-Wechselzyklen immer stieg, unabhängig von der Belastungsstufe, d.h. unabhängig von der während der Trocknungsphasen einwirkenden Temperatur. Außerdem waren die in den Trocknungsphasen der 3. Belastungsstufe abgegebenen Wassermengen beträchtlich größer als in denen der 1. Belastungsstufe, das im Gefüge physikalisch gebundene Wasser wurde zum größten Teil ausgetrieben. Dementsprechend groß war die in der darauf folgenden Wasserlagerung eingesaugte Wassermenge, die Feuchtigkeitsbewegung im Gefüge und der mögliche Transport von Reaktionspartnern. Das spiegelt sich wider in den wesentlich größeren Mengen an Ettringitformationen in den Luftporen der Betone, die einer Wechsellagerung der 3. Belastungsstufe ausgesetzt waren.

In REM-Übersichtsaufnahmen wurde deutlich, daß ein beträchtlicher Anteil der Poren nach dem 4. Wechselzyklus der 3. Belastungsstufe fast vollständig mit kompakten Ettringitformationen ausgefüllt war und kaum noch als ursprünglicher Porenraum identifiziert werden konnte, so daß das Gefüge dichter erschien. Es waren aber auch feinnadelige Ettringitbüschel zu finden, die in den vorhandenen Hohlräumen auskristallisierten, bei einem Hindernis in ihrer Wachstumsrichtung diese änderten und dem Hindernis somit auswichen (Abb. 76). Auch hier waren keine Hinweise darauf zu finden, daß der Kristallisationsdruck bei der Ettringitbildung die Schadensursache sein könnte.

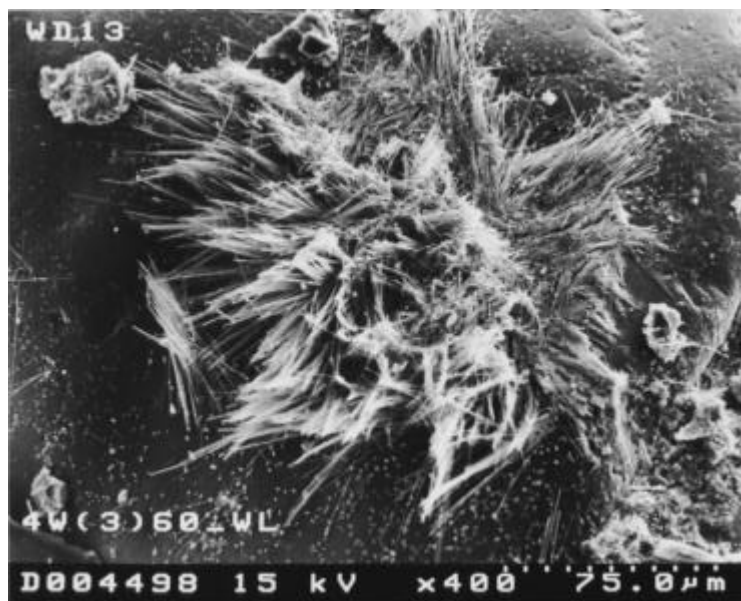


Abb. 76: Feinnadeliges Ettringitbüschel in der Kontaktzone Zuschlag/Matrix, im Wachstum behindert;  
REM-Aufnahme von Straßenbeton 2 nach 4 Wechselzyklen der 3. Belastungsstufe

Überall in Poren und im Gefüge war Ettringit nachzuweisen (Abb. 77). Ein Vergleich mit Abb. 70 (1. Belastungsstufe) und Abb. 73 (2. Belastungsstufe) macht die Veränderung des Gefüges durch Phasenneubildungen deutlich.

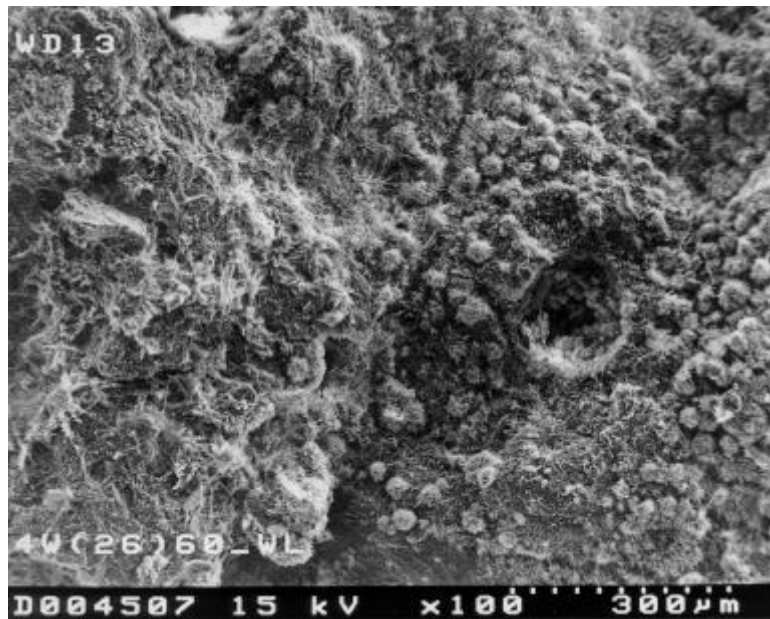


Abb. 77: Büschel- und kugelförmige Ettringitformationen in Poren und im Gefüge, Porenraum weitgehend mit Phasenneubildungen ausgefüllt;  
REM-Aufnahme von Straßenbeton 2 nach 4 Wechselzyklen der 3. Belastungsstufe

Die Oberflächenschicht war bis zu einer Dicke von 1 mm carbonatisiert, im Gegensatz zur 1. Belastungsstufe, wo die durchschnittliche Dicke der carbonatisierten Schicht nur 30 µm betrug. Im Bereich der carbonatisierten Schicht war kein Ettringit zu finden und auch mittels ESMA kein Schwefel nachzuweisen. Die Ettringitbildungen in den Poren traten erst tiefer im Gefüge auf.

Die Untersuchung von **Anschliffen** im Rasterelektronenmikroskop und die Ermittlung der zugehörigen Elementverteilung zeigen noch einmal deutlich, wie die in den Hohlräumen konzentrierte Ettringitbildung im Laufe der Wechselzyklen zunahm, und daß tatsächlich Gefügeschäden in Form von Rissen bei den Proben aus der 3. Belastungsstufe nachweisbar waren, die schon aus den Ergebnissen der anderen Festbetonkennwerte abgeleitet wurden.

Im 2. Zyklus (nach der 2. Trocknung) lag Schwefel noch gleichmäßig verteilt in der Matrix vor und um die Zuschläge waren deutliche Spalten zu erkennen (Abb. 78, Abb. 80). Am Ende des 4. Zyklus (Ende 4. Wasserlagerung) war eine Ettringitanreicherung in den Poren und Kontaktzonen zum Zuschlag zu erkennen und im Randbereich der untersuchten Straßenbetonproben waren die Poren bereits völlig ausgefüllt und als Poren kaum noch erkennbar (Abb. 79). Mittels Elementverteilung war dann eine Schwefelverarmung im Gefüge und seine Anreicherung in den Fehl- und Defektstellen des Gefüges nachweisbar (Abb. 81).

Anhand der Dünnschliffbetrachtungen und ergänzenden REM- und ESMA-Untersuchungen an den Altbetonlosen und den Betonen, die der Wechsellagerung im Labor ausgesetzt wurden, konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei den die Luftporen ausfüllenden Phasenneubildungen überwiegend um Ettringit handelte. Somit stand in beiden Fällen eine Ettringitbildung im erhärteten Beton mit dem Schadensmechanismus im Zusammenhang. Die beobachteten Phasenneubildungen in den genutzten Altbetonen entsprechen in ihrer Form und

Zusammensetzung den Formationen, die bei den Wechsellagerungen der neuen Straßenbetone entstanden. Das zeigt, daß bei den im Labor durchgeführten Wechsellagerungen tatsächlich der gleiche Mechanismus in Gang gesetzt wird wie durch natürliche Umwelteinflüsse, nur in viel kürzerer Zeit.

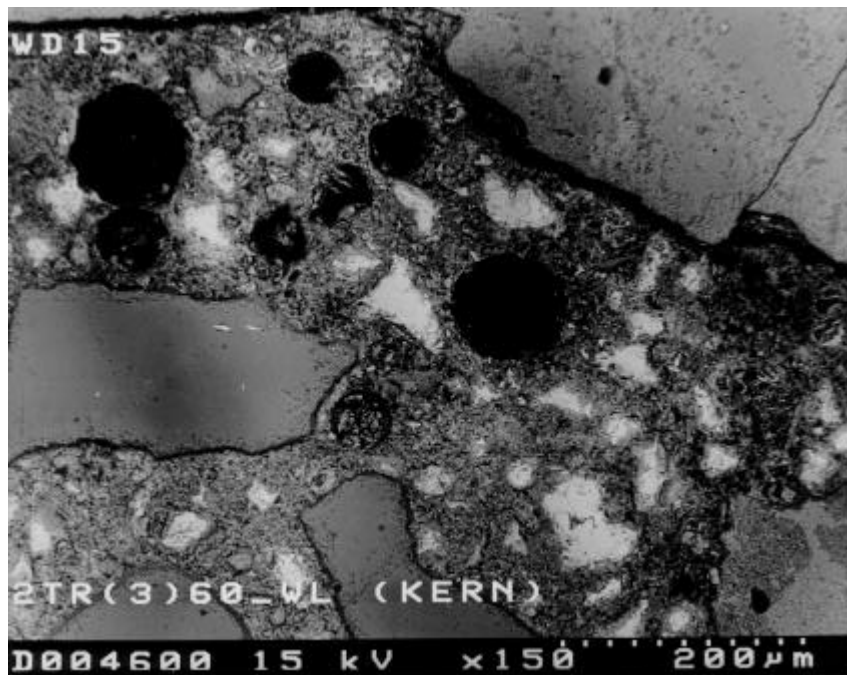


Abb. 78: Gefügebild mit überwiegender von Phasenneubildung freien Poren, Anschliff; REM-Aufnahme von Straßenbeton 2 nach 2. Trocknung der 3. Belastungsstufe

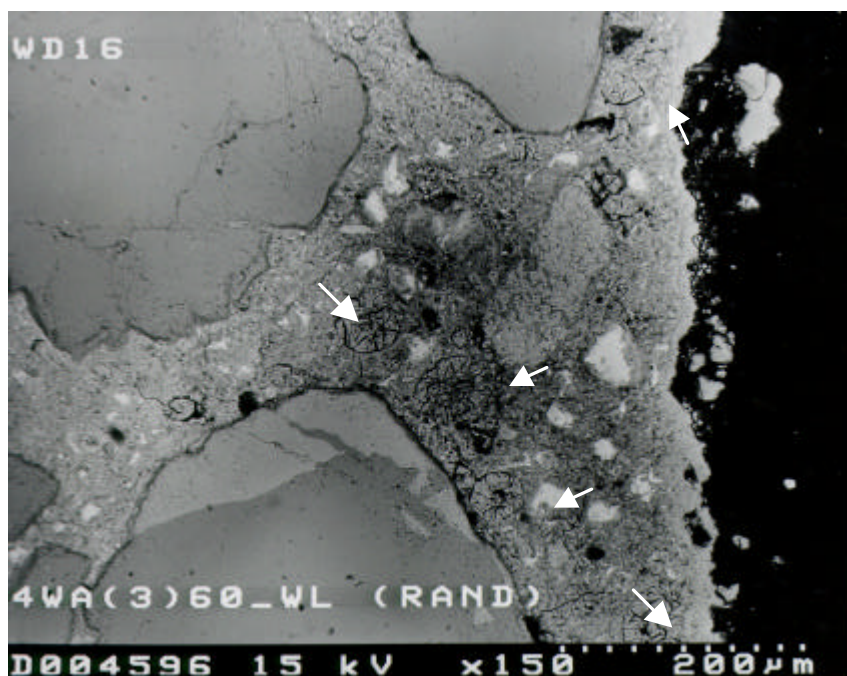


Abb. 79: Gefügebild mit durch Phasenneubildungen verschlossenen Poren, Anschliff; REM-Aufnahme von Straßenbeton 2 nach 4 Wechselzyklen der 3. Belastungsstufe



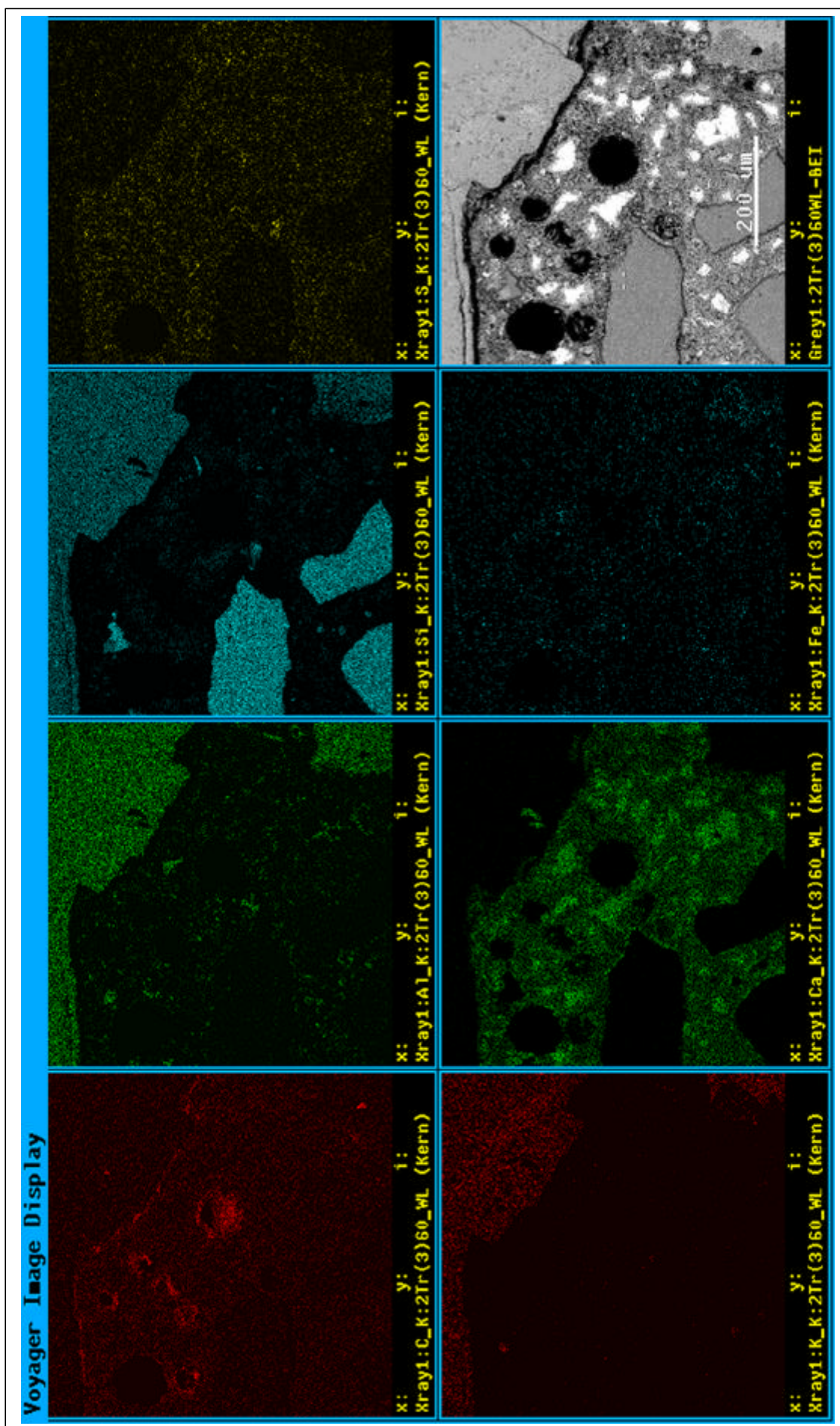


Abb. 80: Elementverteilungsbilder mit Gefügebild zu Abb. 78 (Gelb-Schwefel); Straßenbeton 2 nach 2. Trocknung der 3. Belastungsstufe

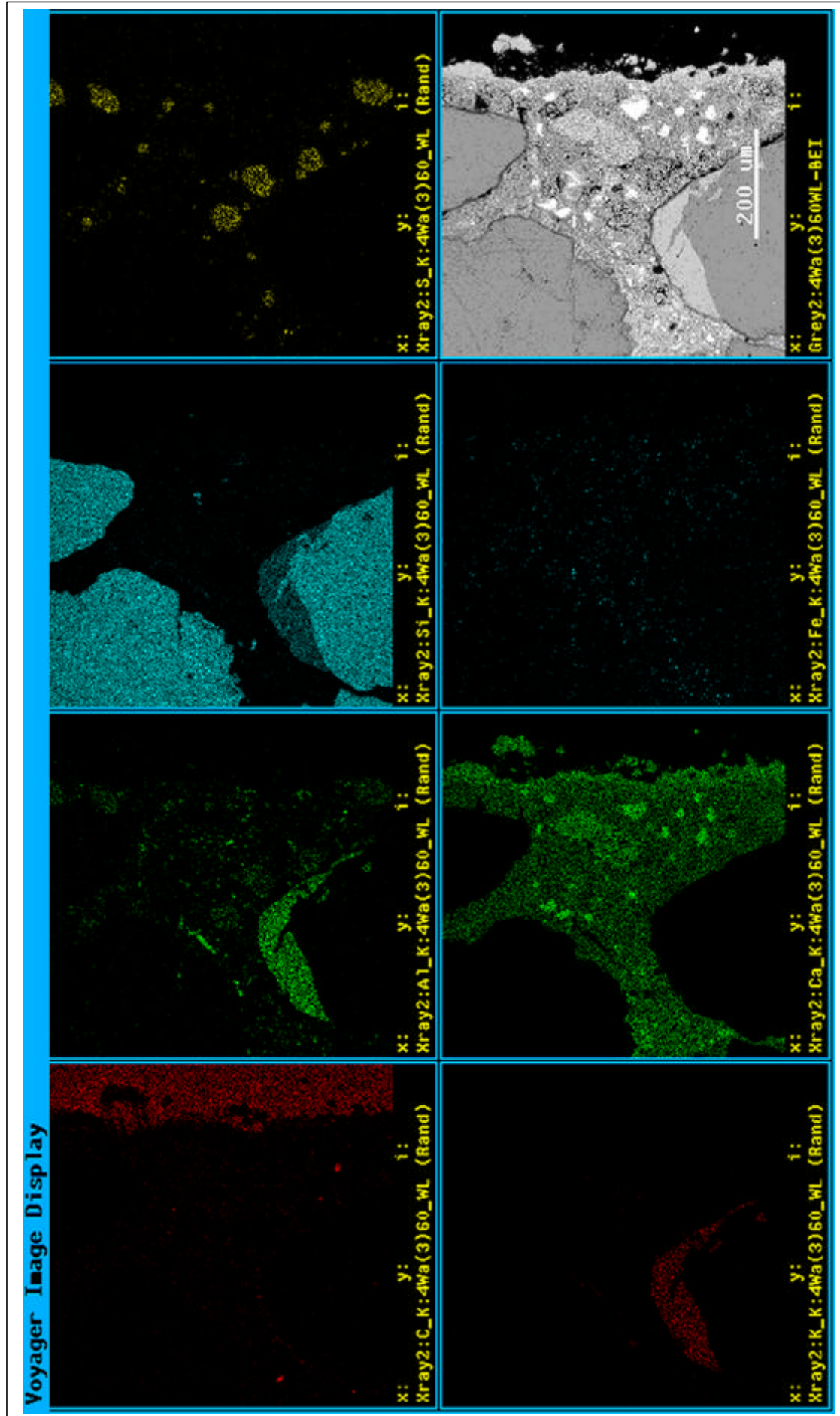


Abb. 81: Elementverteilungsbilder mit Gefügebild zu Abb. 79 (Gelb-Schwefel); Straßenbeton 2 nach 4 Wechselzyklen der 3. Belastungsstufe

Die mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) im REM ermittelte chemische Zusammensetzung des in den Poren angereicherten Ettringits zeigt, daß es sich immer um Ettringit und nicht um die eisenhaltige AFt-Phase handelte. In Abb. 82 ist beispielhaft eine typische Zusammensetzung des Ettringits angegeben.

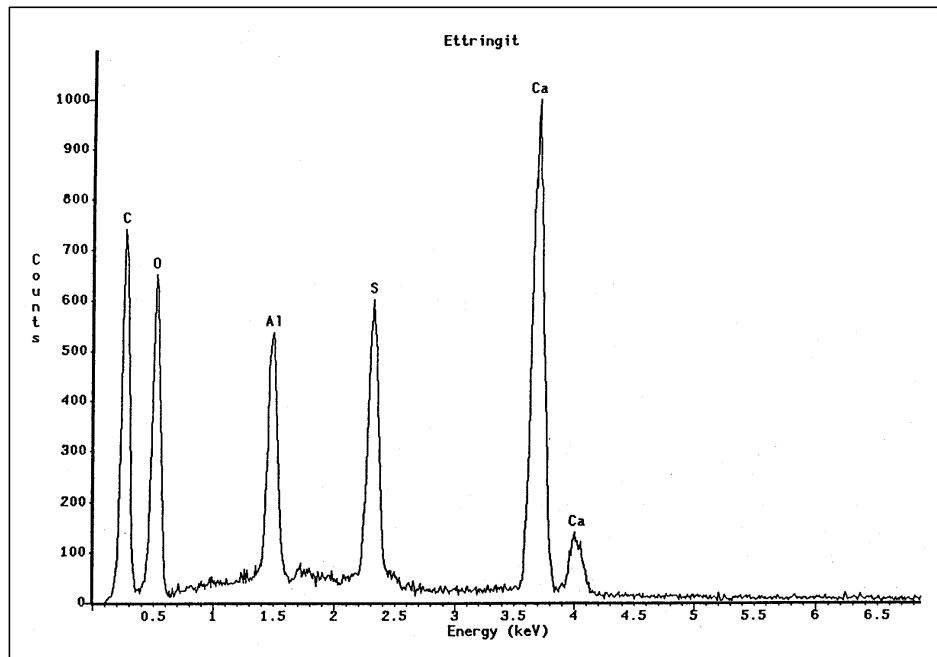


Abb. 82: EDX-Spektrum des in den Poren angereicherten Ettringits

Die quantitative EDX-Analyse ergab dabei die für reinen Ettringit berechneten stöchiometrischen Verhältnisse (Tab. 19).

Oxid	theoretisch berechneter Anteil in %	mittels EDX ermittelter Anteil in %
CaO	26,82	26,96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,13	8,53
SO <sub>3</sub>	19,14	18,93
H <sub>2</sub> O	45,91	45,57
Summe	100,00	100,00

Tab. 19: Vergleich der Zusammensetzung des Ettringits nach theoretischer Berechnung und quantitativer EDX-Analyse

### 6.2.3.5 Schlußfolgerungen zu weiteren Einflußgrößen

Durch die Wechsellagerung wurden auch im Straßenbeton in Abhängigkeit von der Belastungsstufe und damit von der Trocknungstemperatur eine Ettringitbildung im erhärteten Beton und Gefügeveränderungen provoziert.

Als entscheidende Kriterien für die zwischen den beiden untersuchten Straßenbetonen beobachteten Dehnungsunterschiede und alle damit verbundenen Gefügeveränderungen wurden sowohl die Porosität als auch der Alkaligehalt der Zemente betrachtet.

Der Gesamtalkaligehalt des Straßenzementes 2 entsprach mit einem Na<sub>2</sub>O-Äquiv. von 0,99 % nahezu dem mittlerweile für Straßenzemente festgelegten Grenzwert von 1,0 %, während der Alkaligehalt des Straßenzementes 1 mit 0,79 % deutlich tiefer lag. Um jedoch die

Zusammenhänge zwischen den Gefügeveränderungen und dem Alkaligehalt des Zementes genauer zu erfassen, waren weitere Untersuchungen (siehe Abschnitt 7) notwendig.

Außerdem ergaben sich Unterschiede in der Porengrößenverteilung der Matrix. So wies Straßenzement 2 einen deutlich höheren Porenanteil im gröberen Kapillarporenbereich auf (Abb. 83).

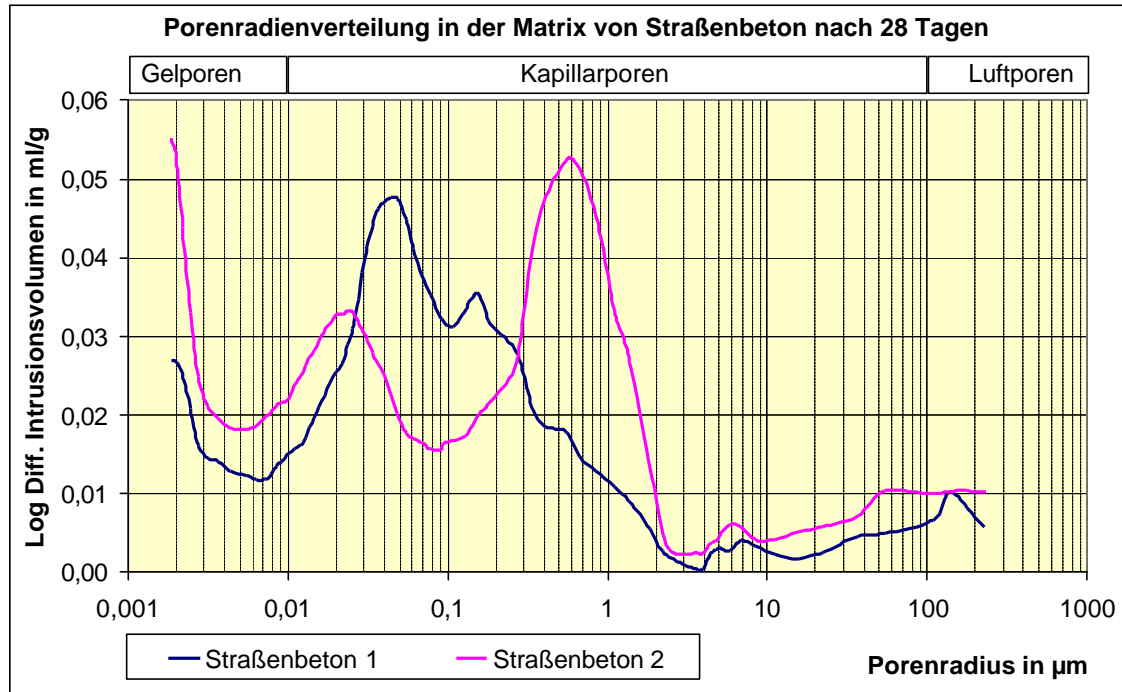


Abb. 83: Porengrößenverteilung der Straßenbetone 1 und 2 im Alter von 28 Tagen - Ergebnisse der Quecksilber-Hochdruckporosimetrie

#### 6.2.4 Untersuchungen an Bohrkernen aus Betonfahrbahnplatten

Parallel zu den Wechsellagerungen im Labor wurden nach 2 bzw. 3 Jahren Nutzungszeit aus den Losen der Straßenbetone 1 und 2 Bohrkern entnommen, um die unter natürlichen Nutzungsbedingungen eingetretenen Gefügeveränderungen mikroskopisch zu erfassen. Die bei der Wechsellagerung im Labor nach sehr kurzen Zeiträumen festgestellten Gefügeveränderungen konnten tendenziell auch hier nachgewiesen werden. Mikroschäden im Gefüge wurden vor allem in Form von Mikrorißbildungen an den Korngrenzen deutlich (Abb. 84). Daß diese Mikroschäden nicht erst durch die Probenaufbereitung entstanden waren, beweisen die mikroskopischen Dünnschliff-Aufnahmen. An den Rißufern war ein carbonatisierter Bereich nachweisbar, der im polarisierten Licht hell erscheint.

Die REM-Untersuchungen zeigten auch, daß bereits eine Anreicherung von Ettringit in den Luftporen der Straßenbetone begonnen hatte, die dem Erscheinungsbild entsprechen, das die 3. Belastungsstufe der Wechsellagerung erzeugte (Abb. 85).

Im Gegensatz zu den unter Laborbedingungen behandelten Proben, die während der Wechsellagerung zur Beschleunigung der Prozesse verstärkten Belastungen (3. Belastungsstufe) ausgesetzt waren, wurde aber eine deutliche Beeinträchtigung der Festbetoneigenschaften noch an keinem der Straßenbetone festgestellt, die während der noch relativ kurzen Nutzungszeit von 2 bzw. 3 Jahren den natürlichen Witterungseinflüssen ausgesetzt waren.



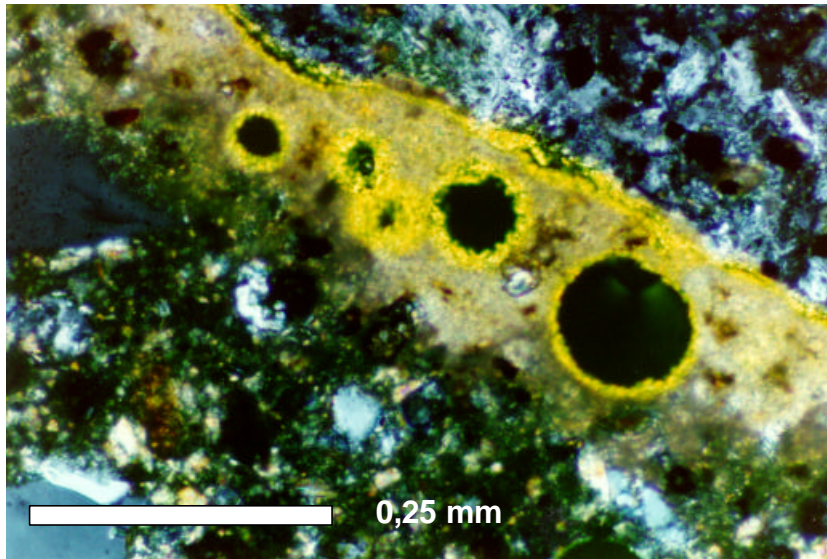


Abb. 84: Carbonatisierter Bereich um einen Riß in der Korngrenze Zuschlag/Matrix (heller Bereich) und kristalline Phasenneubildungen an den Porenwänden und Rißufern; Mikroskopische Dünnschliffaufnahme im polarisierten Licht von Straßenbeton 1 nach 3jhriger Nutzung

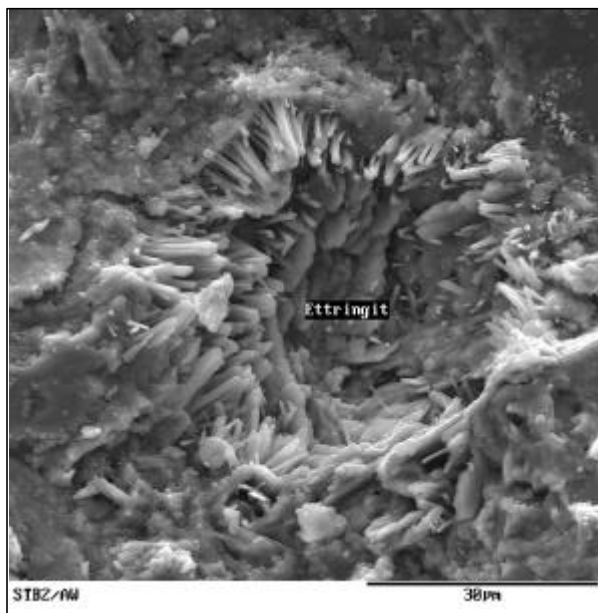


Abb. 85: Ettringitkristalle in einer Luftpore;  
REM-Aufnahme von Straßenbeton 2 nach 2jhriger Nutzung

Auch wenn das Erscheinungsbild der Gefügeveränderungen bei im Labor behandelten und unter Nutzungsbedingungen gealterten Betonen gleich ist, enthält das Laborverfahren doch zwangsläufig veränderte Randbedingungen (z.B. sehr lange Trocknungsperioden) gegenüber natürlichen Umwelteinflüssen. Deshalb können die Ergebnisse nur als Hinweis auf Schdigungspotentiale verstanden werden. Das Entstehen von Ettringit im Betongefüge muß nicht zwangsläufig mit einer Beeinträchtigung von Festbetoneigenschaften wie der Druckfestigkeit verbunden sein. Aber es ist zu klären, welche sekundären Auswirkungen das Ausfllen der Luftporen mit Ettringitnadeln auf die Dauerhaftigkeit haben kann.



### **6.3 Untersuchungen zur Frost-Tausalz-Beständigkeit im Zusammenhang mit der Ettringitbildung**

Die DIN 1045 [316] schreibt zur Gewährleistung eines hohen Frost-Tausalz-Widerstandes das Einbringen künstlicher Luftporen in den Beton vor. Diese sollen bei der Eisbildung in kleinen Poren einen Druckausgleich ermöglichen und müssen deshalb in einem möglichst geringen Abstand (Abstandsfaktor bei Kontrollprüfung  $AF \leq 0,24$  mm) vorliegen und dürfen als geschlossene Kugelporen die Durchlässigkeit/Wasseraufnahmefähigkeit des Betons nicht erhöhen. Werden diese Luftporen mit Wasser oder Tausalzlösung gefüllt, ist dieser Wirkungsmechanismus zur Verhinderung von Frost-Tausalz-Schäden gestört. Wie bereits bei den Untersuchungen an gefügedichten Feinkornbetonen nachgewiesen, erhöhte sich die kapillare Wasseraufnahme der Betone nach der Wechsellagerung bei erhöhten Temperaturen infolge der damit verbundenen Schädigung und Ettringitbildung im erhärteten Beton. Es sollte geklärt werden, ob die Straßenbetone, an denen nach der Wechsellagerung mittels Dehnungs- und Ultraschall-Messungen wesentlich geringere oder keine Schädigungen des Gefüges nachweisbar waren, allein durch die Ettringitbildung in ähnlicher Weise beeinflusst werden und deshalb mit Beeinträchtigungen der Dauerhaftigkeit hinsichtlich Frost-Tausalz-Beständigkeit zu rechnen ist. Dazu wurden Proben mit und ohne Ettringit in den Luftporen einer Frost-Tausalz-Prüfung mittels CDF-Test ausgesetzt.

#### **6.3.1 Ergebnisse der CDF-Prüfung an wechselgelagerten Betonproben**

Die Proben des Straßenbetons 1, die nach 4 Wechselzyklen der 1. bzw. 3. Belastungsstufe wohl Gefügeveränderungen, aber auch in der 3. Belastungsstufe keine als schädigend angesehenen Dehnungen aufwiesen, wurden nach der Wechsellagerung einem CDF-Test unterzogen. Die Betone wiesen im Alter von 28 Tagen das gleiche Gefüge auf. Nach der Wechsellagerung wurden mikroskopisch jedoch Unterschiede hinsichtlich des Grades der Ausfüllung der Poren mit Ettringit nachgewiesen.

Die Proben, welche der Wechsellagerung der 1. Belastungsstufe ausgesetzt wurden, zeigten überwiegend von Phasenneubildungen freie Luftporen, nur vereinzelt hatten sich kleine büschelförmige Ettringitformationen an den Porenwänden gebildet. Durch die Wechsellagerung der 3. Belastungsstufe war im Unterschied dazu ein von den Wänden zum Porenmittelpunkt gerichtetes Kristallwachstum kompakter Ettringit-Formationen in größerem Umfang nachzuweisen.

Bereits der Verlauf der Massezunahme beim 7tägigen kapillaren Saugen der 3 %igen NaCl-Lösung vor den Frost-Tau-Wechseln bestätigte, daß durch die bei der Wechsellagerung entstandenen Gefügeveränderungen die Eigenschaften des Betons stark beeinflusst wurden (Abb. 86). Die Betone mit Ettringit in den Luftporen (3. Belastungsstufe) wiesen gegenüber dem Ausgangswert vor der Wechsellagerung (28 d-Wert) ein verstärktes kapillares Saugen auf. Die Vergleichsproben (1. Belastungsstufe), die nach der Wechsellagerung noch weitestgehend freie Luftporen aufwiesen, zeigten beim kapillaren Saugen noch eine Massezunahme in der gleichen Größenordnung wie nach 28 Tagen (geringfügige Absenkung aufgrund der durch die zeitweilige Feuchtlagerung geförderten Nachhydratation).

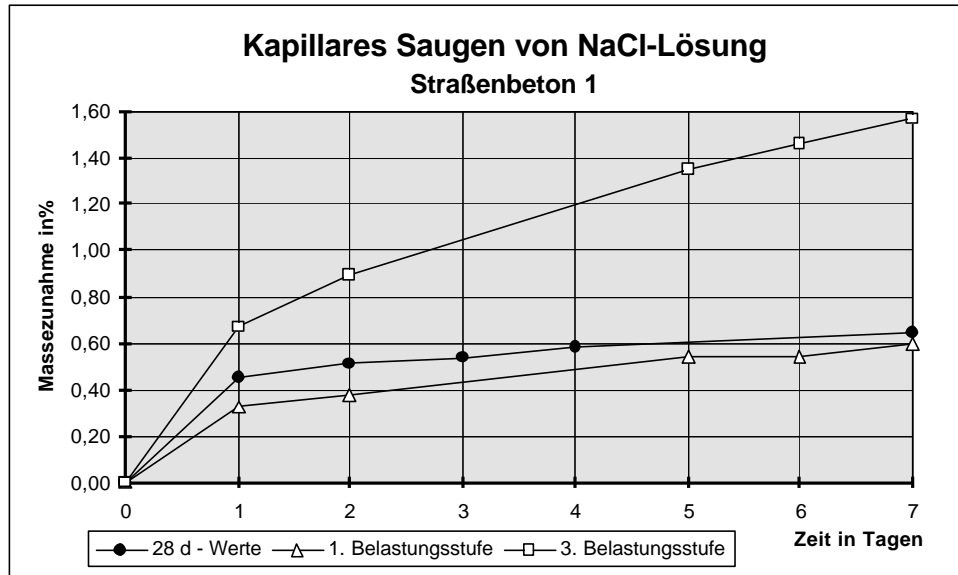


Abb. 86: Massezunahme beim kapillaren Saugen von NaCl-Lösung vor dem CDF-Test; Straßenbeton 1 nach 28 Tagen und nach 4 Wechselzyklen der 1. und 3. Belastungsstufe

Das stark veränderte kapillare Saugvermögen wirkte sich erwartungsgemäß auf den Frost-Tausalz-Widerstand bei 28 Frost-Tau-Wechseln aus. Der Beton, der einer Wechsellagerung der 1. Belastungsstufe ausgesetzt war, wies beim CDF-Test Abwitterungsmengen in der gleichen Größenordnung wie die Ausgangsproben (28 d) auf, die weit unter dem zulässigen Grenzwert lagen (geringfügige Verbesserung durch Nachhydratation). Dagegen ergab sich für den Beton mit dem Ettringit in den Luftporen, der einer Wechsellagerung der 3. Belastungsstufe ausgesetzt war, eine exponentiell ansteigende Abwitterungskurve, die nach 28 Frost-Tau-Wechseln das Abnahmekriterium für einen Frost-Tausalz-beständigen Beton von  $1500 \text{ g/m}^2$  überstieg und das 4fache der Abwitterung der Vergleichsbetone (1. Belastungsstufe) erreichte (Abb. 87).

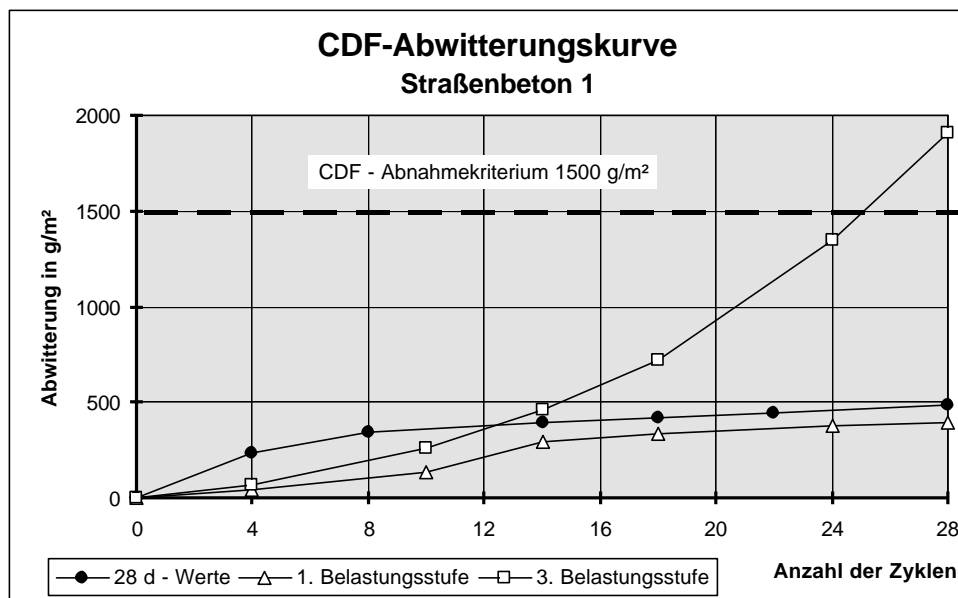


Abb. 87: CDF-Abwitterungskurve; Straßenbeton 1 nach 28 Tagen und nach 4 Wechselzyklen der 1. und 3. Belastungsstufe

Der exponentiell ansteigende Verlauf spricht dafür, daß es sich hierbei nicht nur um eine gleichmäßige oberflächliche Abwitterung (scaling), sondern um die Zerstörung des Gefüges der gesamten Probe handelt. Nach 28 Frost-Tau-Wechseln mit Tausalzeinwirkung wurden die Proben im Klimaraum (20 °C / 65 % rel. Luftfeuchte) getrocknet. Dabei wurde der Zerfall der Proben besonders deutlich sichtbar (Abb. 88). Die stärkste Schädigung trat im Randbereich (entspricht Fugen) auf, wo das verstärkte Saugen der NaCl-Lösung sogar deutliche Schädigungen auf der Probenrückseite verursachte (Abb. 89).



Abb. 88: Abwitterungsfläche



Abb. 89: Rückseite

einer Straßenbetonprobe, die nach 4 Wechselzyklen der 3. Belastungsstufe einem CDF-Test unterzogen wurde

Das abgewitterte Material der stark geschädigten Proben enthielt Anteile des Feinzuschlages. Bei mikroskopischer Untersuchung dieser Abwitterungen wurde deutlich, daß auch hier in den Grenzflächen Zuschlag/Zementstein eine verstärkte Ettringitbildung stattgefunden hatte. Der im Feinkornbereich verwendete Quarzzuschlag lag in der Abwitterung meist einzeln, ohne anhaftende Zementsteinreste vor, d.h. der Verbund zwischen Zuschlag und Zementstein war bereits vollständig aufgelöst. Die Ettringitschichten auf der Oberfläche dieser Quarzkörner waren mit bloßem Auge sichtbar (Abb. 90) und wurden im Rasterelektronenmikroskop mittels ESMA identifiziert (Abb. 91). Die Tatsache, daß diese Ettringitformationen so fest an der Zuschlagoberfläche anhafteten, unterstreicht wieder das Problem, daß eine relative Anreicherung von Ettringit in Proben für analytische Untersuchungen (Röntgen, DTA) nicht durch einfaches Entfernen der Zuschläge erreicht werden kann, sondern eher die nachzuweisende Phase mit entfernt wird.



Abb. 90: Mikroskopische Aufnahme

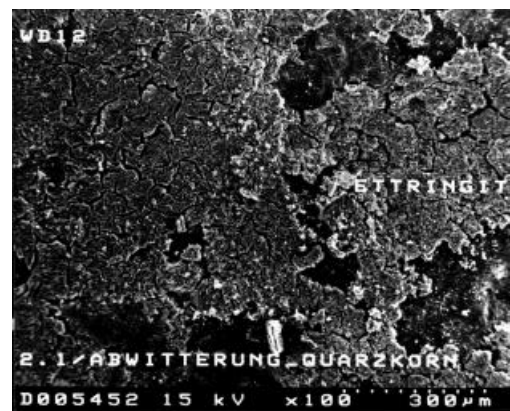


Abb. 91: REM-Aufnahme

Quarkorn mit dichten, fest anhaftenden Ettringitschichten auf der Oberfläche; CDF-Abwitterung von Straßenbeton 1 nach 4 Wechselzyklen der 3. Belastungsstufe

Da über die CDF-Abwitterungsmenge keine Einschätzungen des Gefügezustandes der geprüften Probe möglich sind, wurde zur Erfassung der mechanischen Auswirkungen der eingetretenen Gefügeveränderungen eine Untersuchung der Übertragungseigenschaften des Gefüges mittels Ultraschall vorgenommen. Auch die Ergebnisse dieser zerstörungsfreien Oberflächenmessung bewiesen, daß bereits vor der Befrostung Gefügeveränderungen eingetreten waren, die sich infolge Frost-Tausalz-Belastung noch wesentlich verstärkten (Abb. 92).

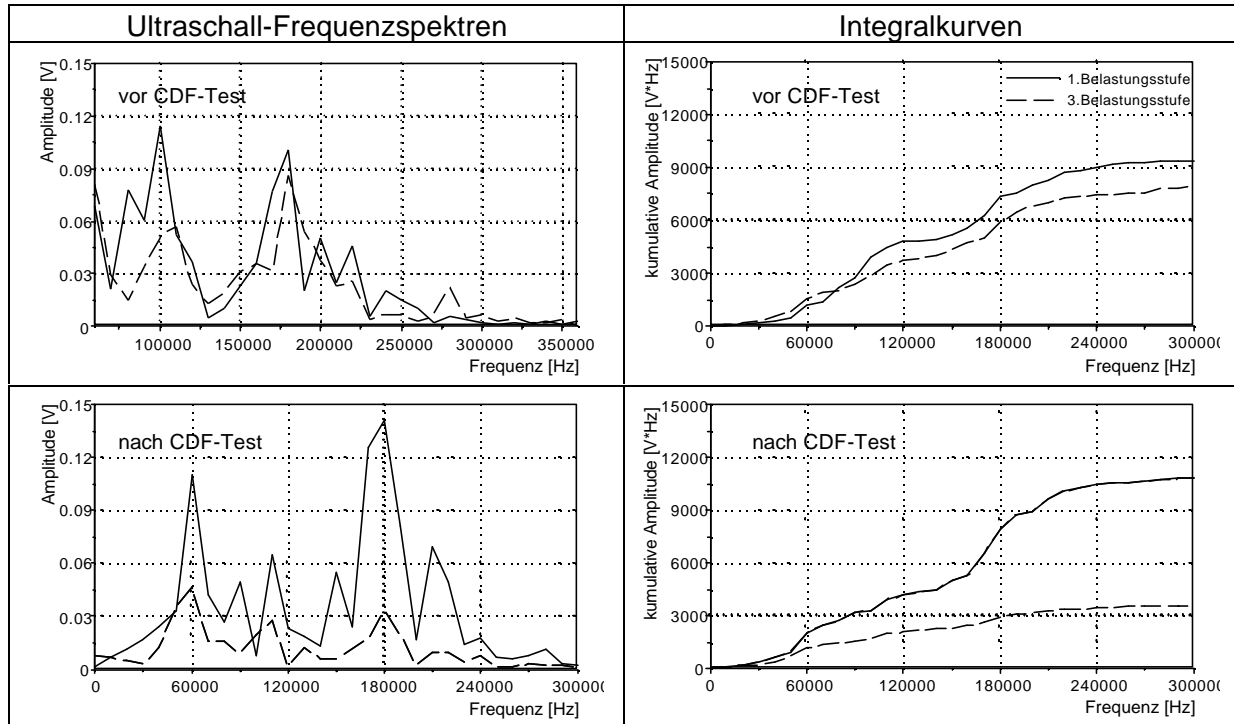


Abb. 92: Ultraschall-Frequenzspektren (links) und Integralkurven (rechts);  
Straßenbeton 1 nach 4 Wechselzyklen der 1. und 3. Belastungsstufe  
vor CDF-Test (oben) und nach CDF-Test (unten)

Das durch die Frequenzanalyse der digitalisierten Ultraschall-Kurve ermittelte Frequenzspektrum (Abb. 92, linke Seite) wies in jedem Fall für die Proben der 3. Belastungsstufe niedrigere Amplituden aus als für die der 1. Belastungsstufe. Im ausgleichsfeuchten Zustand vor der Frost-Tausalz-Belastung (vor CDF-Test) waren die Amplitudenverteilungen für beide Belastungsstufen ähnlich und die Differenzen der Amplituden noch gering (Abb. 92, links oben). Nach der Frost-Tausalz-Belastung im ausgleichsfeuchten Zustand war im Frequenzspektrum für die Proben der 3. Belastungsstufe dann eine deutliche Amplitudendämpfung erkennbar (Abb. 92, links unten).

Die Gefügeunterschiede zwischen 1. und 3. Belastungsstufe werden auch durch die Fläche unter dem Frequenzspektrum (Abb. 92, rechte Seite) widerspiegelt, wobei die größere Fläche jeweils die besseren Übertragungseigenschaften repräsentiert. Vor der Frost-Tausalz-Belastung wiesen die Proben der 3. Belastungsstufe bereits geringfügig schlechtere Übertragungseigenschaften auf als die Vergleichsproben (1. Belastungsstufe). Nach der Frost-Tausalz-Belastung war dann eine deutliche Differenz im Frequenzbereich bis 300 kHz festzustellen. Dabei erfuhren die Vergleichsproben durch die 28 Frost-Tau-Wechsel keine wesentlichen Gefügeveränderungen, die Übertragungseigenschaften des Betons der 3. Belastungsstufe verschlechterten sich aber wesentlich. Im wassergesättigten Zustand waren diese Gefügeunterschiede mittels Ultraschall-Messungen jeweils noch deutlicher erkennbar als im ausgleichsfeuchten Zustand, da im Gegensatz zu einem guten Beton, in einem stark geschädigten

Betongefüge auch durch das Wasser in den Poren und Rissen keine wesentliche Verbesserung der Schallübertragung mehr erfolgt.

Die Frostbelastung im CDF-Test wirkte bei den Proben schadensauslösend, die zuvor der Wechsellagerung der 3. Belastungsstufe ausgesetzt waren und infolgedessen bereits deutliche Gefügeveränderungen (Ettringitformationen in den Luftporen) aufwiesen.

### 6.3.2 Theorien zum Schädigungsmechanismus

Eine Ettringitbildung im erhärteten Beton führt nicht zwangsläufig unmittelbar zu einer Beeinträchtigung wesentlicher Festbetoneigenschaften, wie z.B. der Festigkeit. Künstlich in den Beton eingebrachte Luftporen können die Phasenneubildungen aufnehmen, so daß, wie bei Straßenbeton 1, die aus Feuchte- und Temperaturwechseln resultierenden Dehnungen nur mäßig sind. Die entstandenen Gefügeveränderungen können aber die *Dauerhaftigkeit* nachhaltig beeinträchtigen, wie die Untersuchungen zur Frost-Tausalz-Beständigkeit zeigen. Damit wird deutlich, daß zwischen der Ettringitbildung im erhärteten Beton und der Betonschädigung ein indirekter Zusammenhang bestehen kann.

OUYANG [194], der bei seinen Untersuchungen ebenfalls einen Zusammenhang zwischen Ettringit in den Luftporen und der Frost-Beständigkeit von Beton fand, führt die Schädigung vor allem auf den dadurch reduzierten Luftporengehalt zurück. Dieser Hypothese steht jedoch entgegen, daß die Ettringitkristalle in den Luftporen diese nicht vollständig verschließen, es verbleiben Zwischenräume zwischen den Kristallen, die dazu führen, daß der Kapillarttransport im Gefüge durch die Luftporen nicht mehr unterbrochen wird und ein verstärktes Saugvermögen des Betons entsteht, das nicht nur mit Mikrorißbildung zu begründen ist. Dieser erhöhte Feuchtegehalt im Gefüge und die dadurch nicht nur teilweise mit Ettringit, sondern vor allem mit Flüssigkeit gefüllten Luftporen führen bei nachfolgender Frosteinwirkung zwangsläufig zur Gefügeschädigung. Ein Beton kann nur dann einen hohen Frost-Tausalz-Widerstand aufweisen, wenn er zum einen dicht ist und nur eine minimale Wassermenge aufnimmt, zum anderen luftgefüllte Luftporen zum Druckausgleich aufweist. Der Ettringit in den Luftporen beeinträchtigt damit nicht die Frost-Tausalz-Beständigkeit durch Einschränken des Porenvolumens, sondern vor allem durch Beeinträchtigung der Dichtigkeit und Erhöhung des Saugvermögens des Betons.

### 6.4 Schlußfolgerungen zu Einflußgrößen auf die Gefügeveränderungen

Der mit der **Trocknung und Wiederbefeuchtung** von Beton einhergehende Stofftransport fördert die örtliche Anreicherung von Phasenneubildungen (Ettringit) in Defekt- und Schwachstellen des Gefüges (Kontaktzone zwischen Zuschlag und Zementstein, Luft- und große Kapillarporen). Das Einbringen künstlicher Luftporen schafft einen prädestinierten Ausdehnungsraum für Phasenneubildungen und wirkt sich ähnlich wie ein hoher w/z-Wert hinsichtlich der Ettringitbildung im erhärteten Beton günstig aus. Ein hoher w/z-Wert beeinflusst jedoch im Gegensatz zu den Luftporen andere Festbetoneigenschaften negativ. So steigt z.B. die Durchlässigkeit des Gefüges und damit der den Schadensmechanismus fördernde Feuchte- und Stofftransport im Gefüge. Vor allem LP-freie Betone mit geringem w/z-Wert werden bei einer die Phasenneubildungen forcierenden Wechsellagerung stark geschädigt.

Die während der Wechsellagerung auftretenden Gefügeveränderungen und die Anreicherung von grobkristallinem Ettringit werden vor allem durch die Intensität und Häufigkeit der Feuchtwechsel beeinflusst und sind nicht auf die Zersetzung von Ettringit bei erhöhten

Temperaturen und nachfolgende Rekristallisation zurückzuführen. Die **Einwirkung erhöhter Temperaturen verstärkt nur die Austrocknung** und damit die Feuchtigkeitsbewegung sowie den Stofftransport im Gefüge, so daß die Rekristallisation von Ettringit gefördert wird.

Die Temperaturbelastungen können außerdem zu **Vorschädigungen** des Gefüges führen, die vor allem bei LP-freien Betonen mit niedrigem w/z-Wert die Defektstellen darstellen, in denen vornehmlich die Anreicherung der Phasenneubildungen stattfindet, wobei die Mikrorisse aufgeweitet werden können. Mikroschäden existieren immer im Gefüge und sind nie sicher auszuschließen. Normalerweise beeinträchtigen sie Festbetoneigenschaften, wie z.B. die Druckfestigkeit nicht. Ungünstige Randbedingungen, die die Anreicherung von Ettringit fördern, können sich jedoch schadensverstärkend auswirken und Mikrorisse aufweiten. Es wurden keine Hinweise gefunden, daß die Ettringitbildung im erhärteten Beton selbst die primäre Ursache der Betonschäden ist.

Der Einfluß der Gefügeeigenschaften und der Umgebungsbedingungen auf die Ettringitbildung im erhärteten Beton überwiegt gegenüber den häufig als maßgeblich angesehenen stofflichen Faktoren, wie z.B.  $\text{SO}_3$ -Gehalt des Zementes. Es zeichnet sich jedoch ein Einfluß des **Alkaligehaltes** ab.

Das bei Zusammentreffen mehrerer ungünstiger Randbedingungen eintretende allmähliche Zuwachsen der Luftporen durch häufiges starkes Austrocknen und Wiederbefeuchten und den damit verbundenen Stofftransport beeinflusst die Wirksamkeit dieser Luftporen beim Schutz gegen **Frostschäden**. Der Kapillartransport wird durch teilweise mit Ettringit gefüllte Luftporen nicht mehr unterbrochen, so daß sich die zwischen den Ettringitkristallen verbleibenden Hohlräume mit Wasser oder Tausalzlösung füllen können, wodurch die puffernde Wirkung der Luftporen bei Frostangriff aufgehoben wird. Damit kann der in den Poren angereicherte Ettringit die Ursache von Folgeschäden bei Frosteinwirkung sein.

Durch den Einsatz LP-haltiger Betone mit möglichst dichtem Gefüge zur starken Einschränkung des Feuchtigkeits- und Stofftransportes können Schäden im Zusammenhang mit Ettringitbildung im erhärteten Beton weitgehend vermieden werden.

## 7 Untersuchungen an LP-haltigen Mörteln

Um zu klären, ob der Alkaligehalt der Zemente einen Einfluß auf die Ettringitbildung im erhärteten Beton und in diesem Zusammenhang auch auf die Gefügeveränderungen und die Betonschädigung hat, wurden weitere Untersuchungen unter Verwendung handelsüblicher Zemente mit unterschiedlichen Alkaligehalten durchgeführt.

### 7.1 Wechsellagerung unter Laborbedingungen

Als zeitraffende Methode zur Abschätzung des Schädigungspotentials wurde wiederum das Wechsellagerungsprogramm mit 3 verschiedenen Belastungsstufen zur Simulation der Umwelteinflüsse genutzt. Der Einsatz von Mörtel mit einem Größtkorn von 2 mm ermöglichte die Reduzierung der Probekörpergröße von Balken der Abmessungen 100 mm x 100 mm x 400 mm (Straßenbeton) auf Prismen mit einer Kantenlänge von 40 mm x 40 mm x 160 mm. Während der Wechsellagerung konnte somit durch das größere Verhältnis von Oberfläche : Volumen auch das Trocknen und Wiederbefeuchten in kürzeren Zeiträumen ablaufen. Das bewirkt erfahrungsgemäß, daß an kleineren Probekörpern Gefügeveränderungen und Schädigungen im Zusammenhang mit der Ettringitbildung im erhärteten Beton schon nach insgesamt kürzeren Behandlungszeiten deutlich in Erscheinung treten. Deshalb erfolgte eine Kürzung der Wechsellagerungszyklen für Straßenbetone (Abschnitt 6.2.1) durch eine Reduzierung der Wasserlagerungsphasen von 8 auf 6 Wochen und die Proben wurden jeweils 3 Wechsellagerungszyklen ausgesetzt. Der Ablauf für einen Zyklus der Wechsellagerung ist für die 3 Belastungsstufen in Tab. 20 dargestellt.

Belastungsstufe	Zeitraum		Temperatur	rel. Feuchte
1. Belastungsstufe (1 Zyklus)	2 Wochen	ständig	20 °C	65 %
	6 Wochen	ständig	20 °C	Wasserlagerung
2. Belastungsstufe (1 Zyklus)	2 Wochen	24 Stunden	60 °C	→ 0 %
		24 Stunden	20 °C	< 40 %
	6 Wochen	ständig	20 °C	Wasserlagerung
	24 Stunden	4 Stunden	20 °C → -20 °C	wassergesättigt
		3 Stunden	-20 °C	
		4 Stunden	-20 °C → 20 °C	
3. Belastungsstufe (1 Zyklus)		1 Stunde	20 °C	
	2 Wochen	ständig	60 °C	→ 0 %
	6 Wochen	ständig	20 °C	Wasserlagerung
	24 Stunden	4 Stunden	20 °C → -20 °C	wassergesättigt
		3 Stunden	-20 °C	
		4 Stunden	-20 °C → 20 °C	
		1 Stunde	20 °C	

Trocknung
  Wasserlagerung
  Frost

Tab. 20: Wechsellagerungsprogramm für LP-haltige Mörtel

Die Ergebnisse, die an diesen kleinen Probekörpern ohne Grobzuschlag erzielt wurden, sind durch das größere Verhältnis von Oberfläche : Volumen nicht direkt auf den Beton übertragbar, denn alle Veränderungen gehen von der Oberfläche aus und treten an kompakteren Proben nicht in gleichen Zeiträumen ein. Außerdem weisen Mörtel ein anderes Mikrogefüge auf als Betone und es fehlen die Phasengrenzen zum Grobzuschlag, die die Transport- und Anreicherungsvorgänge beeinflussen. Die Resultate der vergleichenden Untersuchungen der Mörtelproben und die Ergebnisse der parallelen Untersuchung von Betonproben ermöglichten aber Aussagen zu generellen Tendenzen und eine Abschätzung der Übertragbarkeit der an Mörtelproben gefundenen Ergebnisse auf den Beton.

## 7.2 Zusammensetzung der Mörtel und Variation der Randbedingungen

Für die Untersuchungen wurden 5 verschiedene Zemente CEM I 32,5 R mit Alkaligehalten zwischen 0,90 % und 1,47 % verwendet, davon 2 als Straßenzemente (S) ausgeschriebene mit Alkaligehalten  $> 1$  % (das ARS 18/98 [336] war zum Zeitpunkt der Untersuchungen noch nicht gültig). Um durch eine möglichst große Spannweite im Alkaligehalt eindeutige Tendenzen erkennen zu können, kam neben den 4 handelsüblichen Zementen A, B, C und D ein Laborzement E mit einem Alkaligehalt von 1,47 % zum Einsatz, der aus Zement D durch Zugabe von bei der Klinkerherstellung anfallendem Bypaßstaub hergestellt wurde. Die chemische Zusammensetzung und die charakteristischen Kennwerte der Zemente sind in Tab. 21 angegeben.

	Zement A	Zement B (S)	Zement C (S)	Zement D	Zement E
Trockenverlust 100 °C in %	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Glühverlust 1000 °C in %	1,9	0,8	0,8	2,7	2,7
Bestandteil in %					
SiO <sub>2</sub>	21,3	20,7	19,5	19,5	19,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	5,6	5,4	5,5	6,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	3,4	3,6	3,2	3,4
CaO	61,6	61,3	62,7	61,0	60,4
MgO	1,3	2,4	1,8	1,7	1,5
TiO <sub>2</sub>	-	0,25	0,19	0,2	0,14
Cl	0,046	0,03	0,05	0,062	0,17
K <sub>2</sub> O <sub>gesamt</sub>	1,14	1,29	1,4	1,54	1,99
Na <sub>2</sub> O <sub>gesamt</sub>	0,15	0,2	0,22	0,19	0,16
<b>Na<sub>2</sub>O-Äquiv.<sub>gesamt</sub></b>	<b>0,90</b>	<b>1,05</b>	<b>1,14</b>	<b>1,20</b>	<b>1,47</b>
K <sub>2</sub> O <sub>wasserlöslich</sub>	1,02	1,05	1,27	1,36	1,61
Na <sub>2</sub> O <sub>wasserlöslich</sub>	0,06	0,09	0,1	0,18	0,10
Na <sub>2</sub> O-Äquiv. <sub>wasserlöslich</sub>	0,73	0,78	0,94	1,08	1,16
SO <sub>3</sub>	2,8	3,2	3,1	3,3	3,6
CaO <sub>frei</sub>	0,2	0,1	0,82	0,2	0,2
C <sub>3</sub> S nach Bogue	39,5	40,2	53,4	48,3	38,9
C <sub>2</sub> S nach Bogue	31,3	29,1	15,7	19,5	26,0
C <sub>3</sub> A nach Bogue	10,3	9,1	8,2	9,2	11,7
C <sub>4</sub> AF nach Bogue	7,6	10,3	11,0	9,7	10,3
SO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> molar	0,64	0,72	0,73	0,76	0,69
(SO <sub>3</sub> ) <sup>2</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aktiv	2,01	2,99	3,10	3,15	2,93
Dichte g/cm <sup>3</sup>	3,193	3,172	3,169	3,147	3,135
A <sub>O</sub> cm <sup>2</sup> /g	3040	3100	2590	3120	3540
WA %	28,4	28,5	27,7	29,4	30,2
EA h:min	3:10	2:45	2:52	3:56	3:23
EE h:min	4:05	3:44	4:02	5:03	4:20
Raumbest. mm	1,8	2,0	1,5	2,0	1,5
β <sub>D</sub> - 2d N/mm <sup>2</sup>	25,5	28,7	26,6	29,9	33,5
β <sub>D</sub> - 7d N/mm <sup>2</sup>	39,9	39,6	35,4	40,6	40,3
β <sub>D</sub> - 28d N/mm <sup>2</sup>	56,2	51,1	44,7	49,8	46,8
β <sub>BZ</sub> - 2d N/mm <sup>2</sup>	5,5	5,6	5,0	6,2	6,4
β <sub>BZ</sub> - 7d N/mm <sup>2</sup>	7,9	7,5	6,6	7,4	6,6
β <sub>BZ</sub> - 28d N/mm <sup>2</sup>	8,4	8,9	7,6	8,1	7,7

Tab. 21: Charakterisierung der Zemente CEM I 32,5 R für Mörtel



Da die Rohstoffe zur Herstellung der handelsüblichen Zemente A, B, C und D unterschiedlichen Lagerstätten entstammten, variierte auch die gesamte chemische Zusammensetzung der Zemente. So war beispielsweise mit steigendem Alkaligehalt eine Erhöhung des Sulfatgehaltes zu verzeichnen. Außerdem war der Zement C offensichtlich gröber aufgemahlen (Straßenzement – geringe spezifische Oberfläche). Der Zement E wies durch die im Labor erfolgte Zugabe des Bypaßstaubes eine größere spezifische Oberfläche auf und zeigte den höchsten Wasseranspruch. Eine Beeinflussung aller mit dem Alkaligehalt in Zusammenhang auftretenden Tendenzen durch diese weiteren Faktoren ist daher nicht auszuschließen.

Die Mischungszusammensetzung der Mörtel (Tab. 22) wurde in Anlehnung an die Normprismenzusammensetzung gewählt, wobei die LP-Mittel-Dosierung und der w/z-Wert an die Betonrezepturen des Straßenbetons 1 angepaßt wurden, um eine möglichst ähnliche Zusammensetzung der Matrix zu erreichen. Der Wasser-Zement-Wert wurde mit  $w/z = 0,40$  gegenüber Beton ( $w/z = 0,45$ ) abgesenkt, weil der Zuschlaganteil im Mörtel und damit die Wasseraufnahme des Zuschlages geringer ist.

Zement	450 g	
Wasser	180 g	$w/z = 0,40$
LP-Mittel LP 71	0,2025 g	(0,45 ml/kg Zement)
Normsand 0/2 mm	1350 g	

Tab. 22: Mörtelzusammensetzung (in Anlehnung an Normmörtel)

Bei gleicher LP-Mittel-Menge je kg Zement ergaben die gemessenen Luftporengehalte entsprechend dem größeren Matrixanteil erwartungsgemäß auch höhere Werte als beim Straßenbeton 1 (Tab. 23).

Zement	Rohdichte in $\text{g/cm}^3$	LP-Gehalt in %
A	1,93	7,2
B	1,91	8,0
C	1,96	5,6
D	1,91	7,6
E	1,93	6,0

Tab. 23: Frischmörtelkennwerte - Rohdichten und LP-Gehalte

Nach 28 Tagen Hydratation wurden die Biegezug- und Druckfestigkeit an den Normprismen 40 mm x 40 mm x 160 mm bestimmt. Der gröbere Zement C ergab die geringsten Festigkeiten und die geringste Porosität, die feiner aufgemahlenen Zemente D und E mit den höchsten Alkaligehalten führten zu den größten Festigkeitswerten (Tab. 24).

Zement	Trockenrohichte in $\text{g/cm}^3$	Reindichte in $\text{g/cm}^3$	Porosität in %	Biegezugfestigkeit in $\text{N/mm}^2$	Druckfestigkeit in $\text{N/mm}^2$
A	2,11	2,65	20,6	7,9	59,7
B	2,11	2,64	20,1	7,6	55,7
C	2,06	2,69	23,5	7,1	49,4
D	2,10	2,63	20,1	9,1	60,0
E	2,09	2,64	21,0	9,3	60,8

Tab. 24: Festmörtelkennwerte - Dichten, Biegezug- und Druckfestigkeiten nach 28 Tagen

### 7.3 Veränderung der Festbetonkenngrößen und Gefügeveränderungen

Während der Wechsellagerung wurden analog den Messungen an den Straßenbetonen wieder verschiedene Kennwerte (Dehnung, Masseänderung, Ultraschall-Geschwindigkeit) erfaßt, die zur Beurteilung der Gefügeveränderungen dienten.

#### 7.3.1 Dehnung

Die Dehnung kapillarporöser Stoffe kann durch Feuchtigkeitsaufnahme und/oder durch Gefügeveränderungen hervorgerufen werden. Während die rein feuchtigkeitsbedingte Dehnung zum größten Teil reversibel ist, ist ein ggf. auftretender irreversibler Anteil der Dehnung meist auf Gefügeschädigungen zurückzuführen. Daher lassen sich aus dem Verlauf der Dehnung während der Wechsellagerung Schlüsse hinsichtlich einer Gefügeschädigung ziehen.

Die Dehnung der Proben, die der Wechsellagerung der **1. Belastungsstufe** ausgesetzt wurden (Vergleichsproben), war durch die Feuchtwechsel bedingt und unabhängig vom verwendeten Zement überwiegend reversibel (Abb. 93). Sie lag für die Mörtelprismen zwischen 0,3 mm/m und 0,6 mm/m, wobei eine geringe Abstufung der Dehnung entsprechend dem Alkaligehalt erkennbar war. Mit steigendem Alkaligehalt wurde die Dehnung der Mörtelproben während der Wechsellagerung größer.

Die **2. Belastungsstufe**, die intensivere Feuchtwechsel, Temperaturbelastungen bis 60 °C und Frostangriff beinhaltete, führte bereits zu einer deutlichen Abstufung der Dehnung in Abhängigkeit vom Alkaligehalt des Zementes. Bis zu einem Alkaligehalt von 1,2 % waren bei der 2. Belastungsstufe nach 3 Feucht-Trocken-Wechselzyklen noch keine irreversiblen Dehnungsanteile zu verzeichnen. Der gemischte Laborzement E mit dem extrem hohen Alkaligehalt von 1,47 % zeigte jedoch eine deutlich ansteigende Tendenz der Dehnung mit maximal 3,7 mm/m nach 3 Wechselzyklen. (Abb. 94)

Durch die Wechsellagerung der **3. Belastungsstufe** wurde dann auch für die Zemente mit Alkaligehalten > 1,1 % (Zement C, Zement D) bereits eine leicht steigende Tendenz der Dehnung im Verlauf der Wechselzyklen durch irreversible Dehnungsanteile sichtbar. Extreme Dehnungen von 6 mm/m und Risse zeigten die Proben aus dem Zement E mit dem höchsten Alkaligehalt. (Abb. 95)

Aus Abb. 93, Abb. 94 und Abb. 95 wird ersichtlich, daß für die Zemente mit einem Alkaligehalt unter 1,1 % (Zemente A und B) die Dehnung unabhängig von der Belastungsstufe in der Wechsellagerung bei max. 0,3 mm/m nach 3 Wechselzyklen lag (Abb. 98, Abb. 99), während bei darüber ansteigenden Alkaligehalten eine Abstufung der Dehnung in Abhängigkeit von der Belastungsstufe deutlich wird (Abb. 100, Abb. 101, Abb. 102).

Der bei den Mörtelprismen festgestellte Zusammenhang zwischen Alkaligehalt der Zemente und der maximalen Dehnung nach 3 Zyklen der Wechsellagerung ist in Abb. 96 für den Bereich von 0,9 % - 1,47 %  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent dargestellt. Es wurde bei den Proben mit steigendem Alkaligehalt ab 1,1 % Natriumäquivalent des Zementes nach der Wechsellagerung der 3. Belastungsstufe eine exponentiell ansteigende Dehnung verzeichnet, die auch schon nach der Wechsellagerung der 2. Belastungsstufe erkennbar war. Aus Abb. 97 geht hervor, daß sich diese Tendenz bei den handelsüblichen Zementen mit  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalenten bis 1,2 % bereits abzeichnet. Bei einem Alkaligehalt deutlich über 1,2 % (Laborzement E) führten intensive Feuchte und Temperaturwechsel (3. Belastungsstufe) dann zu extremen Dehnungen und Rißbildung. Die deutliche Zunahme der Dehnung im Verlauf der Wechsellagerung bei Alkaligehalten des Zementes über 1,1 % weist auf die hier vorhandenen Schädigungspotentiale hin.

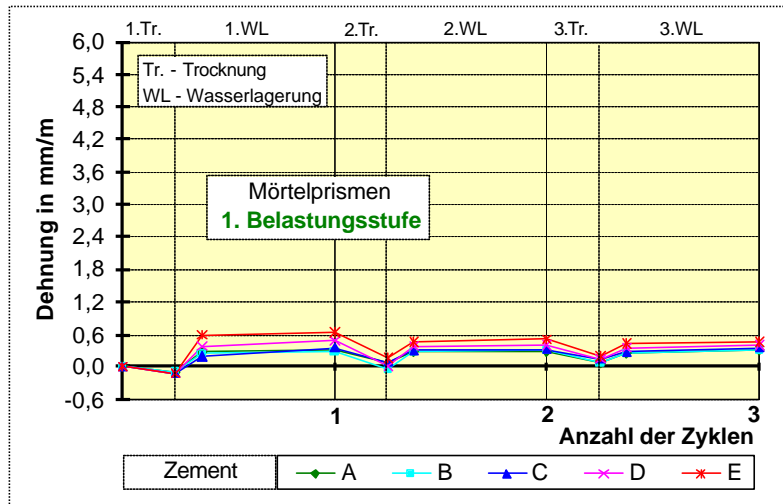


Abb. 93: Dehnung während der Wechsellagerung der 1. Belastungsstufe; Mörtelprismen mit unterschiedlichen Alkaligehalten

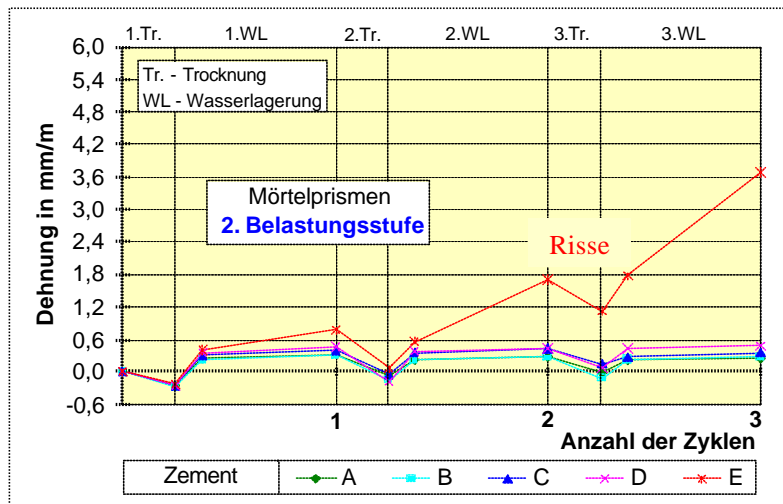


Abb. 94: Dehnung während der Wechsellagerung der 2. Belastungsstufe; Mörtelprismen mit unterschiedlichen Alkaligehalten

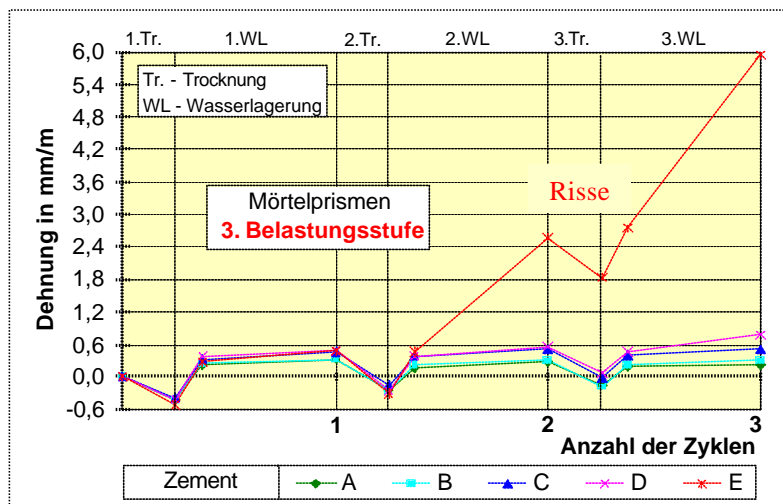


Abb. 95: Dehnung während der Wechsellagerung der 3. Belastungsstufe; Mörtelprismen mit unterschiedlichen Alkaligehalten

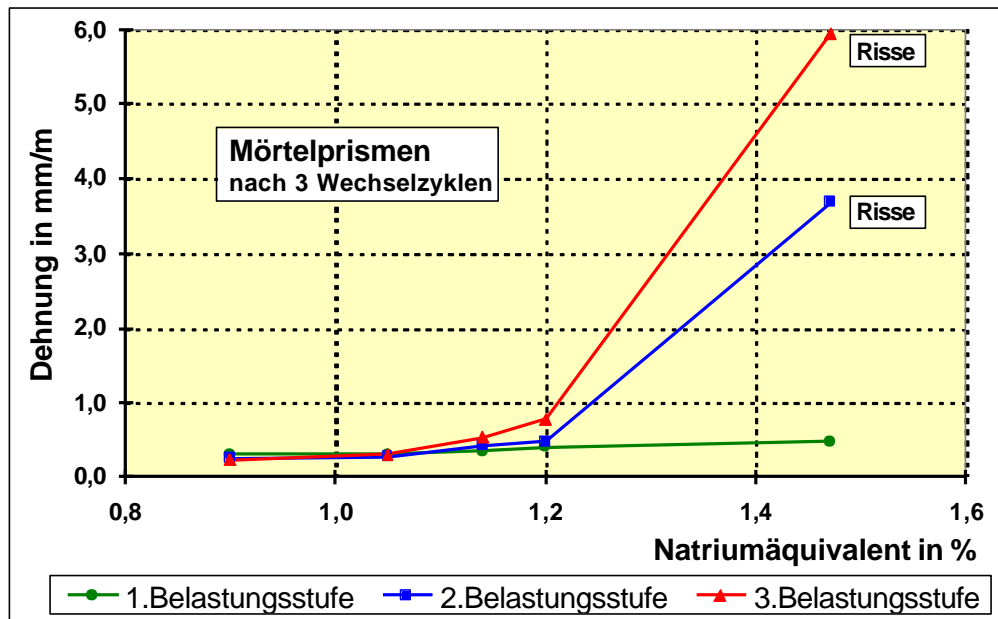


Abb. 96: Zusammenhang zwischen dem Alkaligehalt der Zemente und der Dehnung der Mörtelprismen nach 3 Zyklen der Wechsellagerung bei unterschiedlichen Belastungsstufen

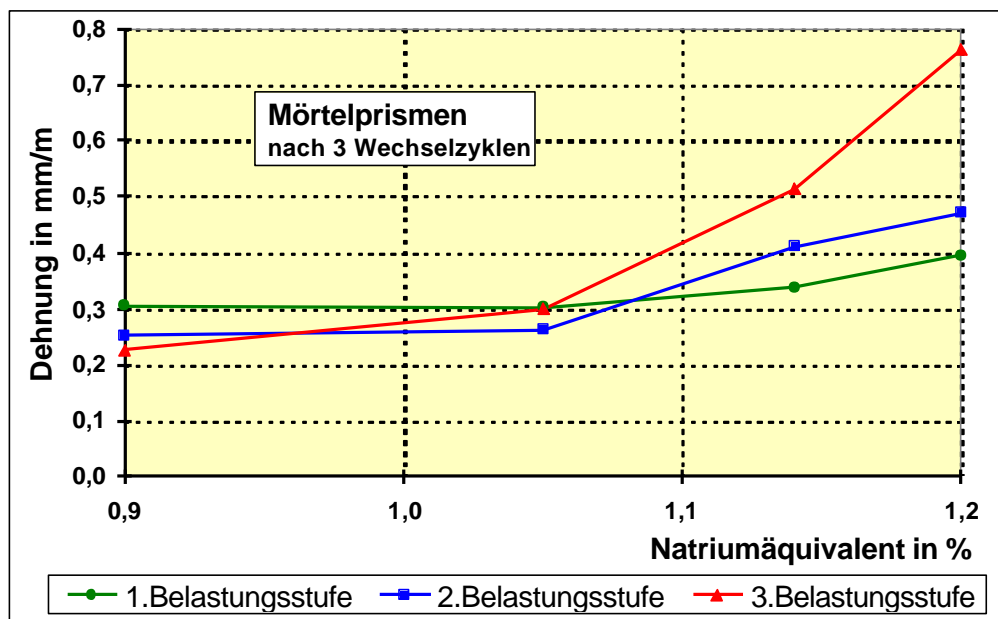


Abb. 97: Zusammenhang zwischen Alkaligehalt der handelsüblichen Zemente und Dehnung; Ausschnitt aus Abb. 96 bis  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent = 1,2 %

### 7.3.2 Masseänderung

Der Verlauf der Masseänderungskurven (Abb. 98 - Abb. 102) zeigt, daß die starken Dehnungen nicht auf eine verstärkte Wasseraufnahme zurückzuführen sind. Die maximale Massezunahme beträgt unabhängig von Belastungsstufe und Zementart ca. 3 %. Die Feuchtigkeitsabgabe ist von der Trocknungsintensität der Belastungsstufen abhängig und beträgt für die 2. und 3. Belastungsstufe -4 bis -2 % gegenüber dem Ausgangswert.

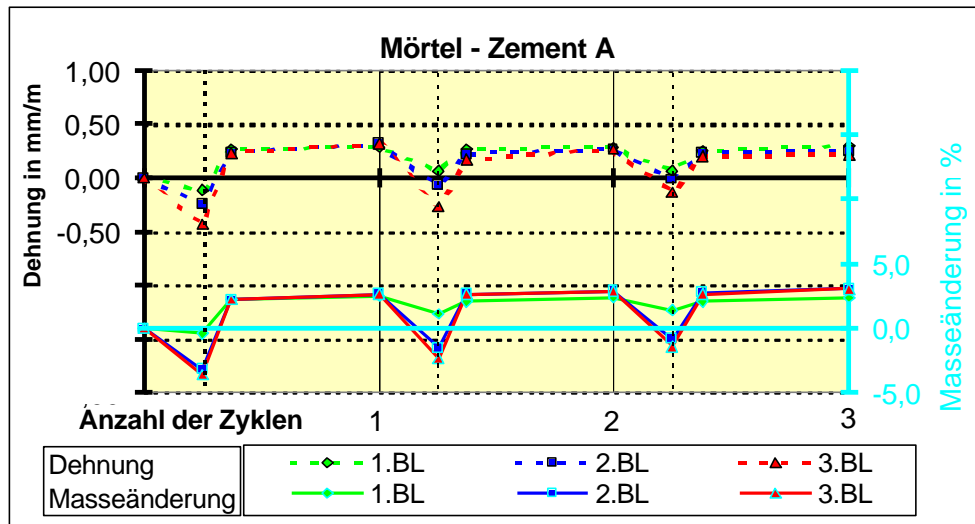


Abb. 98: Dehnung und Masseänderung während der Wechsellagerung bei verschiedenen Belastungsstufen (BL); Mörtelprismen mit Zement A

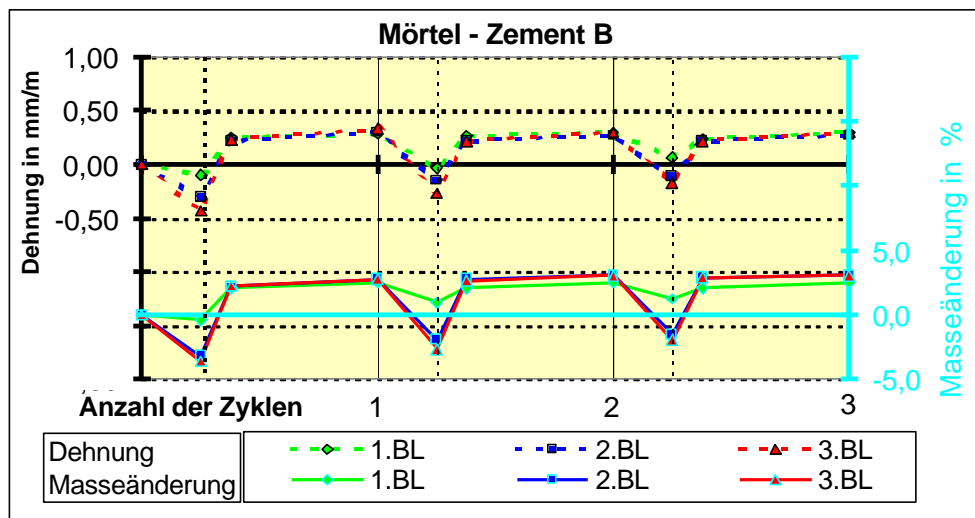


Abb. 99: Dehnung und Masseänderung während der Wechsellagerung bei verschiedenen Belastungsstufen (BL); Mörtelprismen mit Zement B

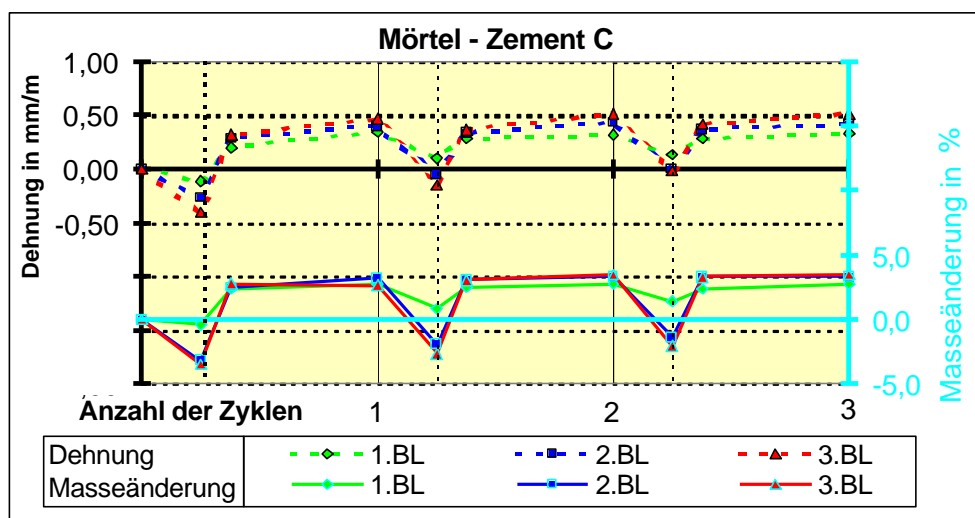


Abb. 100: Dehnung und Masseänderung während der Wechsellagerung bei verschiedenen Belastungsstufen (BL); Mörtelprismen mit Zement C

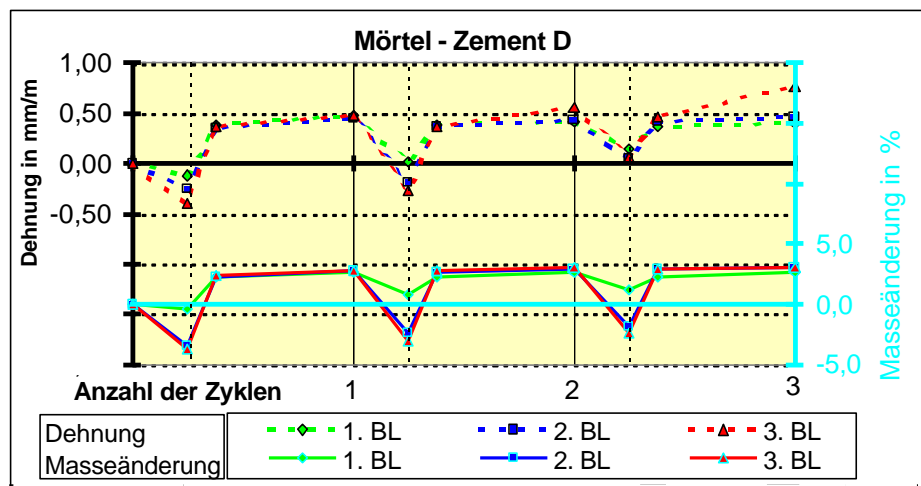


Abb. 101: Dehnung und Masseänderung während der Wechsellagerung bei verschiedenen Belastungsstufen (BL); Mörtelprismen mit Zement D

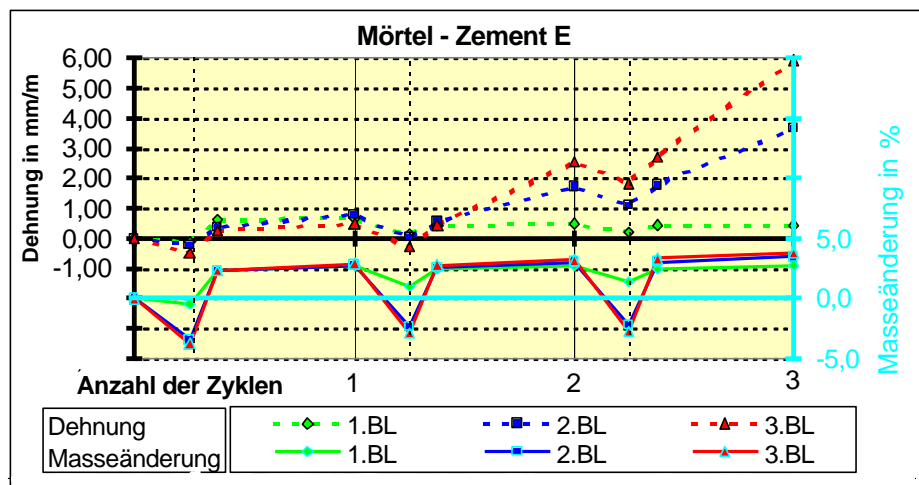


Abb. 102: Dehnung und Masseänderung während der Wechsellagerung bei verschiedenen Belastungsstufen (BL); Mörtelprismen mit Zement E

### 7.3.3 Ultraschall-Geschwindigkeit

Auch die Veränderung der Ultraschall-Geschwindigkeit im Verlauf der Wechselzyklen zeigt analoge Tendenzen in Abhängigkeit vom Alkaligehalt der Zemente und der Belastungsstufe, wie sie bei der Dehnungsmessung beobachtet wurden (Abb. 103 - Abb. 105). Das Dehnungsmeßverfahren gewährleistet aber eine wesentlich höhere Genauigkeit als die Ultraschall-Messung, so daß feine Abstufungen in den Eigenschaften der verschiedenen Proben bei der Auswertung der Ultraschall-Messungen oft nicht erkennbar waren.

Die Behandlung der **1. Belastungsstufe** führte für alle Zemente durch das vorhandene Feuchteangebot zu einer Gefügeverbesserung infolge fortschreitender Hydratation und damit zu einem Anstieg der Ultraschall-Geschwindigkeit (Abb. 103).

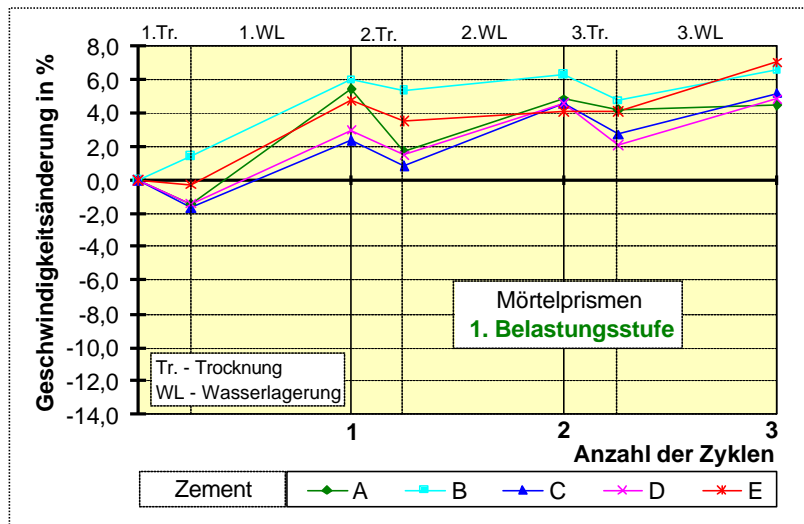


Abb. 103: Ultraschall-Geschwindigkeitsänderung während der Wechsellagerung der 1. Belastungsstufe; Mörtelprismen mit unterschiedlichen Alkaliegehalten

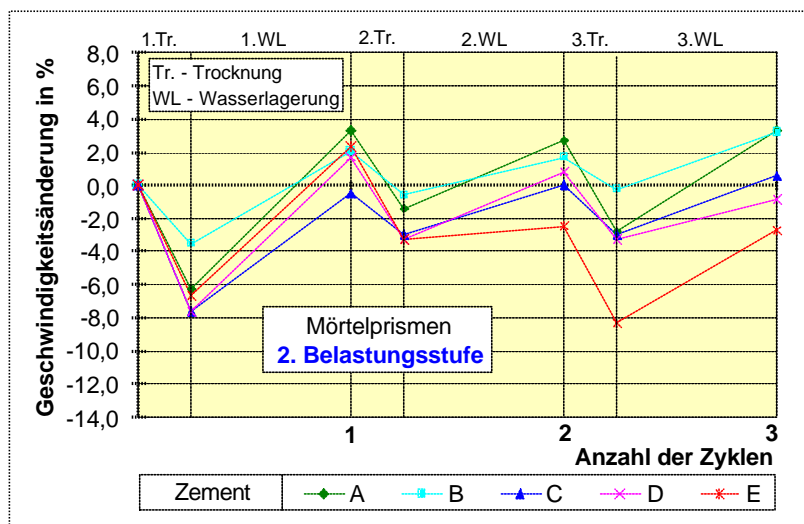


Abb. 104: Ultraschall-Geschwindigkeitsänderung während der Wechsellagerung der 2. Belastungsstufe; Mörtelprismen mit unterschiedlichen Alkaliegehalten

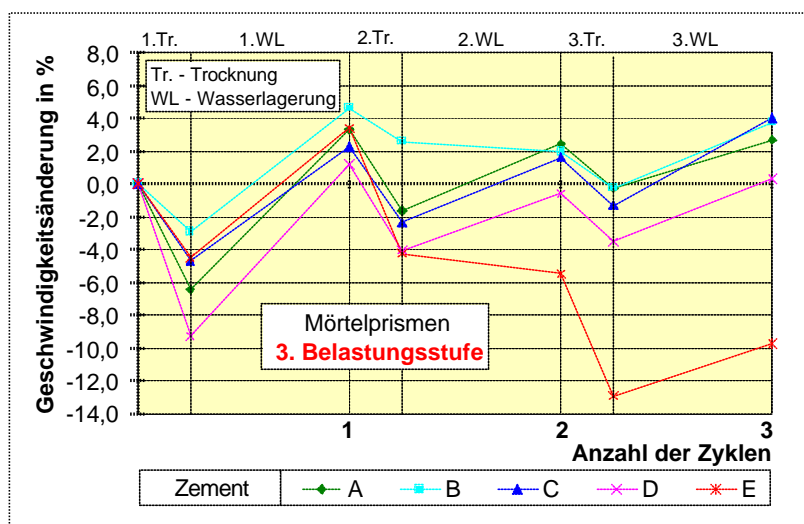


Abb. 105: Ultraschall-Geschwindigkeitsänderung während der Wechsellagerung der 3. Belastungsstufe; Mörtelprismen mit unterschiedlichen Alkaliegehalten

Die Wechsellagerung der **2. und 3. Belastungsstufe** verhinderte im Gegensatz zur 1. Belastungsstufe eine meßbare Gefügeverbesserung (Abb. 104, Abb. 105). Für die Prismen aus den Zementen A, B, C und D mit Alkaligehalten bis 1,2 % blieb die Ultraschall-Geschwindigkeit etwa gleich. Eine deutliche Verschlechterung des Übertragungsverhaltens wurde bei den sich stark dehnenden, durch Rißbildung geschädigten Prismen mit Laborzement E ( $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent = 1,47 %) nach der Wechsellagerung der 2. und 3. Belastungsstufe festgestellt. Die Rißbildung trat im 2. Zyklus ein und führte zu einem deutlichen Abfall der Ultraschall-Geschwindigkeit.

### 7.3.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden nach 28 Tagen in den *unbehandelten* Mörtelproben keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der detektierten Phasenneubildungen in den Poren gefunden, die mit dem Alkaligehalt der Zemente zusammenhängen könnten. Die Wände der Luftporen waren meist fast völlig frei von Phasenneubildungen. Vereinzelt wurden, vermutlich an den Mündungen der Kapillarporen in die Luftporen, kleine kugel- oder büschelförmige Ettringitformationen gefunden.

Mit zunehmender Belastungsstufe während der Wechsellagerung waren größere Ettringitmengen in den Poren der Proben aufzufinden. Bereits nach den Wechselzyklen der 1. Belastungsstufe wurde in den Luftporen mit steigendem Alkaligehalt des Zementes auch mehr Ettringit detektiert. Nach den Wechselzyklen der 2. und 3. Belastungsstufe hatten sich, vermutlich wieder an Mündungen der Kapillarporen in die Luftporen, meist kugel- oder büschelförmig erscheinende Ettringitkristallformationen gebildet. Nach 3 Wechselzyklen der 2. Belastungsstufe traten diese mit steigendem Alkaligehalt des Zementes augenscheinlich vermehrt auf (Abb. 106) und nach 3 Wechselzyklen der 3. Belastungsstufe waren sie bei allen Zementen sehr dicht, fast flächendeckend an den Porenwänden verteilt (Abb. 107). Die nach 3 Wechselzyklen der 3. Belastungsstufe durch Rißbildung stark geschädigten Mörtel mit dem Zement E (höchster Alkaligehalt) wiesen auch in den Rissen und Randspalten flächig erscheinende Ettringitformationen auf, die offensichtlich durch die Trocknung im Hochvakuum teilweise gerissen waren (Abb. 107 E).

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigen damit, daß die durch intensive Trocknung und Wiederbefeuchtung provozierten Transporterscheinungen im Gefüge die Anreicherung von Ettringit vor allem in den Luftporen fördern. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Menge des rekristallisierten Ettringits und dem Schädigungsgrad (Dehnung, Rißbildung) war jedoch an den Proben, die der 3. Belastungsstufe der Wechsellagerung ausgesetzt waren, nicht nachweisbar.



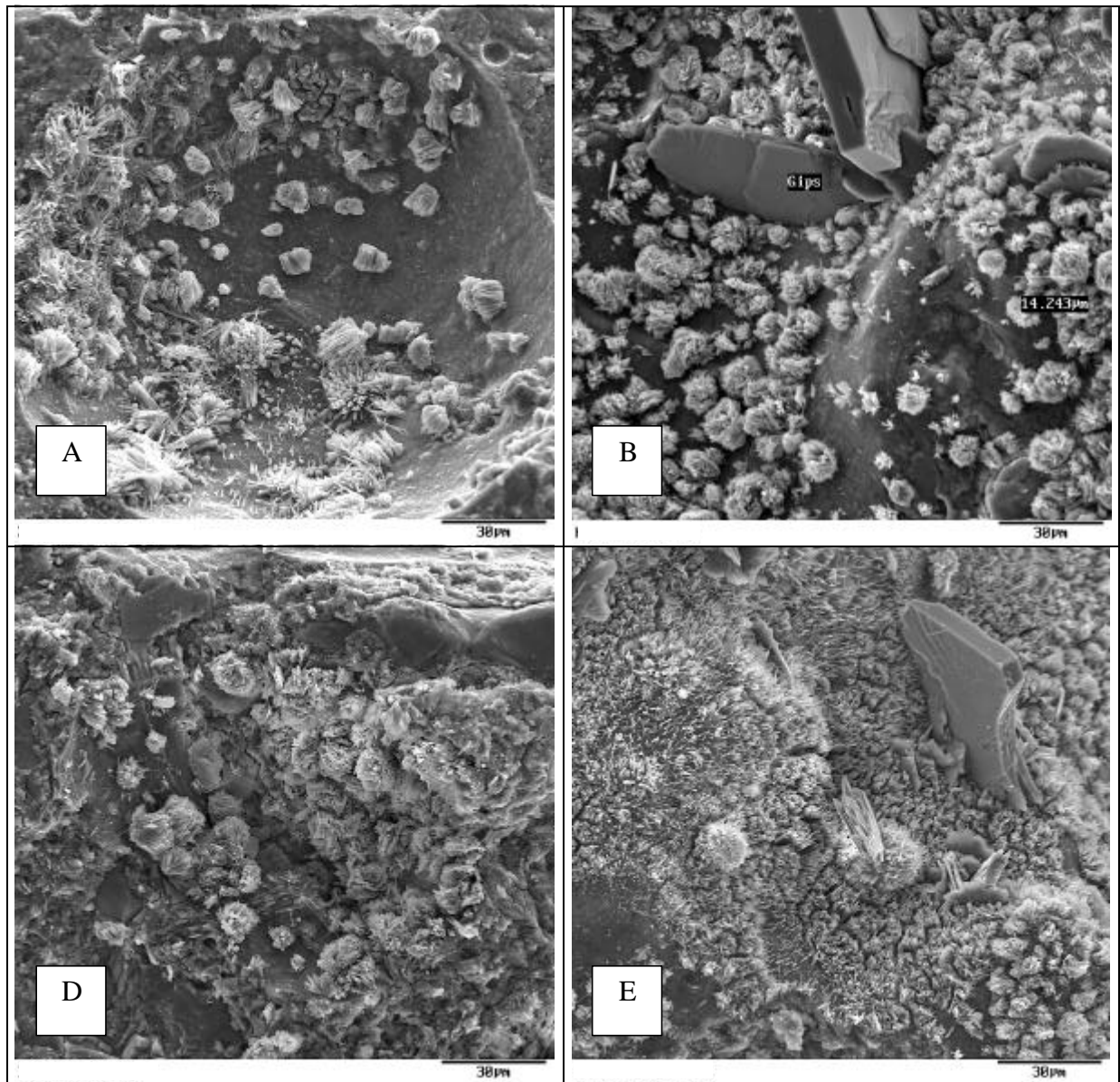


Abb. 106: REM-Aufnahmen der Mörtel mit den Zementen A, B, D, E nach 3 Wechselzyklen der  
**2. Belastungsstufe:** Mit Alkaligehalt zunehmende Ettringitbildung an den Porenwänden

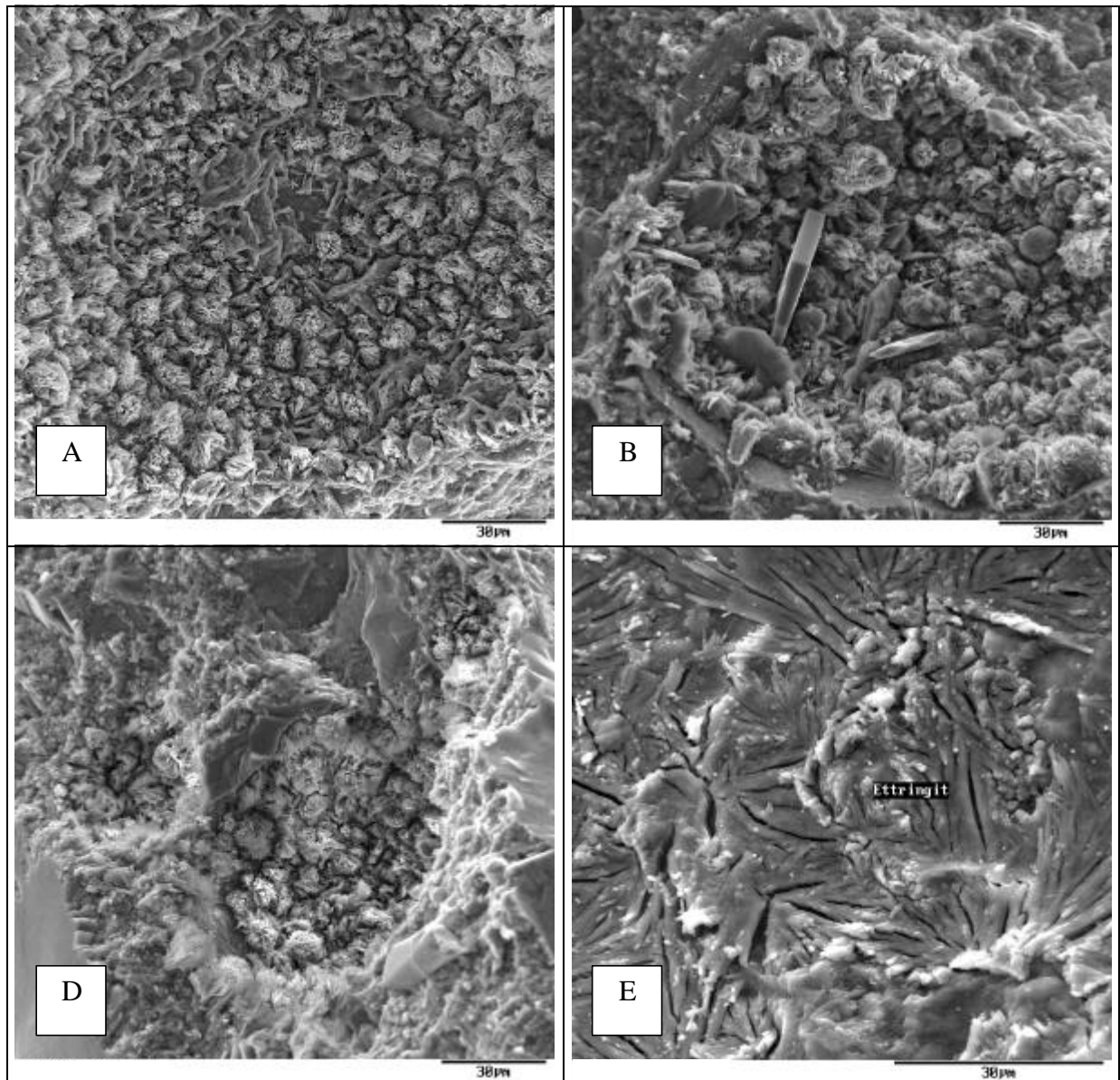


Abb. 107: REM-Aufnahmen der Mörtel mit den Zementen A, B, D, E nach 3 Wechselzyklen der **3. Belastungsstufe**: Flächendeckende Ettringitbildung an den Porenwänden und in Rissen

#### 7.4 Vergleich zu Betonen mit unterschiedlichen Alkaligehalten

Um die Übertragbarkeit der in den Mörtelversuchen ermittelten Ergebnisse auf den Beton abzusichern, wurden aus den Zementen D und E Straßenbetonbalken (100 mm x 100 mm x 400 mm) mit einer Mischungszusammensetzung in Anlehnung an diejenige des Straßenbetons 1 (Tab. 16) hergestellt und der Wechsellagerung nach Tab. 20 ausgesetzt.

Aufgrund der mittleren Druckfestigkeiten wurden die Betone, wie angestrebt, in die Betonfestigkeitsklasse B 35 eingeordnet. Der Zement E mit dem höheren Alkaligehalt führte am 28. Tag bei einer etwas geringeren Festbetonporosität zu einer geringfügig höheren Druckfestigkeit (Tab. 25).

Zement	Trockenrohdichte in g/cm <sup>3</sup>	Reindichte in g/cm <sup>3</sup>	Porosität in %	mittl. Druckfestigkeit $\beta_{W200}$ in N/mm <sup>2</sup>
D	2,28	2,75	17,1	42
E	2,33	2,77	15,9	46

Tab. 25: Druckfestigkeiten und Dichten der Betone

Die an den Mörtelprismen erzielten Ergebnisse wurden durch die Resultate, die während der Wechsellagerung am Beton ermittelt wurden bestätigt.

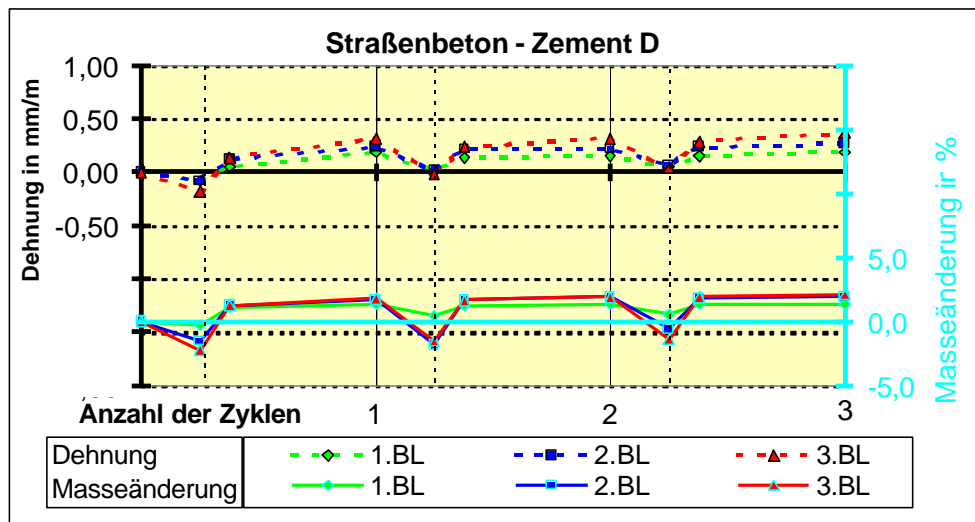


Abb. 108: Dehnung und Masseänderung während der Wechsellagerung; Straßenbetonbalken mit Zement D

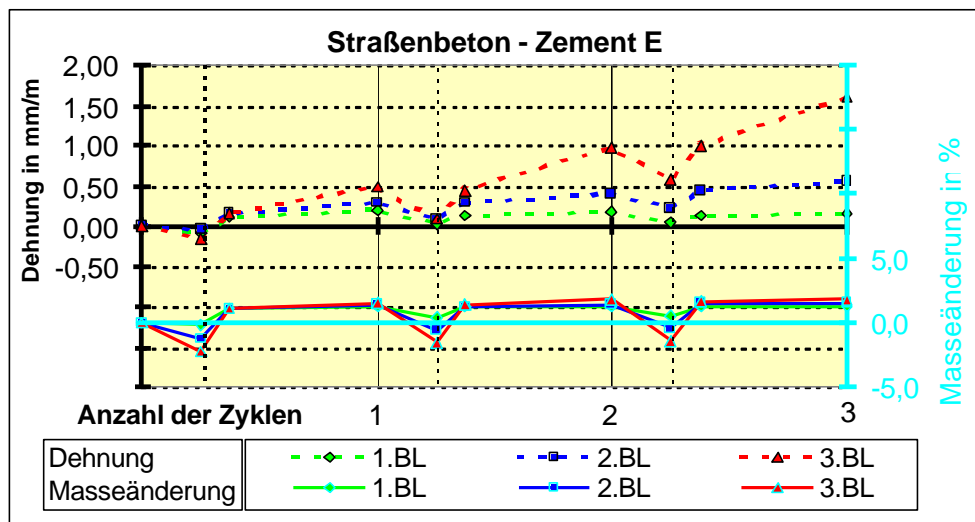


Abb. 109: Dehnung und Masseänderung während der Wechsellagerung; Straßenbetonbalken mit Laborzement E

An den Betonbalken aus dem Laborzement E mit dem höchsten Alkaligehalt ( $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent = 1,47 %) wurde während der Wechsellagerung der 2. und 3. Belastungsstufe eine deutlich ansteigende Dehnung gemessen. Sie lag für die Proben der 3. Belastungsstufe nach 3 Wechselzyklen bereits bei 1,6 mm/m und überstieg damit den im allgemeinen als Obergrenze zur Vermeidung von Schäden angesehenen Wert (0,5 mm/m) deutlich (Abb. 109).

Die Betonproben mit Zement D ( $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent = 1,2 %) zeigten eine leicht steigende Tendenz der Dehnung mit Werten, die nach 3 Wechselzyklen noch im unbedenklichen Bereich lagen (Abb. 108). Es ist bei der Bewertung im Vergleich zu den Mörtelprismen aber zu berücksichtigen, daß schädigende Effekte (meßbar z.B. als Dehnung) an größeren und kompakteren Proben später eintreten, dafür dann aber meist in größerem Ausmaß, und daß die Behandlungsdauer für die Betonbalken relativ kurz war.

Im Vergleich zu den Mörtelprismen (Abb. 101, Abb. 102) waren die Gesamtdehnung und die Masseänderung (Wasseraufnahme) der Betonbalken (Abb. 108, Abb. 109) nur etwa halb so groß. Das ist auf den wesentlich größeren Matrixanteil und das größere Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei den Mörtelprismen zurückzuführen. Trotz der voneinander abweichenden Absolutwerte waren gleiche Tendenzen bezüglich des Einflusses des Alkaligehaltes des Zementes auf Gefügeveränderungen während wechselnder Temperatur- und Feuchtebelastungen zu verzeichnen.

Auch bei den Ultraschall-Messungen wurde für die Betonbalken aus den beiden Zementen D und E eine Abstufung der Übertragungseigenschaften entsprechend der Belastungsstufe deutlich (Abb. 110, Abb. 111). Während bei den Proben der 1. Belastungsstufe erwartungsgemäß ein Anstieg der Ultraschall-Geschwindigkeit eintrat, verringerte sich diese bei den Proben der 3. Belastungsstufe. Der starke Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes der Proben auf die Ultraschall-Geschwindigkeit überdeckte die bei der Dehnungsmessung ermittelten Unterschiede zwischen den Balken aus Zement D und E, so daß erst nach 3 Wechselzyklen der 3. Belastungsstufe die mit der Dehnung verbundene Verschlechterung der Übertragungseigenschaften der Proben E mittels Ultraschall-Messung erfaßbar wurde.

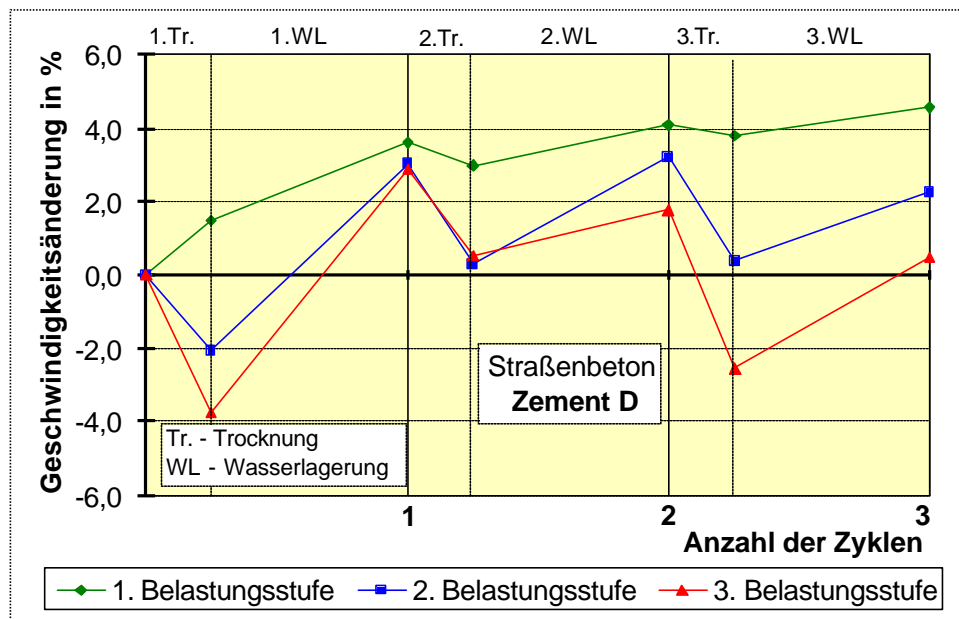


Abb. 110: Änderung der Ultraschall-Geschwindigkeit während der Wechsellagerung; Straßenbetonbalken mit Zement D

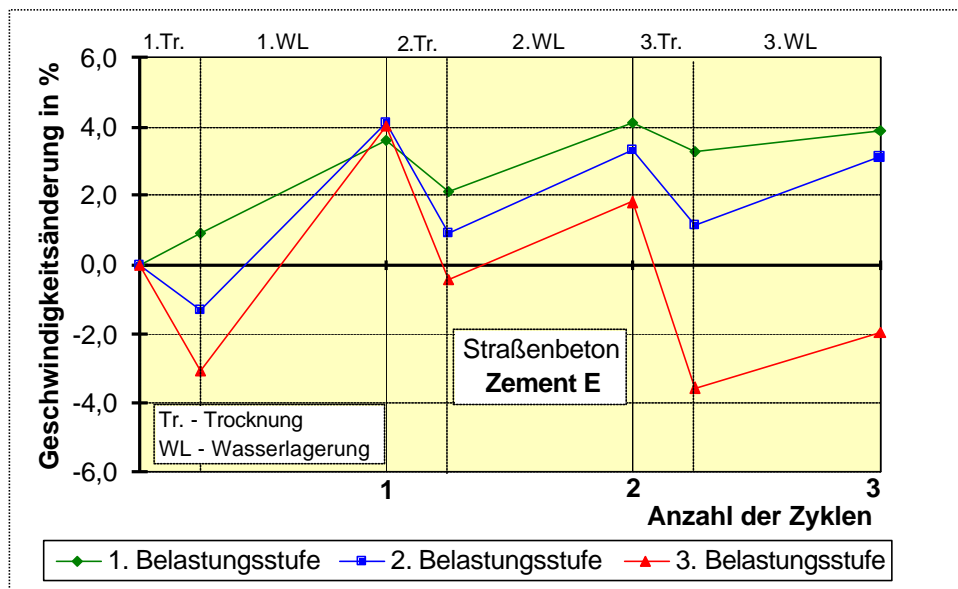


Abb. 111: Änderung der Ultraschall-Geschwindigkeit während der Wechsellagerung; Straßenbetonbalken mit Laborzement E

Die REM-Untersuchungen am Beton führten zu den gleichen Ergebnissen wie die Untersuchungen an den Mörtelproben. Vor der Wechsellagerung waren nur vereinzelt kleine Ettringitformationen in den Luftporen nachweisbar. Infolge der Wechselzyklen war dann eine Zunahme der Ettringitmenge mit zunehmender Belastungsstufe zu verzeichnen. Nach 3 Wechselzyklen der 3. Belastungsstufe waren die Porenwände flächendeckend mit kugel- oder büschelförmigen Ettringitformationen belegt. Außerdem wurde ein Einfluß des Alkaligehaltes des Zementes deutlich. Nach den Wechselzyklen der 1. Belastungsstufe (Feuchtwechsel bei 20 °C) waren in den Poren des Betons mit niedrigerem Alkaligehalt (Zement D) nur geringe Mengen an Ettringit zu detektieren, während der Beton mit dem höheren Alkaligehalt (Zement E) bereits deutliche Ettringitformationen an den Porenwänden aufwies (Abb. 112).

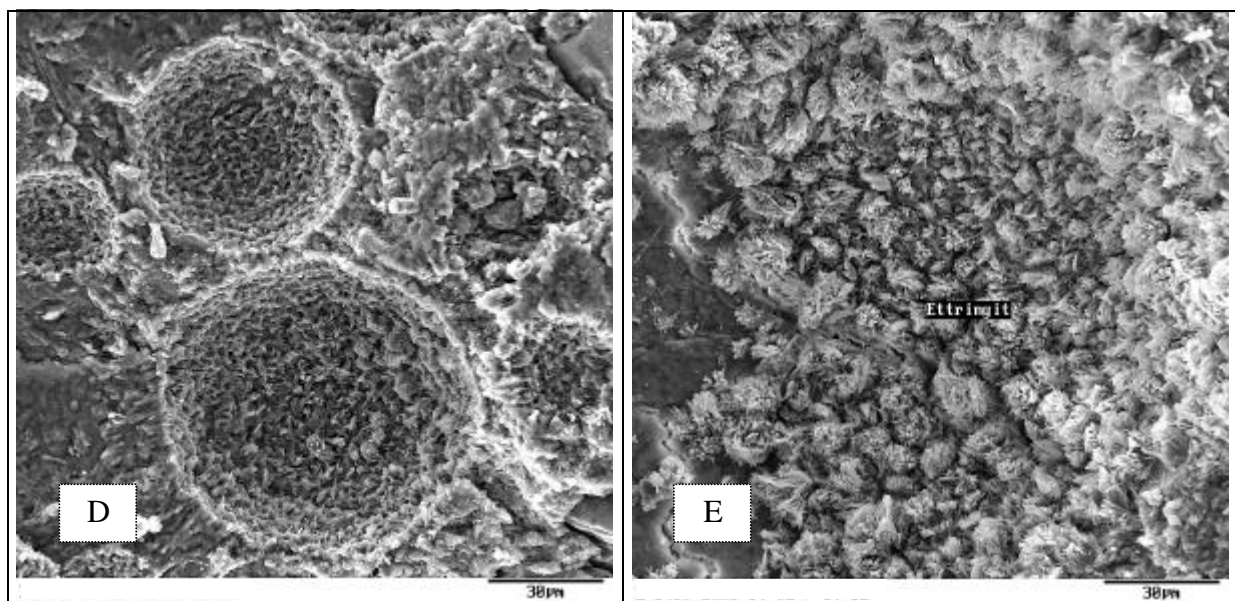


Abb. 112: REM-Aufnahmen der Betone mit den Zementen D und E nach 3 Wechselzyklen der 1. Belastungsstufe: Verstärkte Ettringitbildung an den Porenwänden bei Zement E mit höherem Alkaligehalt



Die Ettringitformationen breiteten sich aber bei beiden Betonen nur als Schicht an den Porenwänden aus. Eine vollständige Füllung von Poren oder das Zuwachsen des überwiegenden Porenraumes wurden bei diesen Untersuchungen nicht beobachtet. Die nach 3 Zyklen der 3. Belastungsstufe in dem Beton mit dem höheren Alkaligehalt bereits eingetretene Gefügeschädigung äußerte sich in der starken Carbonatisierung im oberflächennahen Bereich, dort war nur noch Calcit und kein Ettringit nachweisbar.

## 7.5 Schlußfolgerungen zum Einfluß des Alkaligehaltes des Zementes

Der **Alkaligehalt** des Zementes hat bei Einwirkung wechselnder Feuchte und Temperaturen Einfluß auf das Dehnungsverhalten von Mörtel und Beton, wobei größere Dehnungen nicht auf eine erhöhte Wasseraufnahme zurückzuführen sind. Untersuchungen von SPRINGENSCHMID und FLEISCHER [338, 339, 340, 341, 342] sowie SCRIVENER und LEWIS [157] bestätigen diesen Befund.

Mit steigendem Alkaligehalt ab 1,1 %  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent wurde bei intensiven Temperatur- und Feuchtwechseln eine exponentiell ansteigende Dehnung verzeichnet, die bei einem Alkaligehalt deutlich über 1,2 % vor allem im Mörtel zur Rißbildung führte. Die durch die Wechsellagerung provozierte Ettringitbildung in den Poren des Betons verstärkte sich bei niedrigen Belastungsstufen (1. und 2. Belastungsstufe) mit steigendem Alkaligehalt. Bei sehr intensiven Temperatur- und Feuchtwechseln (3. Belastungsstufe) war nach 3 Wechselzyklen ein Einfluß des Alkaligehaltes auf die Menge des sichtbar rekristallisierten Ettringits in den Poren nicht mehr nachweisbar. Die Porenwände waren dann unabhängig vom Alkaligehalt im Bereich zwischen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent 0,90 % bis 1,47 % flächendeckend mit Ettringitformationen belegt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen gingen bereits mit in die Festlegung für die Begrenzung des Alkaligehaltes auf maximal 1,0 %  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent bei Zementen für den Bau von Fahrbahndecken aus Beton im ARS 18/98 [336] ein.

## 8 Untersuchungen an Zementsteinproben

Zu klären bleibt die Frage, welcher Mechanismus die ursprünglich in den Poren nicht nachweisbaren Ettringitanreicherungen bewirkt. Ettringit als schwerlösliche, bei Raumtemperatur stabile Verbindung bildet sich normalerweise primär fein verteilt im Gefüge und ist mit den üblichen analytischen Methoden (ESMA, Röntgen) kaum nachweisbar. Ohne äußere Sulfatquelle ist die Bildung von zusätzlichem Ettringit unwahrscheinlich, so daß die allmählich entstehenden Phasenanreicherungen in Poren nur durch eine räumliche Umverteilung des Ettringits oder „innere Sulfatquellen“ entstehen können. Die Umverteilung setzt voraus, daß Ettringit im Gefüge „transportabel“ wird, d.h. daß zuvor eine Zersetzung oder Lösung des Ettringits erfolgen muß.

Ein Zusammenhang mit der Zersetzung des Ettringits durch die Einwirkung von *Temperaturen oberhalb seiner Stabilitätsgrenze* wurde unter den gewählten Versuchsbedingungen, die praxisrelevante Temperaturbelastungen beinhalteten, nicht nachgewiesen. Die Betrachtung der Proben im Rasterelektronenmikroskop zeigte, daß auch Feuchtwechsel bei 20 °C und Temperaturbelastungen bis 40 °C Ettringitanreicherungen bewirken können und daß der in den Poren gebildete bzw. rekristallisierte Ettringit auch unmittelbar nach einer Temperaturbelastung von 60 °C noch vorhanden ist. Die Temperaturbelastung allein kann somit nicht die Ursache für das Zersetzen von bereits vorhandenem Ettringit sein.

Auch die zusätzliche Bildung von Ettringit aus Monosulfat durch das *Entstehen „innerer Sulfatquellen“ bei Frost- oder Frost-Tausalz-Belastung* kann bei den hier vorgestellten Untersuchungen nur bedingt von Bedeutung sein, denn die Ettringitanreicherungen in Poren und Rissen traten im Labor eindeutig auch unabhängig von der Einwirkung niedriger Temperaturen bzw. der Frostbelastung auf. Ettringitkristalle wurden auch in Proben gefunden, die entweder niemals Temperaturen unterhalb 20 °C (Abschnitt 5) oder zwar einem Frostangriff, aber keiner Taumitteleinwirkung ausgesetzt waren (Abschnitt 6, Abschnitt 7) und bei denen die Carbonatisierung außer durch das dichte Gefüge vor allem durch die langen Wasserlagerungsperioden weitestgehend verhindert wurde.

So kann die Mobilisierung der Phasenbestandteile nur mit der *Einwirkung der Feuchte* im Zusammenhang stehen. Das bedeutet, daß der normalerweise schwerlösliche Ettringit im Gefüge unter bestimmten Bedingungen in Lösung gehen, transportiert werden und wieder auskristallisieren kann. Mit dieser Hypothese könnten die in den Versuchen beobachteten Phänomene der Ettringitanreicherungen in den Poren erklärt werden.

Die Untersuchungen am Mehrstoffs-System Beton oder Mörtel sind aufgrund der Inhomogenitäten und der Komplexität des Zusammenwirkens der zahlreichen Randbedingungen besonders schwierig. Außerdem versagen auch die meisten Analysenmethoden beim quantitativen und qualitativen Nachweis der interessierenden Phase Ettringit aufgrund der geringen Konzentrationen. Deshalb wurden für weitere Experimente Detailprobleme unabhängig vom Gesamtsystem untersucht, um an diesen Teilsystemen zu testen, welche prinzipiellen Abläufe den Schädigungsmechanismus im Beton erklären könnten. Dazu wurde einerseits der Ettringit selbst und sein Stabilitätsbereich (Abschnitt 9), andererseits die ihn umgebende Phase, die Porenlösung (Abschnitt 8), untersucht.

Um den Zusammenhang zwischen dem Alkaligehalt des Zementes und der Ettringitbildung genauer zu klären, wurde die Lösungsphase des Zementsteins analysiert, die das Transport-, Reaktions- und Existenzmedium der Hydratphasen darstellt. Da bei älteren Proben, die wechselnden Umgebungsbedingungen ausgesetzt waren, ein Separieren der Lösungsphase nicht mehr möglich ist, wurden auch mittels chemischer Analyse der Proben weitere Erkenntnisse gewonnen.

## 8.1 Untersuchung der Porenlösung

Zur Analyse der Lösungsphase war das Abtrennen vom Feststoff notwendig. Im frühen Stadium der Hydratation (bis zu 60 Minuten Hydratationszeit) war das durch Unterdruck über ein Glasfiltrationsgerät (siehe Abschnitt 4.9) möglich. Ab Hydratationszeiten von 1 Tag bis zu 90 Tagen wurde die Porenflüssigkeit der erhärteten Proben mittels Hochdruckpreßtechnik (siehe Abschnitt 4.8) gewonnen.

Für die Untersuchungen wurden die Zemente A bis E (Abschnitt 7.2, Tab. 21), die 5 verschiedene Alkaligehalte repräsentieren, mit 4 verschiedenen w/z-Werten (0,35; 0,45; 0,50; 0,65) angesetzt. Die Proben wurden in dicht verschließbaren Kunststoffbehältern bei 100 % relativer Luftfeuchte und 20 °C bis zum Absaug- bzw. Auspreßtermin gelagert.

In der frühen Hydratationsphase, solange noch große Anteile des Bindemittels unhydratisiert vorliegen, sind die Ionen in der Lösungsphase noch nicht im Gleichgewicht mit den Feststoffen, da der Zustand von ständigen Lösungs- und Ausfällungsvorgängen geprägt ist. Deshalb werden bei der Charakterisierung der Lösungsphase meist Hydratationszeiten von 28 Tagen und mehr herangezogen. Die zeitlichen Verläufe der Ionen-Konzentrationen zeigen, daß bei den meisten Portlandzementen CEM I nach diesen Zeiträumen keine wesentlichen Veränderungen der Porenlösungszusammensetzung mehr zu erwarten sind.

Es wurden bei der Analyse die Gehalte an Kalium, Natrium, Calcium und Sulfat sowie die OH-Ionen-Konzentrationen in der Porenlösung bestimmt. Für die Bewertung wurden vorzugsweise die Kalium- und OH-Ionen-Gehalte und damit die pH-Werte herangezogen, da die Porenlösung im wesentlichen eine Kaliumhydroxidlösung darstellt.

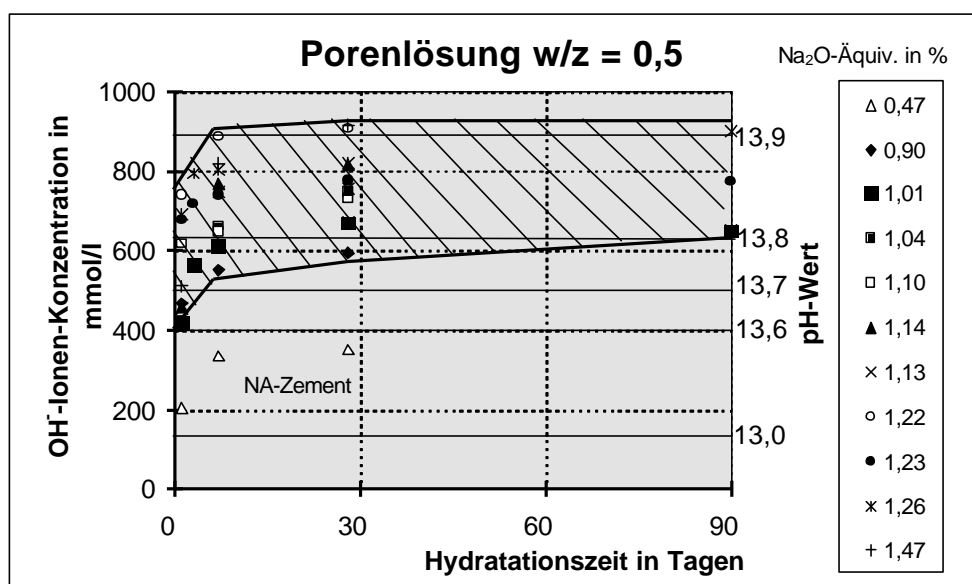


Abb. 113: OH-Ionen-Konzentration und pH-Wert von Porenlösungen unterschiedlicher Zemente CEM I mit verschiedenen Alkaligehalten

Die Ergebnisse der Analysen der Porenlösung zeigen, daß die Ionen-Konzentration und damit der pH-Wert der Porenlösung unter den gewählten Versuchsbedingungen mit der Hydratationsdauer ansteigt. Der Hauptanteil der Alkalien (wasserlösliche Alkalien) geht bei Hydratationsbeginn sofort in Lösung. Bereits nach 1 Stunde ist bei durchschnittlichen Alkaligehalten des Zementes selbst bei relativ hohen w/z-Werten (w/z = 0,65) ein pH-Wert von über 13,0 erreicht.



Der weitere Konzentrationsanstieg ist dann im wesentlichen auf den Verbrauch der Lösungsphase bei fortschreitender Hydratation zurückzuführen. Bei den meisten üblichen Portlandzementen (außer NA-Zementen) liegt der pH-Wert der Porenlösung im Zementstein bei  $w/z = 0,5$  bereits nach 1 d über 13,6 und steigt durch den weiteren Verbrauch der Lösungsphase bereits nach 28 Tagen auf Werte über 13,8 an (Abb. 113).

In der Praxis werden häufig noch wesentlich niedrigere  $w/z$ -Werte angewendet, so daß aufgrund des geringeren Anteils der Lösungsphase die Ionen-Konzentrationen noch höher sind. Das heißt, das die Hydratphasen umgebende Medium weist dann meist  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentrationen über 600 mmol/l auf. Während die innerhalb der ersten Stunde erreichten Konzentrationen der Alkalien (Abb. 114, Abb. 115) und die  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentration (Abb. 116) bei weiterer Hydratation ansteigen, sinken die Anteile an Sulfat- (Abb. 117) und Calcium-Ionen (Abb. 118) durch den Einbau in die Reaktionsprodukte und verschwinden fast vollständig aus der Lösungsphase. Bei dem niedrigsten  $w/z$ -Wert und der daraus resultierenden höchsten Alkalikonzentration ist der in der Porenlösung verbleibende Sulfatanteil am höchsten. Dieses Ergebnis geht konform mit den Angaben von DAMIDOT und GLASSER [94, 103], wonach die für die Ettringitstabilität notwendige Sulfat-Ionen-Konzentration in der Lösungsphase mit dem Alkaligehalt ansteigt, d.h. bei höheren Alkaligehalten mehr Sulfat in der Lösung verbleibt, das nicht zu Ettringit umgesetzt wird.

### 8.1.1 Einfluß des $w/z$ -Wertes

Die Menge des Zugabewassers, der  $w/z$ -Wert und der Hydratationsgrad bestimmen die Menge der Lösungsphase im Zementstein, Mörtel oder Beton. Da im uncarbonatisierten Zementstein große Mengen an Portlandit verfügbar sind, ist die Porenlösung unabhängig vom  $w/z$ -Wert gegenüber Calciumhydroxid gesättigt. Die Alkaliverbindungen weisen jedoch eine vielfach höhere Löslichkeit auf, so daß die Porenlösung gegenüber diesen Verbindungen nicht gesättigt ist und damit die Menge der Lösungsphase entscheidend die Konzentration der entsprechenden Ionen beeinflusst. Die im Zement überwiegend sulfatisch gebundenen Alkalien bilden bei Wasserzugabe Hydroxide, die eine um eine Zehnerpotenz höhere Löslichkeit als die Sulfate aufweisen [281]. Die Löslichkeiten dieser Verbindungen sind in Tab. 26 aufgeführt. Das freiwerdende Sulfat wird dabei nach ESEM-Untersuchungen von MÖSER [343] teilweise im Ettringit und bei hohen Alkaligehalten zuerst in Syngenit und erst nach der Ruheperiode in Ettringit gebunden.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,17 g	KOH	112,0 g	NaOH	107,0 g
$\text{CaSO}_4$	0,2 g	$\text{K}_2\text{SO}_4$	11,2 g	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	19,1 g

Tab. 26: Löslichkeiten einiger Verbindungen in 100 g Wasser bei 20 °C nach [281]

Daraus ergibt sich, daß vor allem die Konzentration der Alkalien und der  $\text{OH}^-$ -Ionen (pH-Wert), aber auch die der Sulfat-Ionen wesentlich vom Wasser-Zement-Verhältnis abhängen. Je geringer der  $w/z$ -Wert ist, desto größer sind die Ionen-Konzentration und der pH-Wert (Abb. 114 bis 117). Bei den für die Dauerhaftigkeit meist angestrebten niedrigen  $w/z$ -Werten  $\leq 0,45$ , wie sie auch für Straßenbetone angewendet werden, entsteht also zwangsläufig ein höherer pH-Wert. Es stellten sich in Betonen, die 28 Tage und länger hydratisierten, bei üblichen Alkaligehalten (z.B. Zement A mit  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent = 0,9 % in Abb. 116) pH-Werte von 13,8 und höher ein.

Die Konzentration von Calcium ist im Anfangsstadium nicht sicher bestimmbar, da noch ständige Lösungs- und Fällungsreaktionen das Gleichgewicht stören. Mit zunehmender Hydratationsdauer sind die Ionen-Konzentrationen an Calcium in der stark alkalischen Lösung dann so gering, daß eine Differenzierung nicht mehr möglich ist (Abb. 118).

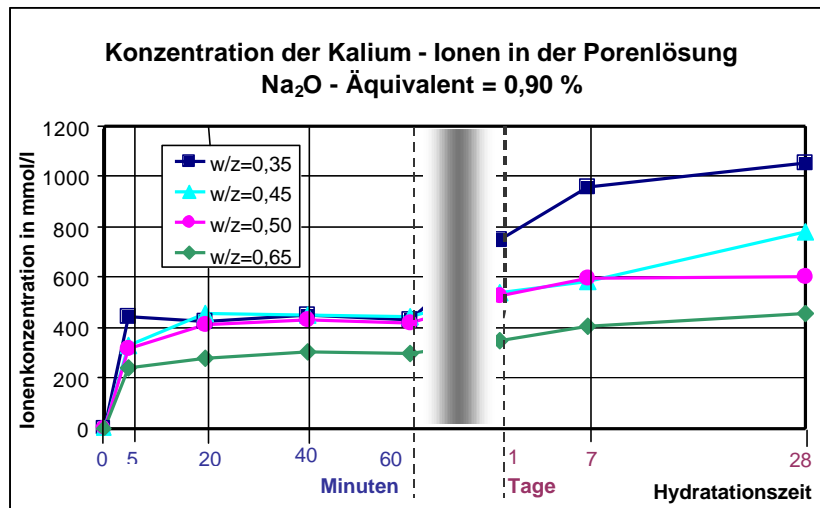


Abb. 114: Veränderung der **Kalium**-Ionen-Konzentration in der Porenlösung während der Hydratation bei unterschiedlichen w/z-Werten, Zement A

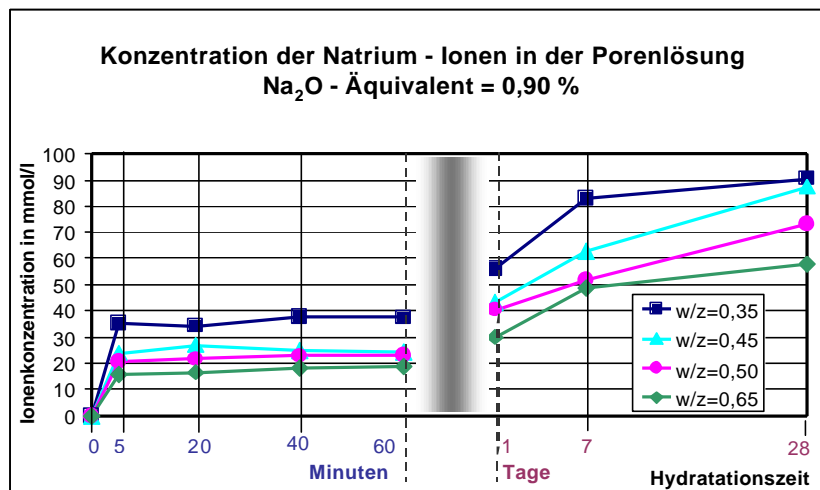


Abb. 115: Veränderung der **Natrium**-Ionen-Konzentration in der Porenlösung während der Hydratation bei unterschiedlichen w/z-Werten, Zement A

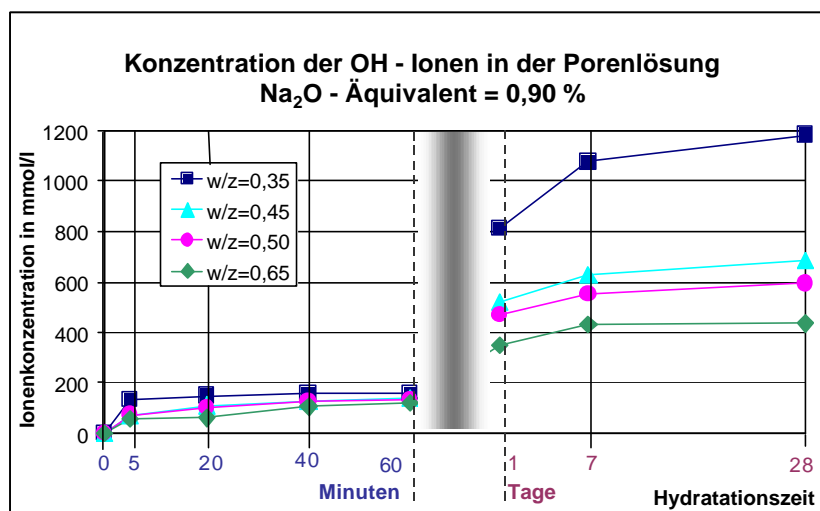


Abb. 116: Veränderung der **OH**-Ionen-Konzentration in der Porenlösung während der Hydratation bei unterschiedlichen w/z-Werten, Zement A

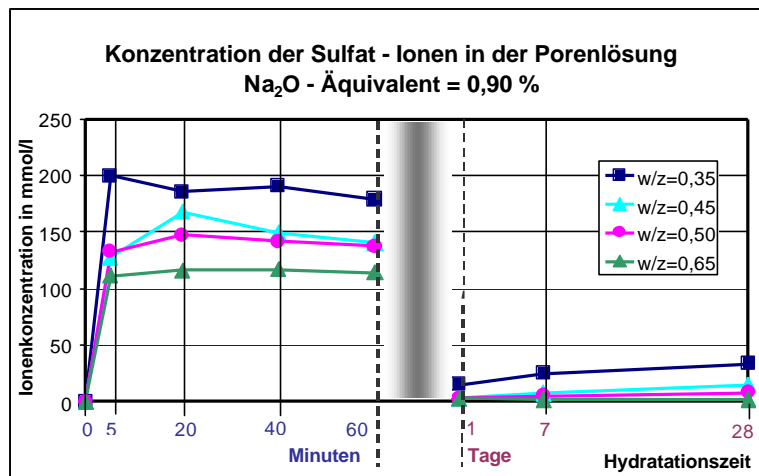


Abb. 117: Veränderung der **Sulfat**-Ionen-Konzentration in der Porenlösung während der Hydratation bei unterschiedlichen w/z-Werten, Zement A

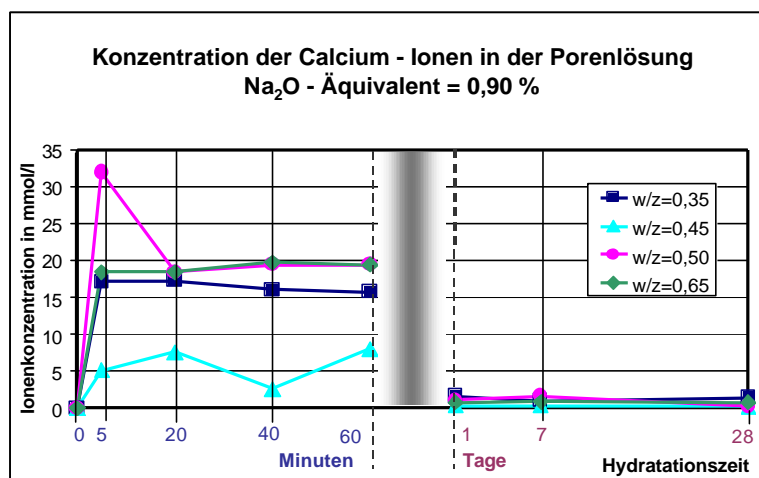


Abb. 118: Veränderung der **Calcium**-Ionen-Konzentration in der Porenlösung während der Hydratation bei unterschiedlichen w/z-Werten, Zement A

Zum Zusammenhang zwischen den Ionen-Konzentrationen der Lösungsphasen bei unterschiedlichen w/z-Werten wurden auch von FELDRAPPE [271] umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, die zu dem Ergebnis führten, daß die absolute Menge gelöster Alkalien in geringem Maße vom w/z-Wert abhängig ist. Eigene Untersuchungen an Zementen mit gleicher Rohstoffbasis bestätigen die von FELDRAPPE getroffenen Feststellungen. Die Ionen-Konzentrationen  $c$  für verschiedene w/z-Werte sind nicht direkt über die Menge des Wassers ineinander umrechenbar. Bei einem Absenken des w/z-Wertes, z.B. von 1,0 auf 0,5, ist aber durch Regression mit hoher Genauigkeit ein linearer Zusammenhang für die Konzentration an Kalium-Ionen ermittelbar (Abb. 119 a). Für die OH-Ionen ist das nur mit geringerer Genauigkeit möglich, da schon die Methode zur Bestimmung der OH-Ionen mit einem größeren Fehler behaftet ist (Abb. 119 b). Ein ebenfalls linearer Zusammenhang ist mit hoher Genauigkeit zwischen den Kalium-Ionen-Konzentrationen von ausgepresster und überstehender Lösung (Porenlösung und Überschußwasser) bei w/z = 1,0 ermittelbar (Abb. 120 a). Für die OH-Ionen ist dies wieder nur mit geringerer Genauigkeit möglich (Abb. 120 b). Zusammenfassend bedeutet das, daß die Bestimmung des Alkaligehaltes (Kalium) der Lösungsphase von Zementstein auch ohne Auspressen der Porenlösung nur durch Analyse des Überschußwassers mit ausreichender Genauigkeit möglich ist. Die Voraussetzung dafür ist jedoch, daß für jedes Zementssystem zuvor die speziellen mathematischen Zusammenhänge durch entsprechende Versuche ermittelt wurden, d.h., daß für jeden einzelnen Zement eine Kalibrierkurve  $c_{\text{Porenlösung}} = f(c_{\text{überstehende Lösung}})$  erstellt werden muß.

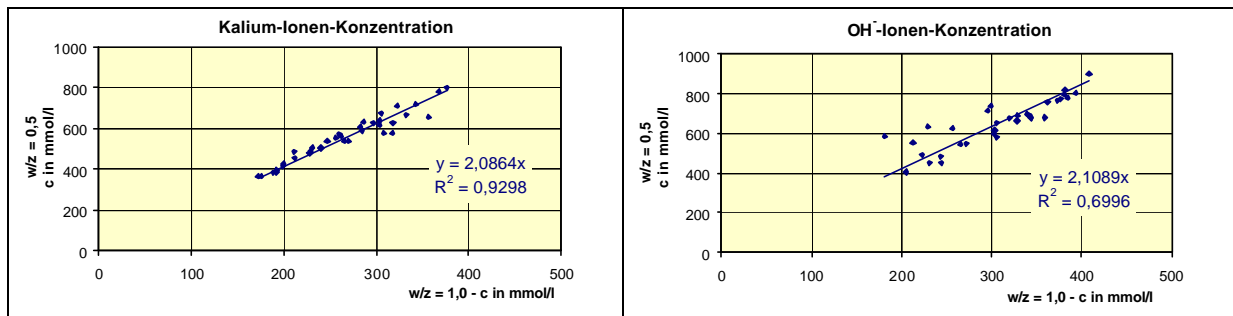


Abb. 119: Zusammenhang zwischen den Ionen-Konzentrationen in der ausgepreßten Porenlösung von Zementstein mit  $w/z = 1,0$  und mit  $w/z = 0,5$   
a) Kalium-Ionen b) Hydroxid-Ionen

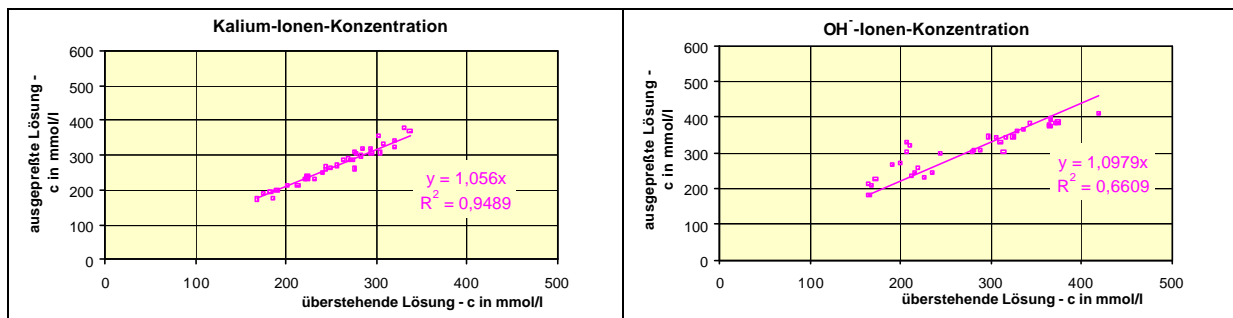


Abb. 120: Zusammenhang zwischen den Ionen-Konzentrationen in der ausgepreßten Porenlösung und der überstehenden Lösung von Zementstein mit  $w/z = 1,0$   
a) Kalium-Ionen b) Hydroxid-Ionen

### 8.1.2 Einfluß des Alkaliegehaltes des Zementes

Die Porenlösung ist aufgrund der hohen Löslichkeiten der Alkaliverbindungen gegenüber diesen nicht gesättigt. Deshalb ist neben der Menge der Lösungsphase der Alkaliegehalt des Zementes für die Ionen-Konzentration und den pH-Wert in der Porenlösung entscheidend. Diese Abhängigkeiten werden in den Abb. 121 bis 123 deutlich. Die Konzentrationen an Kalium- (Abb. 121), Natrium- (Abb. 122) und OH<sup>-</sup>-Ionen (Abb. 123) waren mit steigendem Alkaliegehalt größer. Mit zunehmender Hydrationsdauer verstärkte sich diese Tendenz. Bei der Calcium-Ionen-Konzentration (Abb. 124) war wiederum aufgrund der geringen Konzentrationen eine eindeutige Differenzierung in Abhängigkeit vom Zement nicht möglich.

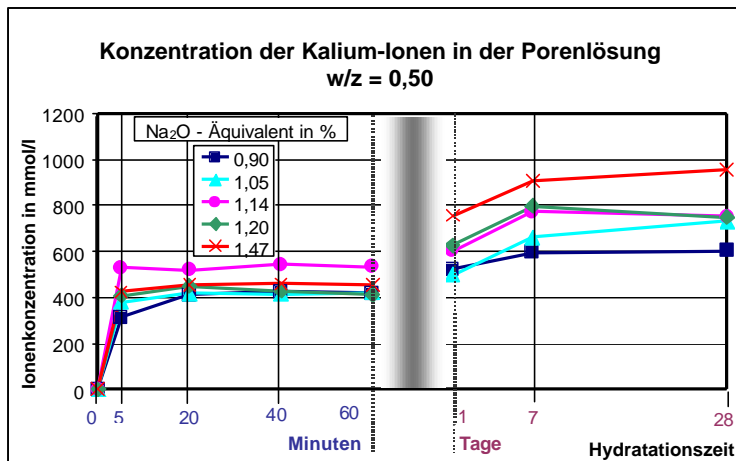


Abb. 121: Veränderung der **Kalium**-Ionen-Konzentration in der Porenlösung während der Hydratation bei  $w/z = 0,5$ , Zemente A - E mit unterschiedlichen Na<sub>2</sub>O-Äquivalenten

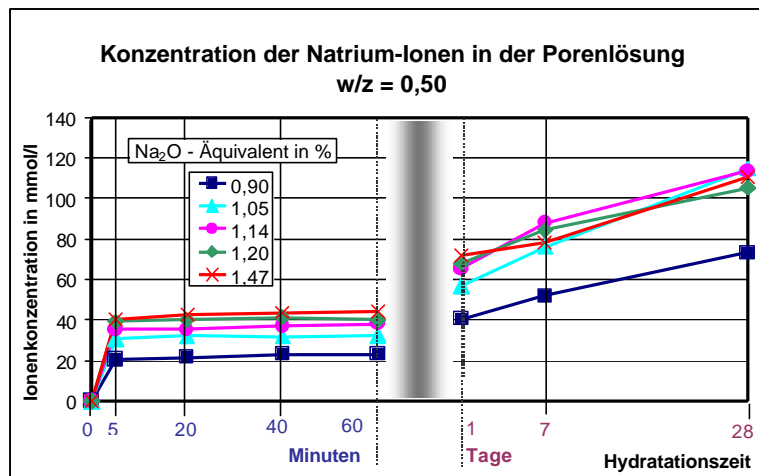


Abb. 122: Veränderung der **Natrium**-Ionen-Konzentration in der Porenlösung während der Hydratation bei w/z = 0,5, Zemente A - E mit unterschiedlichen Na<sub>2</sub>O-Äquivalenten (A: 0,9 %; B: 1,05 %; C: 1,14 %; D: 1,20 %; E: 1,47 %)

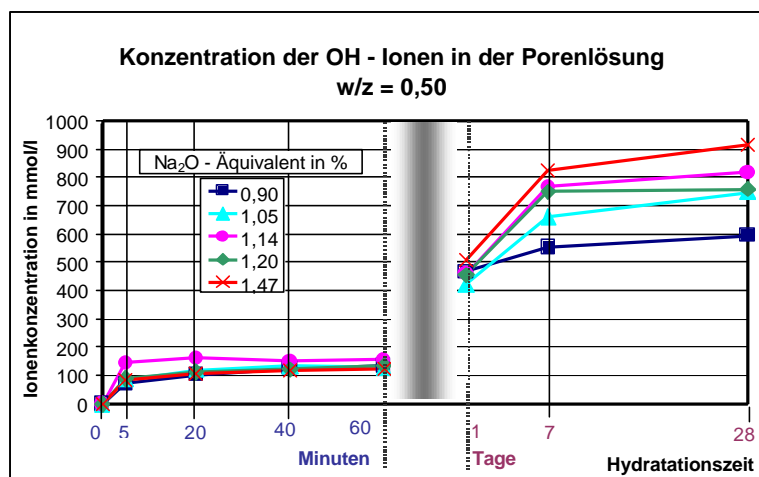


Abb. 123: Veränderung der **OH<sup>-</sup>**-Ionen-Konzentration in der Porenlösung während der Hydratation bei w/z = 0,5, Zemente A - E mit unterschiedlichen Na<sub>2</sub>O-Äquivalenten (A: 0,9 %; B: 1,05 %; C: 1,14 %; D: 1,20 %; E: 1,47 %)

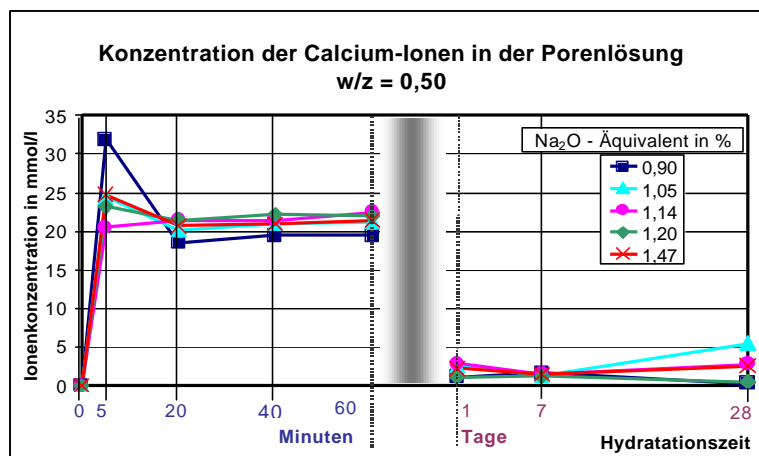


Abb. 124: Veränderung der **Calcium**-Ionen-Konzentration in der Porenlösung während der Hydratation bei w/z = 0,5, Zemente A - E mit unterschiedlichen Na<sub>2</sub>O-Äquivalenten (A: 0,9 %; B: 1,05 %; C: 1,14 %; D: 1,20 %; E: 1,47 %)

Die Sulfat-Ionen-Konzentration war auch nach Hydratationszeiten  $> 1$  Tag mit steigendem Alkaligehalt des Zementes und daraus resultierender höherer OH-Ionen-Konzentration größer, nahm aber insgesamt mit zunehmender Hydratationsdauer zwischen 1 und 7 Tagen ab (Abb. 125). Besonders deutlich wurde dieser Zusammenhang bei geringeren w/z-Werten von 0,35 (Abb. 126). Außerdem hatte der Alkaligehalt des Zementes einen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Sulfat-Ionen-Konzentration. Es wurde mit steigendem Alkaligehalt in der Porenlösung und damit ansteigendem pH-Wert ab Hydratationszeiten von 7 Tagen wieder eine leichte Zunahme der Sulfat-Ionen-Konzentration in der Porenlösung verzeichnet. Auch diese Tendenz wurde bei einem niedrigen w/z-Wert von 0,35 durch die höhere Alkalität aufgrund der geringeren Menge an Lösungsphase verstärkt. Der erneute Anstieg der Sulfat-Ionen-Konzentration nach 7 Tagen bei sehr hohen pH-Werten ist offensichtlich auf eine Zersetzung sulfathaltiger Hydratationsprodukte zurückzuführen, die bei dem weiter ansteigenden pH-Wert nicht mehr beständig sind, und könnte damit eine Folge des bereits von LOCHER, RICHARTZ und SPRUNG in [122] beschriebenen Ettringitabbaus sein.

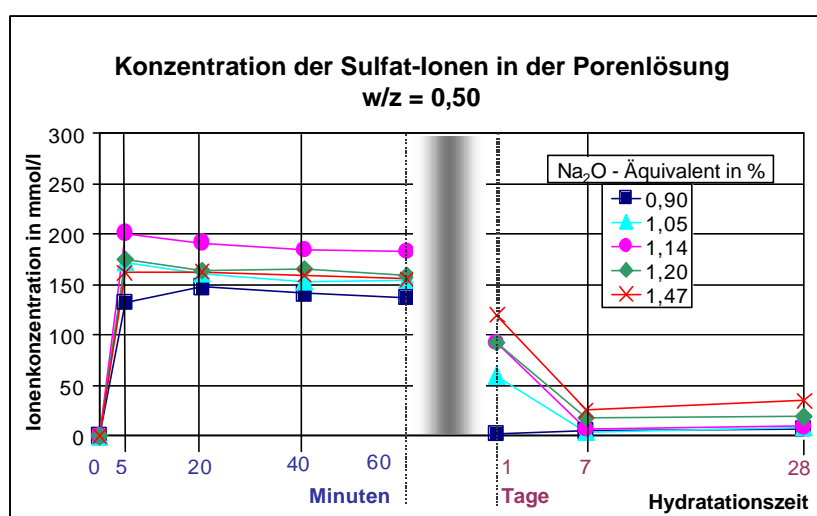


Abb. 125: Veränderung der Sulfat-Ionen-Konzentration in der Porenlösung während der Hydratation bei **w/z = 0,5**; Zemente A - E mit unterschiedlichen Na<sub>2</sub>O-Äquivalenten (A: 0,9 %; B: 1,05 %; C: 1,14 %; D: 1,20 %; E: 1,47 %)

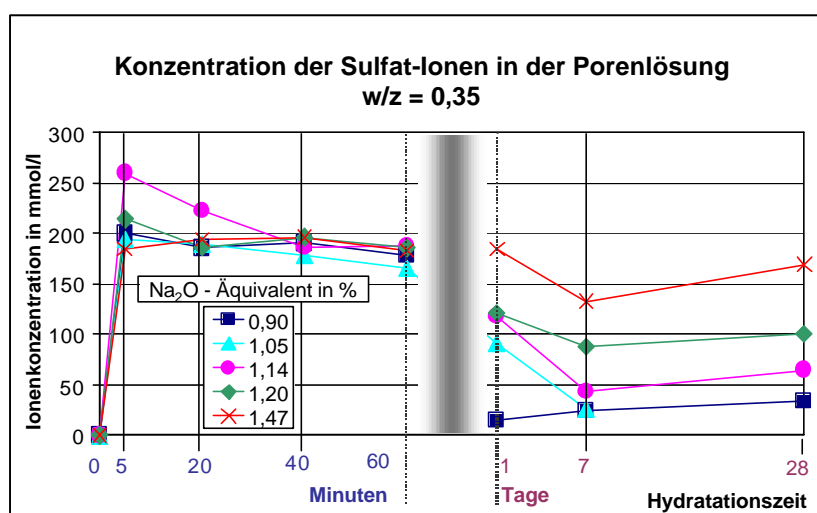


Abb. 126: Veränderung der Sulfat-Ionen-Konzentration in der Porenlösung während der Hydratation bei **w/z = 0,35**; Zemente A - E mit unterschiedlichen Na<sub>2</sub>O-Äquivalenten (A: 0,9 %; B: 1,05 %; C: 1,14 %; D: 1,20 %; E: 1,47 %)

### 8.1.3 Einfluß von Zusätzen

Während in der Porenlösung reiner Portlandzemente der Alkaligehalt in der Porenlösung mit zunehmender Hydrationsdauer ansteigt, ist bei Einsatz von latent hydraulischen oder puzzolanischen Stoffen (Hüttensande, Flugaschen) bei deren Reaktion eine alkalieinbindende Wirkung möglich. Dadurch kann im Verlaufe der Hydratation ein Rückgang des pH-Wertes auftreten. Ähnliche Vorgänge laufen auch bei der Alkali-Kieselsäure-Reaktion ab, bei der die Alkalien durch Ionenaustausch in das Alkali-Kieselsäure-Gel einwandern.

Der Nachweis dieser alkalieinbindenden Reaktionen wurde an Modellsystemen vorgenommen, wobei die jeweiligen Stoffe (Hüttensand, Steinkohlenflugasche und gemahlener Flint) bei einem Lösungs-Feststoff-Verhältnis von 0,4 einer Modellporenlösung aus KOH ausgesetzt wurden, unter Zugabe eines Überschusses an  $\text{Ca(OH)}_2$ . Mittels Titration wurde in der Modellporenlösung eine  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration von 0,53 mol/l nachgewiesen (entspricht einem theoretischen  $\text{pH} = 13,7$ ). Die Probenzusammensetzung ist der Tab. 27 zu entnehmen, die chemische Analyse der verwendeten Stoffe ist in Tab. 28 angegeben.

Komponente	Gehalt in g
Hüttensand / Flugasche / Flint	20,00
Wasser	7,76
KOH (fest)	0,24
$\text{Ca(OH)}_2$ (fest)	1,00

Tab. 27: Zusammensetzung der Proben zur Untersuchung des Einflusses puzzolanischer Stoffe

	Hüttensand	Flugasche	Flint
spez. Oberfläche in $\text{cm}^2/\text{g}$	3260	3140	5150
Trockenverl. bei 100 °C in %	0,0	0,1	0,3
Glühverl. bei 1000 °C in %	1,8	0,8	1,7
Bestandteil in %			
$\text{SiO}_2$	34,9	48,0	92,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,5	27,1	0,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,5	7,7	3,0
$\text{CaO}$	42,2	5,9	1,8
$\text{MgO}$	8,2	-	0,1
$\text{TiO}$	0,62	-	0,01
$\text{K}_2\text{O}_{\text{gesamt}}$	0,5	3,96	0,04
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{gesamt}}$	0,28	0,96	0,05
$\text{SO}_3$	0,4	0,7	-
S	1,59	-	-
$\text{Cl}^-$	0,009	0,006	-
$\text{CaO}_{\text{frei}}$	-	0,3	-
$\text{K}_2\text{O}_{\text{wasserlöslich}}$	0,02	0,08	-
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{wasserlöslich}}$	0,01	0,03	-
$\text{Na}_2\text{O}$ -Äquiv.-gesamt	0,61	3,57	0,08
$\text{Na}_2\text{O}$ -Äquiv.-wasserlöslich	0,02	0,08	-

Tab. 28: Chemische Analyse von Hüttensand, Flugasche und Flint

Die Lösungsphase wurde wieder zuerst durch Absaugen mittels Glasfiltrationsgerät gewonnen. Wenn nach längerer Reaktionsdauer eine Verfestigung der Proben eintrat, erfolgte die Trennung der Lösung vom Feststoff mittels Hochdruckpreßtechnik.

Bei allen drei untersuchten Stoffen wurde mit zunehmender Reaktionsdauer eine Absenkung des Kalium- und OH<sup>-</sup>-Ionen-Gehaltes in der Lösungsphase nachgewiesen (Abb. 127 bis 129) so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Alkalien in den Feststoffen eingebunden wurden. Besonders stark trat dieser Effekt bei dem reaktiven Gesteinsmehl Flint auf. Diese Reaktion zeigt, daß das Ablaufen einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion für die Porenlösung eine alkali- und pH-Wert-senkende Wirkung haben kann.

Die alkalieinbindenden Reaktionen werden im Zementstein durch den Ionen-Konzentrations-Anstieg aufgrund des Verbrauches der Lösungsphase bei Hydrationsfortschritt überlagert. Bei geringeren Anteilen dieser Stoffe, z.B. im CEM II, kann deshalb ein Abfall des pH-Wertes oder des Alkaligehaltes häufig nicht nachgewiesen werden.

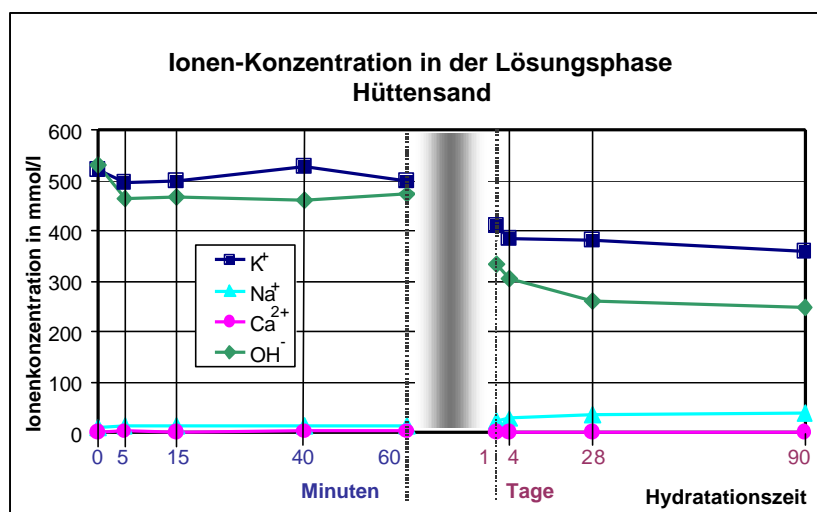


Abb. 127: Ionen-Konzentration in der Lösungsphase, Modellversuch mit **Hüttensand**

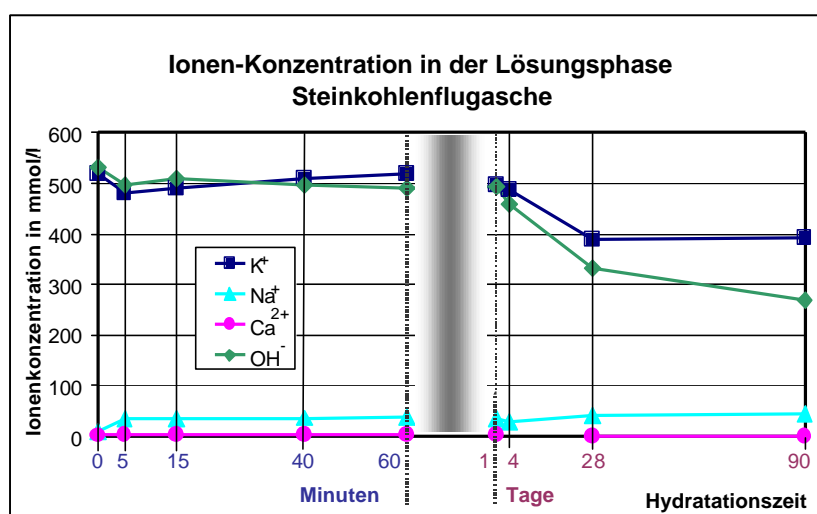


Abb. 128: Ionen-Konzentration in der Lösungsphase, Modellversuch mit **Steinkohlenflugasche**



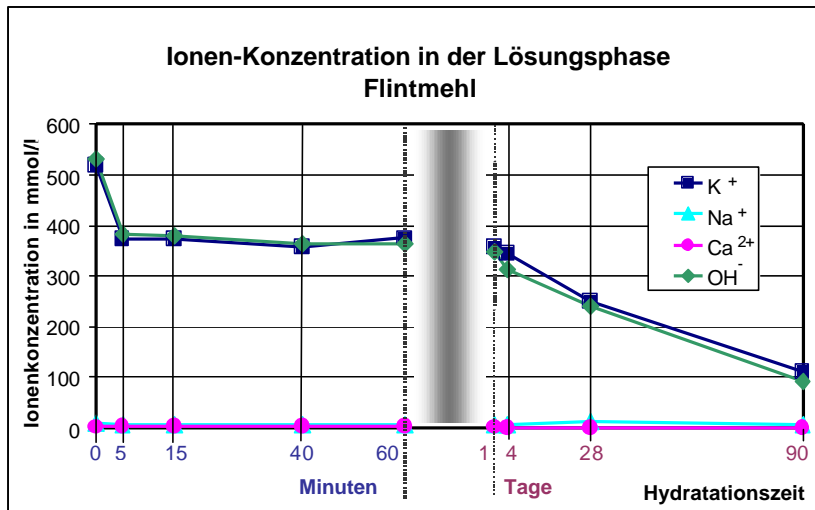


Abb. 129: Ionen-Konzentration in der Lösungsphase, Modellversuch mit **gemahlenem Flint**

## 8.2 Veränderung des Alkaligehaltes der Porenlösung durch äußere Einflüsse

In Betonbauteilen, die während der Nutzung der freien Bewitterung ausgesetzt sind, verändert sich die Zusammensetzung der Porenlösung durch den Einfluß der Feuchte oder durch Tausalze zwangsläufig. Während dieser Prozeß bei sehr dichten Gefügen sehr langsam abläuft und vor allem die oberflächennahen Bereiche erfaßt, können hohe Kapillarporosität und Mikroschäden diesen Prozeß fördern, so daß schneller auch tiefere Bereiche betroffen sind. Das heißt, je durchlässiger das System ist, (z.B. aufgrund höherer w/z-Werte, durch Mikroschäden im Gefüge, durch Rißbildung), desto stärker und schneller sind Austauschprozesse mit der Umgebung möglich. Die Konzentrationsunterschiede innerhalb des Gefüges und zwischen Porenlösung und Umgebung (z.B. Wasser, Tausalzslösung) sind dabei die Triebkraft der Austauschprozesse. So kann die Einwirkung von Wasser zum Auswaschen der gelösten Stoffe führen, die Einwirkung von Tausalzslösungen hingegen kann eine Anreicherung der entsprechenden Ionen in der Porenlösung bewirken. Die Folge sind in beiden Fällen auch pH-Wert-Änderungen.

### 8.2.1 Auswaschen der Alkalien

Wird ein Beton häufigen Feuchtwechseln (eventuell noch verbunden mit intensiven Trocknungsphasen) ausgesetzt, so daß sich ständig ein Konzentrationsgefälle neu aufbaut, wird ein Auswaschen wasserlöslicher Verbindungen aus dem Beton gefördert, die dann, wie z.B. bei Betonfahrbahnen, mit dem Regenwasser weggewaschen werden können. Damit ist auch ein Verlust an Calciumhydroxid und an wasserlöslichen Alkaliverbindungen möglich. Während das Calciumhydroxid aus dem Gefüge aufgrund des hohen Portlanditgehaltes im PZ-Beton über lange Zeit immer wieder nachgelöst werden kann, liegen die wasserlöslichen Alkalien (Alkalihydroxide) bereits überwiegend in gelöster Form vor und können somit aus dem Gefüge nicht nachgeliefert werden. Dadurch kann der Alkaligehalt und damit der Ionengehalt der Porenlösung sehr stark sinken, was zwangsläufig auch zu einer Senkung des pH-Wertes führen muß. Der direkte Nachweis des verringerten Alkaligehaltes in der Porenlösung ist nicht möglich, weil aus den mit Feuchte- und Temperaturwechseln behandelten und gealterten Proben mit z.T. sehr hohen Festigkeiten keine Porenlösung mehr gewonnen werden kann. Deshalb wurden zum Nachweis der Auswaschprozesse die Alkaligehalte durch chemische Analysen der Gesamtproben bestimmt.

Die Untersuchungen erfolgten an Zementstein- und Mörtelkleinstprismen (10 mm x 10 mm x 60 mm) aus Zement D (chemische Analyse in Tab. 21), die bereits im Alter von 1 Tag einer ständigen Wasser- oder Luftlagerung ausgesetzt wurden. Die Zusammensetzung der Proben ist Tab. 29 zu entnehmen.

Komponente in g	Zementstein	Mörtel (mit Normsand)
w/z-Wert	0,5	0,5
Zement D	300	100
Wasser	150	50
Zuschlag 0,08 - 0,5	-	100
0,5 - 1,0	-	100
1,0 - 2,0	-	100

Tab. 29: Zusammensetzung der Proben zum Nachweis von Auswaschprozessen

Nach einer Lagerungsdauer von einem Jahr wurden durch chemische Analyse der getrockneten Proben die Gesamtalkali- und Sulfatgehalte sowie die davon wasserlöslichen Anteile bestimmt und auf den Zementgehalt bezogen berechnet. Bei den luftgelagerten Zementsteinproben entsprechen die Gesamtalkali- und -sulfatgehalte bezogen auf die glühverlustfreie Substanz (GV-frei) den Anteilen im Zement. Demgegenüber ist der Anteil an wasserlöslichen Alkalien in den wassergelagerten Zementsteinproben stark gesunken, was sich auf die Zusammensetzung der Porenlösung im Sinne einer pH-Wert-Senkung auswirken muß (Abb. 130). Das Auslaugen von Alkalien bei Wasserlagerung bestätigen auch Untersuchungen von SCRIVENER und FAMY [158].

Auch der Anteil an fest eingebundenen Alkalien war bei ständiger Wasserlagerung der Proben geringer, so daß davon ausgegangen werden muß, daß auch die ursprünglich im Zement fest eingebundenen Alkalien im Hydratationsverlauf in wasserlöslicher Form vorliegen. Durch die ständige Wasserlagerung der Proben und den dabei ablaufenden Auslaugungsprozeß ist der Anteil der Alkalien, die dann in den Hydratationsprodukten eingebunden werden, ebenfalls geringer.

Dagegen bleibt der Anteil an Sulfaten unabhängig von der Lagerungsart fast gleich (Abb. 130), so daß auch bei ständiger Wasserlagerung dieser für die Ettringitbildung notwendige Reaktionspartner im wesentlichen nicht ausgewaschen wird und im Zementstein weiter zur Verfügung steht. Die Alkalisulfate aus dem Zement bilden gleich zu Hydratationsbeginn Alkalihydroxide, die dann aufgrund ihrer vielfach höheren Löslichkeit in der Porenlösung vorliegen und dadurch ausgelaugt werden können, während die Sulfate nur in geringen Mengen in der Porenlösung nachweisbar bleiben.

Der bei der chemischen Analyse ermittelte relativ hohe Anteil an wasserlöslichen Sulfaten, die auch bei Wasserlagerung nicht ausgewaschen werden, ist sicher auf die Bestimmungsmethode (15 Minuten Kochen der Proben in 100 °C heißem Wasser) zurückzuführen. Sulfathaltige Verbindungen, die bei Temperaturen von 100 °C nicht stabil sind (z.B. Ettringit), erhöhen bei der angewendeten Methode somit scheinbar den wasserlöslichen Sulfatgehalt.

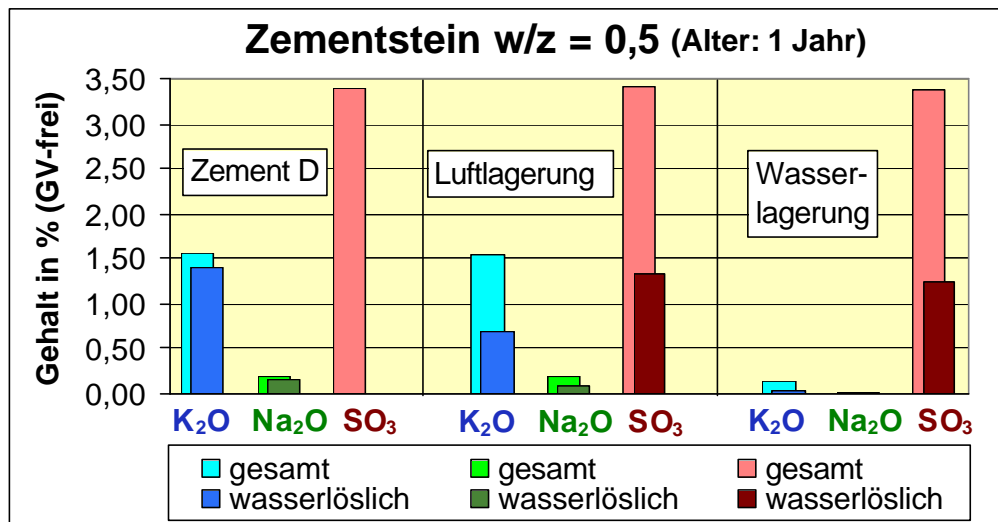


Abb. 130: Alkali- und Sulfatgehalte von Zement D und daraus hergestellter Zementsteinproben nach 1jähriger Luft- oder Wasserlagerung

Die Untersuchungen an den Kleinstprismen aus Mörtel führten zu ähnlichen Ergebnissen (Abb. 131). Während die Alkalien ausgewaschen wurden, blieben die Sulfate im Gefüge. Die in der chemischen Analyse an der Gesamtprobe ermittelten Anteile an Sulfaten und Alkalien wurden auf den Zement bezogen berechnet. Jedoch war methodisch bedingt in den Gesamtalkaligehalten der Alkaligehalt der Zuschläge mit enthalten, so daß die Tendenzen nicht so deutlich wie am Zementstein in Erscheinung traten.

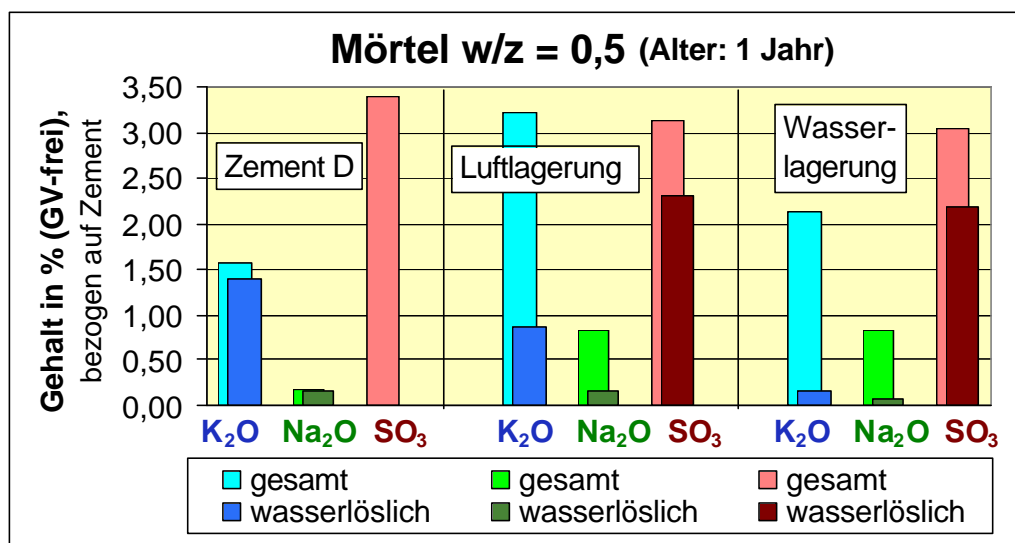


Abb. 131: Alkali- und Sulfatgehalte von Zement D und daraus hergestellter Mörtelproben nach 1jähriger Luft- oder Wasserlagerung

Die beschriebenen Auslaugungsvorgänge waren auch bei der Wechsellagerung nach dem im Abschnitt 7.1 beschriebenen Laborprogramm (Tab. 20) an Zementsteinproben aus Zement D mit einem w/z-Wert von 0,35 nachweisbar. Die chemische Analyse der Zementsteinproben ergab nach 3 Zyklen der Wechsellagerung bei den 3 verschiedenen Belastungsstufen ebenfalls verringerte Alkaligehalte in der gleichen Größenordnung wie bei den ständig unter Wasser gelagerten Proben (Abb. 132). Außerdem wird deutlich, daß mit zunehmender Belastungsstufe der Feuchte- und Stofftransport im Gefüge verstärkt wurde, so daß auch die Auslaugung der Proben in zunehmendem Maße stattfinden konnte. Die Alkaligehalte der Zementsteinproben waren umso geringer, je höher die Belastungsstufe der vorherigen Wechsellagerung war

(Abb. 133). Die Sulfatgehalte waren wieder unabhängig von der Belastungsstufe und auch gegenüber dem Ausgangszement unverändert (Abb. 132). Die REM-Aufnahmen der ebenfalls wechselgelagerten Mörtelproben (Abschnitt 7.3.4) zeigten auch in den Poren größere Mengen von Ettringit, der bei einem durch die Auslaugung verursachten Sulfatmangel gar nicht entstehen könnte.

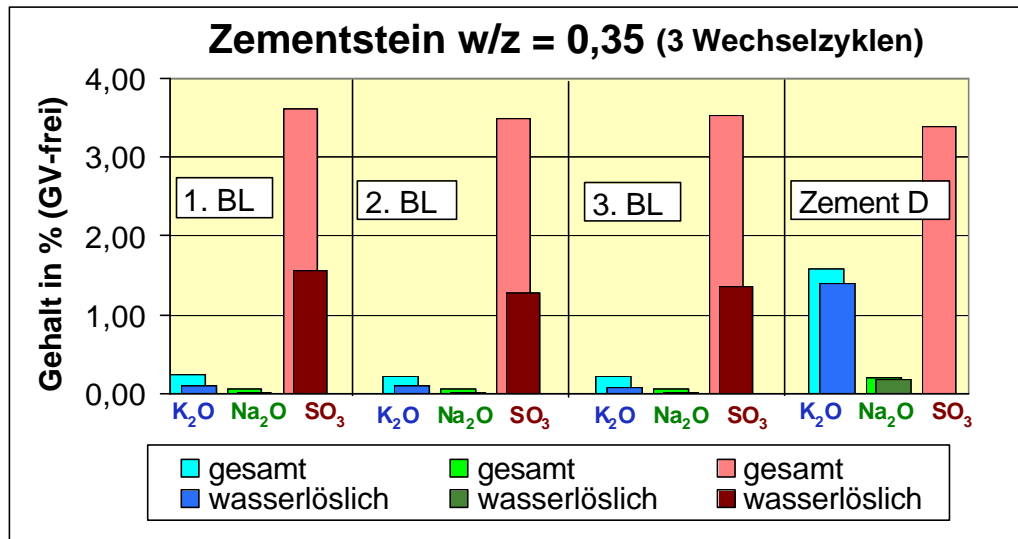


Abb. 132: Alkali- und Sulfatgehalte von Zementsteinproben nach 3 Zyklen der Wechsellagerung bei 3 verschiedenen Belastungsstufen im Vergleich zu Ausgangszement D

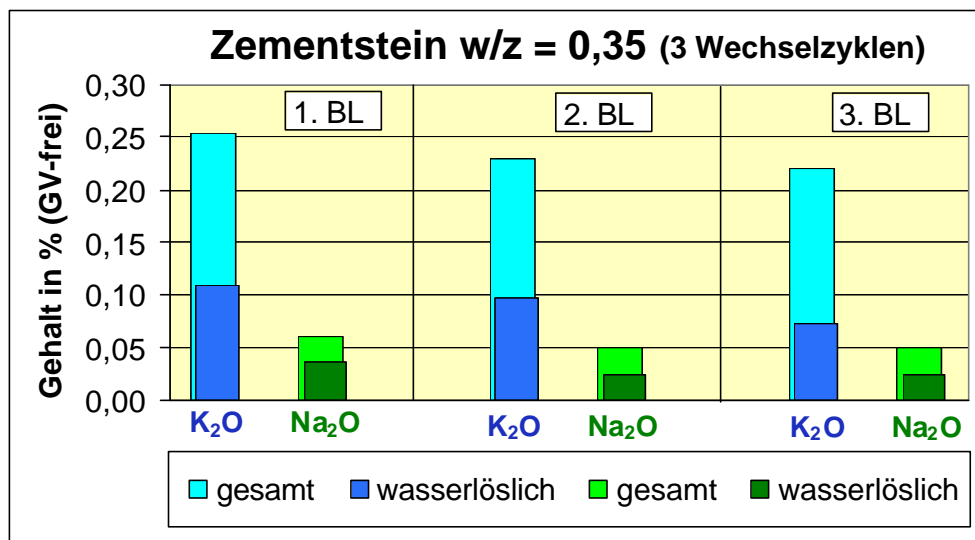


Abb. 133: Vergleich der Alkaligehalte von Zementsteinproben aus Zement D nach 3 Zyklen der Wechsellagerung bei 3 verschiedenen Belastungsstufen

## 8.2.2 Wirkung von Tausalzen

Eine weitere Möglichkeit für die Veränderung der Zusammensetzung der Porenlösung ist das Eindringen von Tausalzen (z.B. NaCl) in den Beton. Die Taumittel werden meist als Feuchtsalze aufgebracht, so daß hochkonzentrierte oder gesättigte Lösungen einwirken. Das starke Konzentrationsgefälle zwischen Porenlösung und Tausalzlösung führt zwangsläufig zu einem Ionenaustausch. Um die Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Porenlösung untersuchen zu können, wurden Zementsteinproben aus einem NA-Zement (Na<sub>2</sub>O-

Gehalt = 0,09 %;  $K_2O$ -Gehalt = 0,58 %) mit einem w/z-Wert von 0,4 für das Auspressen der Porenlösung hergestellt.

Die Proben wurden entweder bis zum Auspreßtermin in den dicht verschlossenen Behältern aufbewahrt (Vergleichsproben) oder nach 1 Tag Hydratationszeit entschalt und einer gesättigten NaCl-Lösung ausgesetzt (Salzproben), um die Einwirkung von Feuchtsalzen zu simulieren.

Mittels chemischer Analyse der Porenlösungen war mit zunehmender Lagerungszeit der Salzproben ein beträchtlicher Anstieg der Natrium- und Chlorid-Ionen-Konzentration festzustellen (Abb. 134), während die Kalium- und  $OH^-$ -Ionen-Konzentrationen gegenüber den Vergleichsproben signifikant abnahmen (Abb. 135). Das bedeutet, daß auch die Einwirkung von Tausalzen (NaCl) trotz Erhöhung des Alkaligehaltes zu einer Absenkung des pH-Wertes der Porenlösung führen kann.

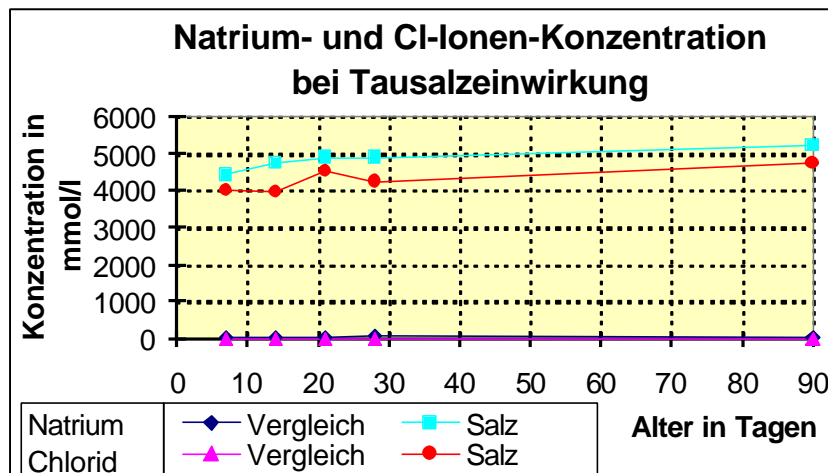


Abb. 134: Veränderung der **Natrium-** und **Chlorid**-Ionen-Konzentration in der Porenlösung bei Einwirkung von NaCl-Lösung auf Zementstein (w/z = 0,4)

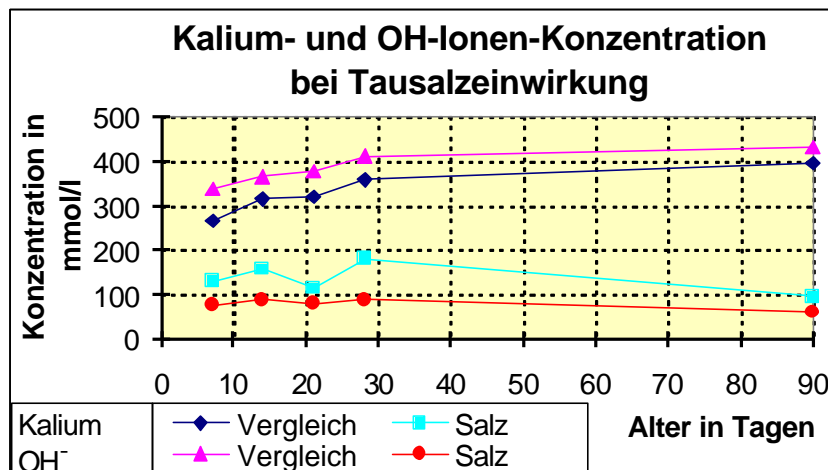


Abb. 135: Veränderung der **Kalium-** und  **$OH^-$** -Ionen-Konzentration in der Porenlösung bei Einwirkung von NaCl-Lösung auf Zementstein (w/z = 0,4)

### 8.3 Schlußfolgerungen zur Zusammensetzung der Porenlösung

Die Porenlösung im Zementstein, Mörtel oder Beton aus Portlandzementen CEM I (ohne besondere Eigenschaften) ist im wesentlichen eine Alkalihydroxidlösung. Aus der Untersuchung handelsüblicher Zemente mit durchschnittlichem Alkaligehalt ergab sich, daß im abgeschlossenen System der pH-Wert, der bereits nach 1 Stunde Hydratationszeit oberhalb von 13,0 liegt, im weiteren Hydratationsverlauf durch Verbrauch der Lösungsphase auf Werte über 13,6 nach 1 Tag und über 13,8 nach 90 Tagen ansteigt. Dieser Tendenz kann bei Zugabe von Hüttensanden und Flugaschen durch Verbrauch von Alkalien in unterschiedlichem Ausmaß entgegengewirkt werden.

Normalerweise liegt der pH-Wert in der Porenlösung im ungeschädigten, uncarbonatisierten Mörtel oder Beton also oberhalb von 13,6. Wird jedoch eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion ausgelöst, entweder durch reaktive Zuschläge oder Zugabe anderer reaktiver  $\text{SiO}_2$ -Verbindungen, so führt auch das zu einer Senkung des Alkaligehaltes und des pH-Wertes. Je geringer die Oberfläche des reaktiven Materials ist (Zuschlagkorn gegenüber gemahlenem Flint), desto langsamer wird es wirksam. Das heißt, daß bei der betonschädigenden AKR infolge ungeeigneter Zuschläge oder Zemente mit einer relativ langsamen Absenkung des pH-Wertes zu rechnen ist.

Die Zusammensetzung der Porenlösung wird außerdem auch durch äußere Einflüsse verändert, die eine pH-Wert-Senkung zur Folge haben können. So ist neben dem Auswaschen der Alkalien auch eine Senkung der  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentration durch die Einwirkung von Tausalz  $\text{NaCl}$  möglich. Es ist also häufig davon auszugehen, daß der anfangs sehr hohe pH-Wert der Porenlösung im Verlauf der Nutzung wieder sinkt. Der Sulfatgehalt bleibt bei diesen Prozessen in der Regel erhalten.

## 9 Stabilität von Ettringit

Die veröffentlichten Angaben zum Stabilitätsbereich von Ettringit sind, auch in Abhängigkeit von den verwendeten Untersuchungsmethoden, nicht einheitlich. Am häufigsten wird ein pH-Bereich zwischen etwa 10,5 und 13,0 [98, 118, 120, 139, 141, 142] angegeben. Die durchgeführten Untersuchungen an der Porenlösung von Zementstein mit Portlandzementen ergaben jedoch, daß deren pH-Wert deutlich höher liegt. Das würde bedeuten, daß Ettringit unter den im normalen Zementstein vorherrschenden Bedingungen gar nicht stabil ist. Erst durch pH-Wert-Absenkungen würden die Existenzbedingungen für Ettringit entstehen. Zur Klärung dieser Zusammenhänge wurden Modellsysteme herangezogen, wobei synthetische Modellporenlösungen und synthetischer Ettringit zum Einsatz kamen.

### 9.1 Ettringit-Synthese bei verschiedenen pH-Werten in der Reaktionslösung

Der für die Untersuchungen verwendete Ettringit wurde durch Mischen gesättigter Lösungen, die die Ausgangskomponenten  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  im stöchiometrischen Verhältnis enthielten ausgefällt [65], wobei keine anderen festen Reaktionsprodukte entstanden. Durch die unter Gleichgewichtsbedingungen in Abhängigkeit von der Löslichkeit und Stabilität des Ettringits in der Lösung verbleibenden Ionen wird der pH-Wert des Mediums bestimmt. Der gemessene pH-Wert lag bei 10,7. Untersuchungen in [141] und [142] geben diesen Wert von 10,7 als untere Grenze für die Stabilität von Ettringit an.

In zementgebundenen Systemen auf Portlandzementbasis wird der pH-Wert durch die Alkalien bestimmt und liegt, wie beschrieben, im Bereich oberhalb pH 13,0. Deshalb wurde in den Modellversuchen durch Zugabe von KOH zu den Reaktionslösungen der pH-Wert zwischen 12,4 und 13,7 variiert, um die Entstehungsbedingungen des Ettringits im Zementleim nachzustellen. Da die pH-Wert-Messung bei so hoch konzentrierten Alkalilaugen sehr problematisch und fehlerbehaftet ist, wurde wiederum trotz der hohen Ionenkonzentration auf den aus der  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentration berechneten theoretischen pH-Wert (Konzentration gleich Aktivität gesetzt) zurückgegriffen.

Die Menge aller anderen Reaktionspartner wurde unabhängig von der KOH-Konzentration konstant gehalten. Durch die in KOH-Lösungen veränderte Löslichkeit der Ausgangsstoffe ergaben sich bereits vor der Fällungsreaktion mit steigendem pH-Wert Bodensätze an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , die zu einer verringerten  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen-Konzentration in der Reaktionslösung führten und damit die Menge eines Reaktionspartners für die Ettringitbildung verringerten. Es war daher mit einer entsprechend geringeren Ettringitbildung zu rechnen.

Für die phasenanalytischen Untersuchungen wurden die festen Reaktionsprodukte über einem Glasfilter G 4 abgesaugt und mit Isopropanol und Aceton nachgespült, um ein möglichst schnelles Entfernen der Feuchtigkeit aus den Proben zu gewährleisten. Anschließend wurden die Proben bei 30 °C im Trockenschrank nachgetrocknet. Schonendere Trocknungsmethoden ohne Einsatz organischer Lösungsmittel, z.B. über Kieselgel oder nur im Trockenschrank bei 30 °C, hatten aufgrund des langsamen Feuchtigkeitsentzuges stärkere Carbonatisierungserscheinungen zur Folge, die mit Zunahme der notwendigen Trocknungszeit anstiegen. Deshalb wurden für die Bewertung der Untersuchungen nur die rasch getrockneten Proben herangezogen.

Die qualitative und halbquantitative Beurteilung der kristallinen Syntheseprodukte erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (Abb. 136).

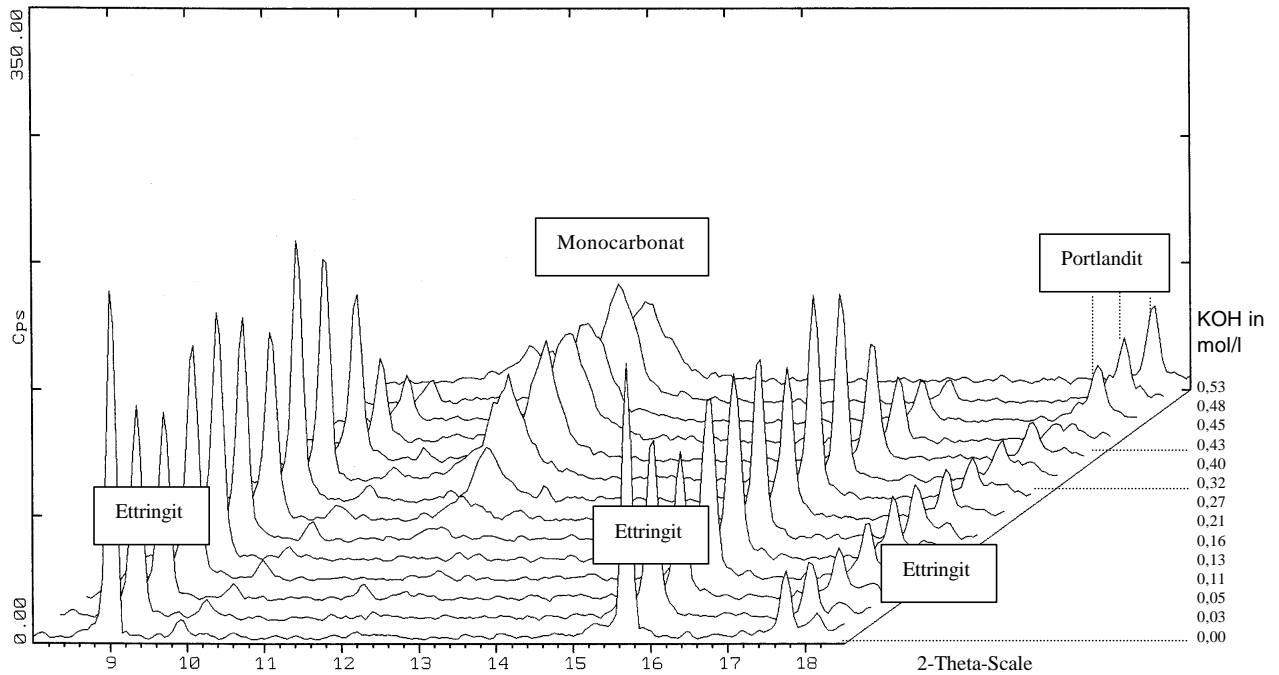


Abb. 136: Röntgenanalysen der Ettringitsyntheseversuche bei unterschiedlichen KOH-Konzentrationen in der Syntheselösung.

Die Röntgenanalysen ergaben, daß ab OH-Ionen-Konzentrationen von 0,27 mol/l (theoretisch berechneter pH-Wert 13,43) nicht mehr nur Ettringit, sondern in zunehmendem Maße auch die sulfatfreie Phase Monocarbonat ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ ) gebildet wurde. Die entstandene Ettringitmenge nahm mit weiter steigendem pH-Wert ab einer OH-Ionen-Konzentration von 0,40 mol/l (theoretisch berechneter pH-Wert 13,6) rapide ab. Bei einer OH-Ionen-Konzentration von 0,53 mol/l (theoretisch berechneter pH-Wert 13,73) konnten röntgenographisch im wesentlichen als kristalline Reaktionsprodukte nur noch die sulfatfreien Verbindungen Monocarbonat und Portlandit (Calcit) nachgewiesen werden (Abb. 136) sowie ganz geringe Mengen an Arcanit. Der Sulfatgehalt in der Lösungsphase (Filtrat) stieg dabei mit der KOH-Konzentration stetig an (Abb. 137).

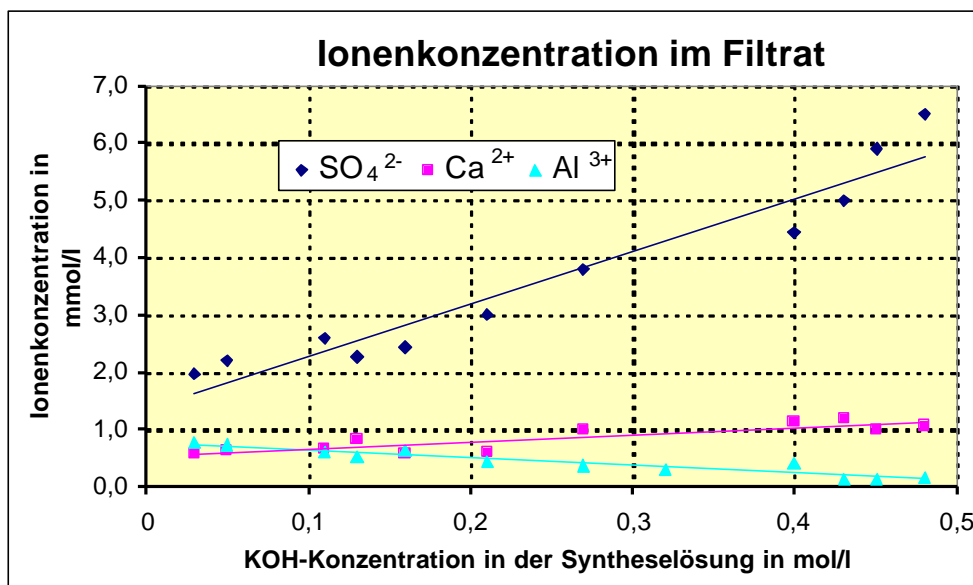


Abb. 137: Konzentration von Sulfat, Calcium- und Aluminium-Ionen in der Reaktionslösung nach der Fällungsreaktion in Abhängigkeit vom pH-Wert



Die Monocarbonat- bzw. Calcitbildung ist darauf zurückzuführen, daß die Untersuchungen nicht unter CO<sub>2</sub>-freien Bedingungen durchgeführt werden konnten, so daß eine eventuelle Bildung von Monosulfat nicht nachgewiesen werden konnte.

Es wurde durch die Synthesversuche eine eindeutige Abhängigkeit der Menge des gebildeten Ettringits von der KOH-Konzentration und damit vom pH-Wert der Reaktionslösung nachgewiesen. Auch die halbquantitative Auswertung der röntgenographischen Analysen bestätigte, daß die Höhen des Ettringitpeaks bei 2-Theta = 9,082 (Intensität 92 bei einer Wellenlänge von 0,154 nm nach ASTM 37-1476) ab OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentrationen von 0,4 mol/l deutlich abnahmen (Abb. 138). Ohne KOH-Zugabe wurde die größte Peakhöhe ermittelt, bei 0,53 mol KOH/l wurde gar kein Ettringit mehr gefunden.

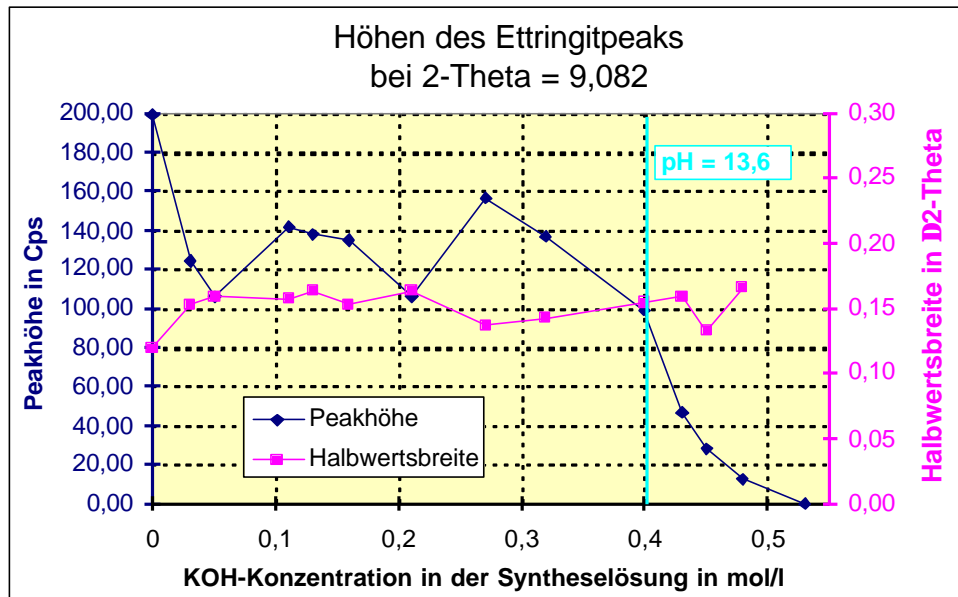
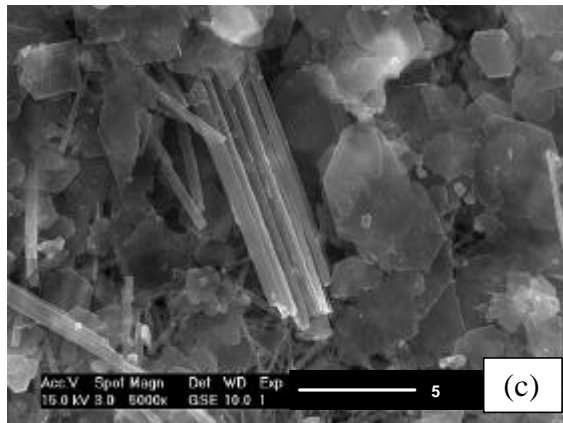
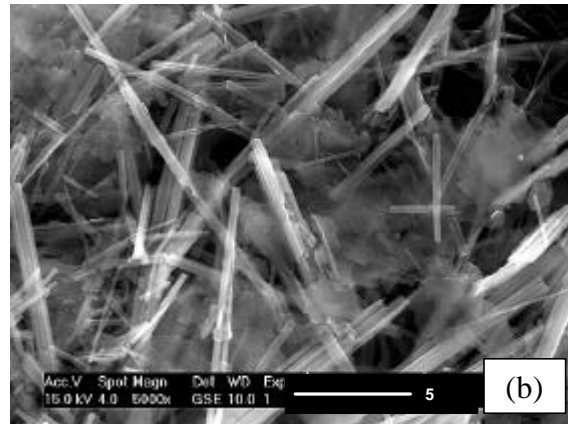
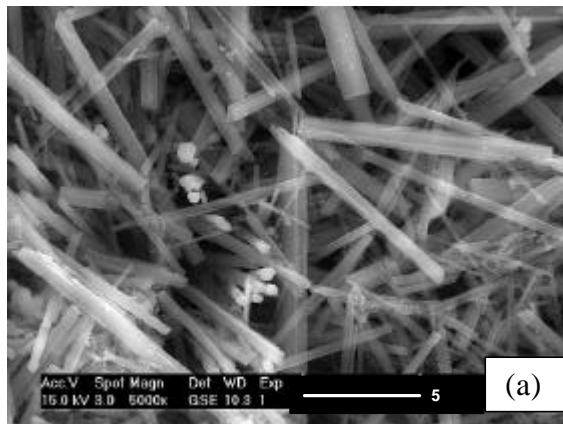


Abb. 138: Auswertung der Röntgenanalysen der Ettringitsynthesversuche bei unterschiedlichen KOH-Konzentrationen in der Syntheselösung; Höhen und Halbwertsbreiten des Ettringitpeaks bei 2-Theta = 9,082

Eine vom pH-Wert der Reaktionslösung abhängige Ettringitmorphologie bzw. veränderte Längen-Dicken-Verhältnisse, wie sie z.B. von CHARTSCHENKO [38] erwähnt wurden, konnten bei diesen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Die Halbwertsbreiten als ein Maß für die Kristallinität des Ettringits waren unabhängig von der OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration bis zu Konzentrationen von 0,48 mol/l in der Syntheselösung gleich (Abb. 138). Das heißt, so lange Ettringit röntgenographisch, wenn auch nur noch in geringen Mengen, nachweisbar war, wies er keine deutlich verschlechterte Kristallinität auf. Damit wurden keine Hinweise auf einen eventuell existierenden gelförmigen Ettringit gefunden. Die ESEM-Aufnahmen bestätigten diese Befunde. Ohne KOH-Zugabe in der Reaktionslösung entstand bei einem gemessenen pH-Wert von 10,7 nur nadelförmiger Ettringit (Abb. 139 a). Mit zunehmender KOH-Zugabe nahm die Menge des nadelförmigen Ettringit zugunsten blättchenförmiger Strukturen (Monocarbonat) ab. Bei einer KOH-Konzentration von 0,32 mol/l (theoretisch berechneter pH-Wert 13,51) war das Monocarbonat bereits zwischen den Ettringitnadeln in geringen Mengen nachweisbar (Abb. 139 b), bei 0,43 mol/l (theoretisch berechneter pH-Wert 13,63) waren Monocarbonat und nur noch geringe Mengen an nadelförmigem Ettringit zu finden (Abb. 139 c). Aber auch dieser wenige Ettringit wies im wesentlichen noch die gleiche Kristallitgröße und den gleichen Habitus auf, wie ohne KOH-Zugabe.

Es war also nur ein Einfluß des pH-Wertes auf die Menge des gebildeten Ettringit und nicht auf den Habitus des Ettringits nachzuweisen. Eine in der Literatur häufig erwähnte Abhängigkeit der Ettringitmorphologie von der OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration in der Reaktionslösung konnte auch bei den Untersuchungen mittels atmosphärischem Rasterelektronenmikroskop (ESEM) nicht nachgewiesen werden.



- (a) bei pH = 10,7
- (b) bei einem theoretischen pH = 13,51
- (c) bei einem theoretischen pH = 13,63

Abb. 139: ESEM-Aufnahmen von Ettringit, aus der Syntheselösung ausgefällt

Unter den gewählten Versuchsbedingungen (Einfluß von OH<sup>-</sup>-Ionen und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen) wurde Ettringit bei pH-Werten oberhalb 13,6, wie sie bei normalen Portlandzementen (ohne besondere Eigenschaften wie z.B. „NA“) schon nach einem Tag Hydrationsdauer bei w/z-Werten von 0,5 auftreten, kaum oder gar nicht mehr gebildet. Es entstanden vor allem sulfatarme oder sulfatfreie Reaktionsprodukte, die unter CO<sub>2</sub>-Einfluß instabil waren und leicht carbonatisierten. Die primäre Ettringitbildung im Beton findet aber normalerweise überwiegend innerhalb der ersten Stunden der Hydratation statt. In dieser Zeit wird der pH-Wert der Porenlösung durch die Menge der sofort löslichen Alkalien und der Lösungsphase bestimmt und liegt nach der ersten Stunde meist noch bei etwa 13,0 (siehe Abschnitt 8.1), so daß die primäre Ettringitbildung stattfinden kann. Das wurde durch die ESEM-Untersuchungen von MÖSER [343] an hydratisierten Zementsteinproben bestätigt, bei denen Ettringit sofort oder bei sehr hohem Alkaligehalt nach ca. 2 Stunden nach vorheriger Syngenitbildung entstand.

Erst bei weiterer Hydratation durch Verbrauch der Lösungsphase steigt die OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration weiter auf pH-Werte oberhalb 13,6 an. Ob der primär gebildete Ettringit unter den dann veränderten pH-Bedingungen der umgebenden Lösungsphase stabil bleibt oder sich zersetzen kann, soll in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

## 9.2 Ettringit-Zersetzung bei hohen pH-Werten

Zur Klärung dieser Frage wurde aus der Lösung gefällter synthetischer Ettringit verschiedenen Modellporenlösungen mit unterschiedlichen KOH-Konzentrationen ausgesetzt und die festen Zersetzungsprodukte geröntgt. Es zeigte sich, daß der in der Lösung ausgefällte Ettringit bei nachfolgender pH-Wert-Erhöhung der Lösung durch KOH-Zugabe mit steigendem pH-Wert zunehmend instabil wurde. Bei  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentrationen von 0,41 und 0,55 mol/l begann Ettringit, sich langsam zu zersetzen, das heißt, die Intensität der Ettringitpeaks im Röntgendiffraktogramm nahm ab (Abb. 140). Mit steigenden  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentrationen lief dieser Vorgang zunehmend ab und es bildeten sich unter  $\text{CO}_2$ -Einfluß, wie bei den Synthesversuchen, die sulfatfreien Reaktionsprodukte Monocarbonat und Portlandit (Abb. 140). Ähnliche Ergebnisse wurden von GHORAB und KISHAR [102] beschrieben, die in NaOH-Lösung als Zersetzungsprodukte Calciumhydroxid und sulfatfreie Monophasen fanden. Nach DAMIDOT und GLASSER [103] nimmt die unter Gleichgewichtsbedingungen in der Lösung notwendige Sulfatkonzentration für die Stabilisierung von Ettringit mit steigender Konzentration an Alkalihydroxiden zu, und Sulfat war auch in steigendem Maße in der Lösungsphase nachweisbar. Die Ettringitzersetzung läuft so lange ab, bis die Ionen-Konzentration in der Lösungsphase wieder im Gleichgewicht mit den Feststoffen ist. Je mehr Lösungsphase zur Verfügung steht, desto größer wird der Anteil an Ettringit, der zersetzt wird, bis die entsprechende Sulfat-Ionen-Konzentration erreicht ist. Damit ergibt sich eine Abhängigkeit zwischen Ettringitabbau und Menge der Lösungsphase.

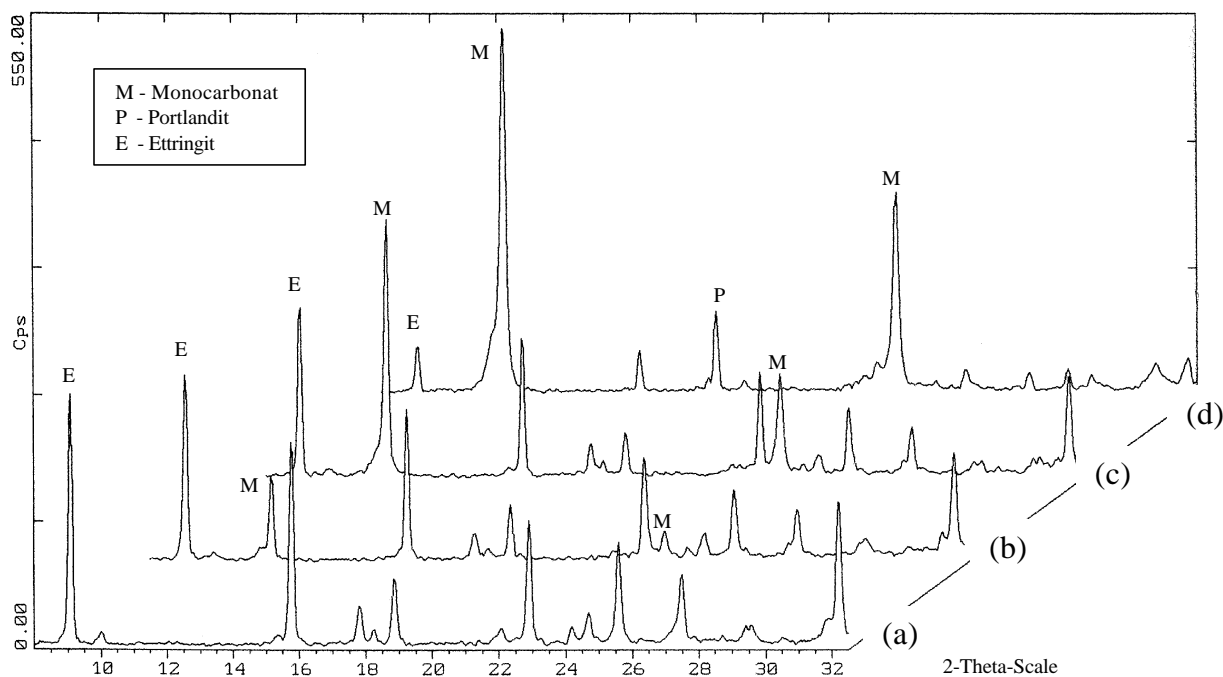


Abb. 140: Röntgenanalysen von Ettringit und dessen kristallinen Zersetzungsprodukten bei unterschiedlichen Alkalihydroxidgehalten in der Lösungsphase:

- (a) - Ausgangsprobe - KOH = 0,0 mol/l; (b) - KOH = 0,41 mol/l;  
 (c) - KOH = 0,55 mol/l; (d) - KOH = 0,77 mol/l

Weitere Versuche, bei denen bereits getrockneter synthetischer Ettringit einer Modellporenlösung (KOH-Lösung) im Massenverhältnis 1 : 25 ausgesetzt wurde, bestätigen die Zersetzungs Vorgänge des Ettringits im alkalischen Milieu und unter Einfluß des Luft- $\text{CO}_2$ . Bei einer  $\text{OH}^-$ -Konzentration von 0,77 mol/l wurde der Ettringit (Abb. 141 a) innerhalb von 3 Tagen vollständig zersetzt. Als kristalline Endprodukte entstanden ebenfalls überwiegend Monocarbonat und Calcit, daneben noch wenig Aragonit und Vaterit, Gips und Syngenit

(Abb. 141 b). Die Zersetzungsprodukte waren gegenüber Carbonatisierung sehr empfindlich. Es ist wiederum davon auszugehen, daß unter  $\text{CO}_2$ -freien Bedingungen andere sulfatarme oder sulfatfreie Phasen, wie z.B. Calciumaluminathydrate oder Monosulfat und Portlandit gebildet werden, die dann auch für eine erneute Ettringitbildung zur Verfügung stehen würden.

Die Untersuchungen zeigen, daß Ettringit unter den Bedingungen solcher hohen durch Alkalien bedingten  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentrationen und in Gegenwart von  $\text{CO}_2$  nicht stabil ist. Er wird entweder gar nicht erst gebildet oder bereits vorhandener Ettringit kann sich in sulfatarme oder sulfatfreie Reaktionsprodukte zersetzen. Es ist damit auch nicht ausgeschlossen, daß primär im Zementstein gebildeter Ettringit durch den erhöhten pH-Wert der Porenlösung bei Hydratationsfortschritt teilweise oder vollständig abgebaut und in sulfatärmere oder -freie Verbindungen umgesetzt werden kann, wobei das Sulfat z.T. in der Lösungsphase vorliegt. Ettringit ist somit also nicht nur aufgrund der Gefügeverdichtung bei Hydratationsfortschritt im Rasterelektronenmikroskop und aufgrund der so geringen Mengen mittels XRD und DTA im ungeschädigten Zementstein, Mörtel oder Beton häufig nicht mehr nachweisbar.

### 9.3 Ettringit-Rekristallisation bei pH-Wert-Absenkung

Da im Verlauf der Nutzung durch äußere und innere Einflüsse vor allem bei bereits vorgeschädigten Betonen wieder eine Absenkung der  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen möglich ist (siehe Abschnitt 8.2), können im Gefüge erneut pH-Bedingungen entstehen, unter denen Ettringit stabil ist. Wie auch in den Auswaschversuchen bereits nachgewiesen, verbleibt der für die Ettringit-Rekristallisation aus den sulfatärmeren Verbindungen notwendige Reaktionspartner Sulfat trotz der Auswaschprozesse bei Wasserlagerung im Gefüge, so daß die Voraussetzungen für eine Rekristallisation gegeben sind. Untersuchungen z.B. in [159, 164] zeigen auch, daß die Wasserlagerung die Ettringitbildung fördern kann.

Um diesen Vorgang nachzuweisen, wurden die Zersetzungsversuche (Abschnitt 9.2) fortgesetzt und durch pH-Wert-Absenkung Bedingungen für eine Rekristallisation geschaffen. Der getrocknete synthetische Ettringit, der sich durch  $\text{KOH}$ -Zugabe (0,77 mol/l; theoretischer  $\text{pH} = 13,88$ ) vollständig zersetzt hatte, rekristallisierte größtenteils bei einer durch Wasserzugabe hervorgerufenen pH-Wert-Absenkung auf 0,26 mol/l (theoretischer  $\text{pH} = 13,41$ ) (Abb. 141 c). Die Zersetzungsprodukte verblieben bei dem Versuch bis zur pH-Wert-Absenkung in der Lösung und erst nach der Rekristallisation wurden die festen Reaktionsprodukte wieder über einem Glasfilter G4 abgesaugt, mit Isopropanol und Aceton gespült und bei  $30^\circ\text{C}$  getrocknet. Dadurch konnte die Carbonatisierung der Zersetzungsprodukte des Ettringits weitestgehend eingeschränkt werden, so daß sie für die Ettringit-Rekristallisation verfügbar waren. Dementsprechend wurden neben dem rekristallisierten Ettringit nur geringe Mengen an Calcit und Monocarbonat nachgewiesen (Abb. 141 c). Es ist davon auszugehen, daß unter  $\text{CO}_2$ -freien Bedingungen eine vollständige Rekristallisation möglich ist.

Die Untersuchungen zeigen, daß eine Rekristallisation von bei hohen pH-Werten instabilem oder zersetztem Ettringit im Zementstein, Mörtel oder Beton möglich ist, wenn entsprechende Randbedingungen, wie z.B. eine pH-Wert-Absenkung und Verfügbarkeit der Reaktionspartner, erfüllt sind. Das Auftreten von größeren Mengen Ettringit vor allem in porösen, riß- oder AKR-geschädigten Betonen kann also auf eine Rekristallisation von Ettringit durch Veränderung der pH-Bedingungen zurückgeführt werden.

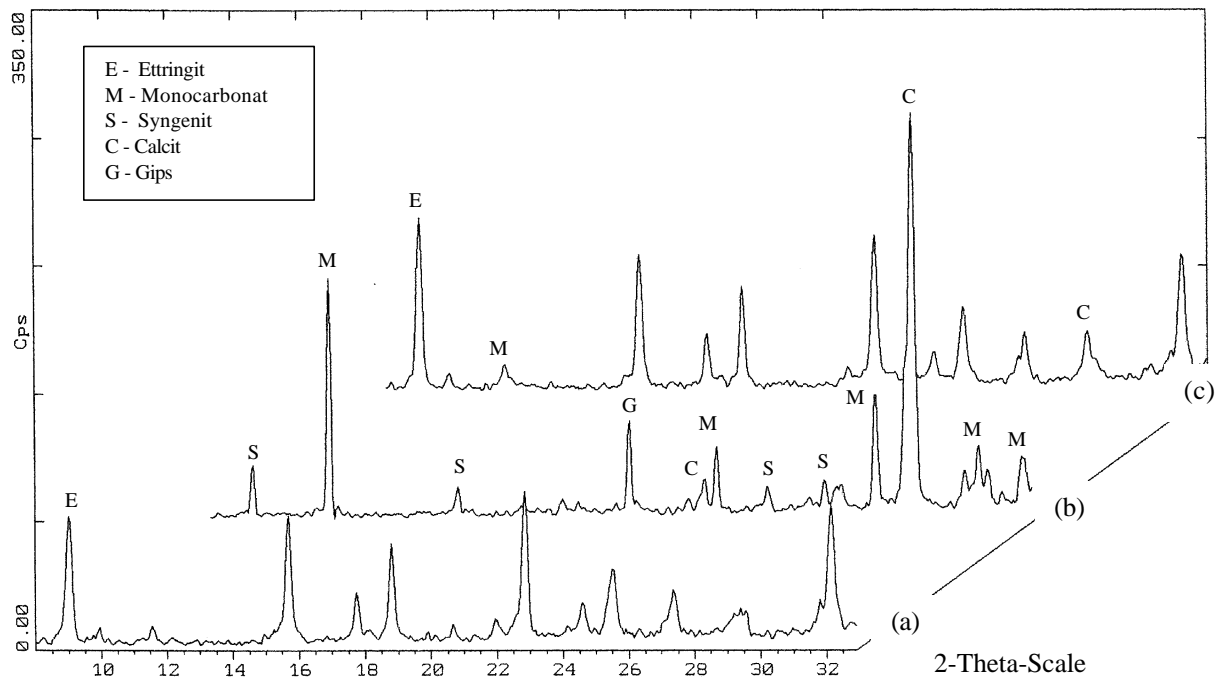


Abb. 141: Röntgenanalysen von:

- (a) synthetischem Ettringit
- (b) kristallinen Zersetzungsprodukten von Ettringit bei einer KOH-Konzentration von 0,77 mol/l
- (c) rekristallisiertem Ettringit bei verringerter KOH-Konzentration von 0,26 mol/l

## 10 Thesen zur Ettringitbildung im erhärteten Beton

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß als wesentliche Einflüsse auf die Ettringitbildung im bereits erhärteten Betongefüge nicht die häufig im Zusammenhang mit der Wärmebehandlung genannten stofflichen Faktoren, wie Sulfatgehalt oder Alkaligehalt des Zementes wirken. Entscheidend sind Feuchte- und Stofftransporte im Gefüge, die die Bedingungen für eine Ettringitrekristallisation schaffen können. Deshalb fördern alle Faktoren, die die Dichtigkeit des Gefüges beeinflussen, wie w/z-Wert, Nachbehandlung und Mikroschäden, auch die Ettringitbildung im erhärteten Beton.

### 10.1 Erscheinungsformen des Ettringits

Die makroskopischen und mikroskopischen Erscheinungsbilder der Schäden an wärmebehandelten und normalerhärteten Betonen weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Auf den Betonoberflächen ist eine typische Netzißbildung (map cracking) sichtbar. Mikroskopisch ist Ettringit nicht im dichten Gefüge der Matrix, sondern meist nur in verschiedensten Erscheinungsformen in Poren, Rissen und Phasengrenzflächen nachweisbar, d.h. in den Schwachstellen des Gefüges. Der Ettringit kann büschelförmig (Abb. 142), kugelförmig (Abb. 143), rasenförmig (Abb. 144), parallel angeordnet und kompakt (Abb. 145) oder auch flächig und gelförmig erscheinend (Abb. 146), gerichtet oder ungerichtet meist mit Porenwänden und Rißufern verwachsen (Abb. 147) oder frei liegend auftreten. Häufig sind die Poren, auch künstlich eingeführte Luftporen (Abb. 148), vollständig mit den Phasenneubildungen gefüllt und dadurch kaum noch auffindbar. Kristallisiert Ettringit z.B. in Poren aus, in denen er im Wachstum nicht behindert wurde, weist er den typischen nadelförmigen Habitus auf (Abb. 149).

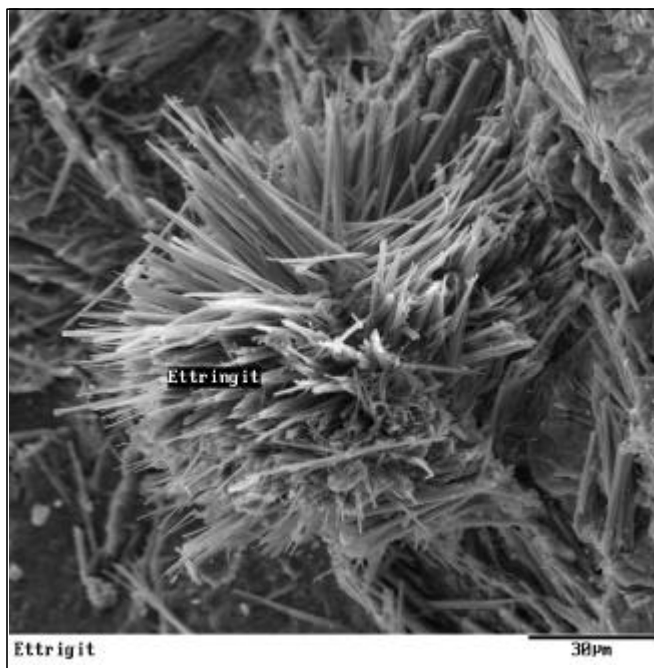


Abb. 142: Büschelförmige Ettringitformation, ohne räumliche Behinderung gewachsen;  
REM-Aufnahme eines Straßenbetons



Abb. 143: Kugelförmige Ettringitformationen an einer Porenwand;  
REM-Aufnahme eines Straßenbetons

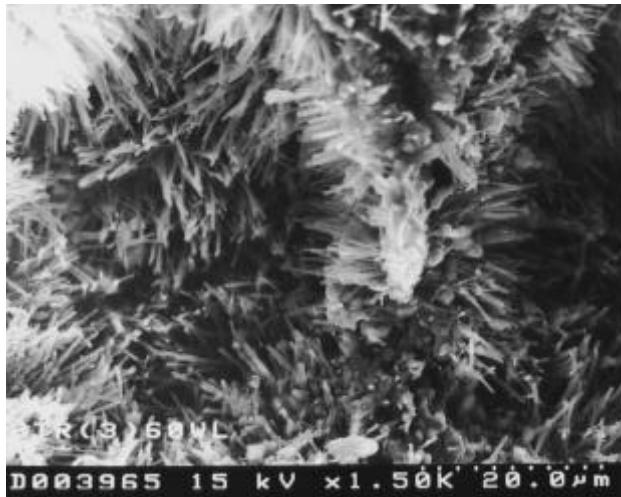


Abb. 144: Rasenförmige Ettringitformationen in Luftporen und auf Bruchflächen;  
REM-Aufnahme eines Straßenbetons

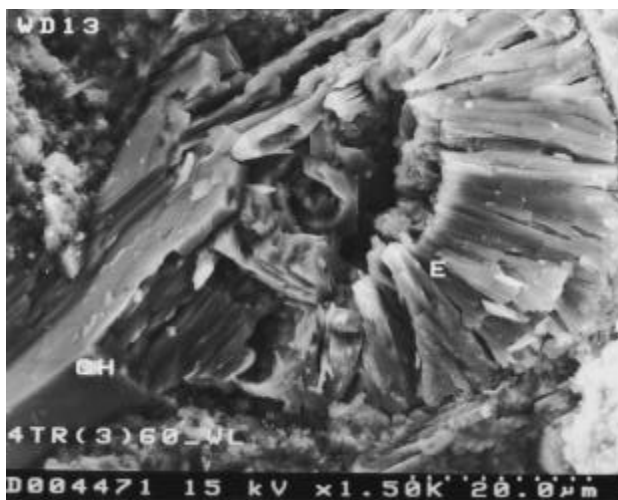


Abb. 145: Kompakte Ettringitformation an einer Porenwand;  
REM-Aufnahme eines Straßenbetons

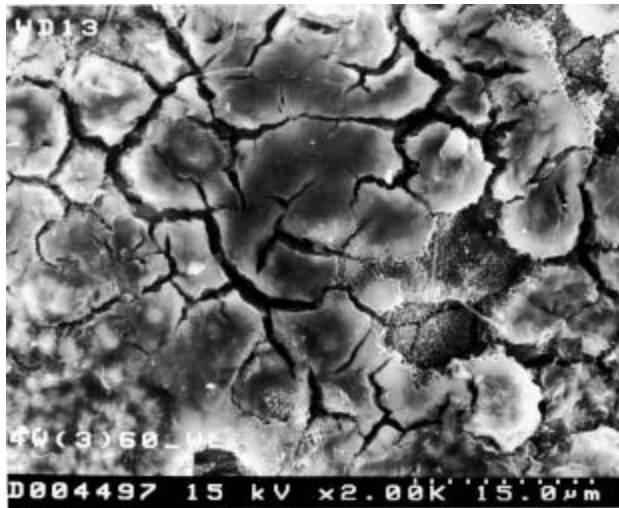


Abb. 146: Gelförmig erscheinende Schicht dicht aneinandergelagerter Ettringitkristalle in der Kontaktzone zwischen Zementstein und Zuschlag; REM-Aufnahme eines Straßenbetons

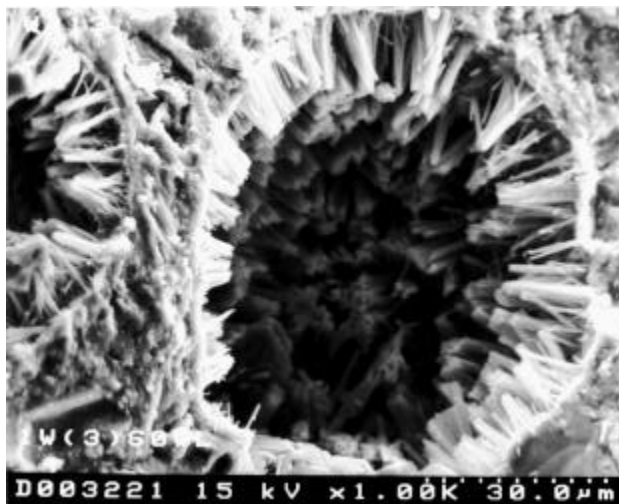


Abb. 147: Gerichtetes Wachstum von Ettringitkristallen an der Wandung von Luftporen; REM-Aufnahme eines Straßenbetons

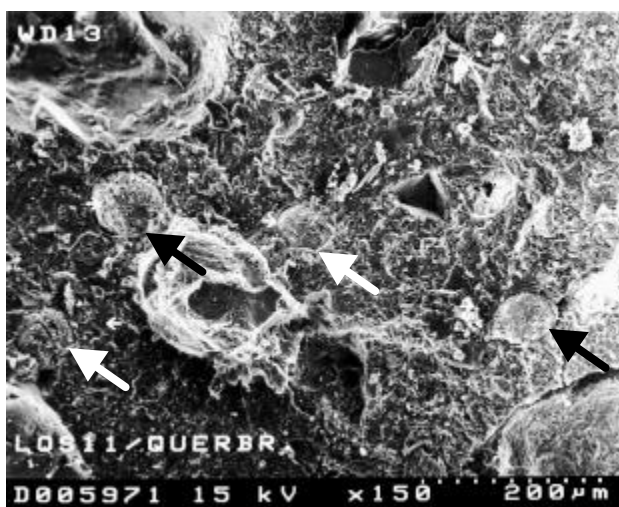


Abb. 148: Vollständig mit Ettringit ausgefüllte Luftporen im Gefüge eines LP-Betons; REM-Aufnahme eines Straßenbetons



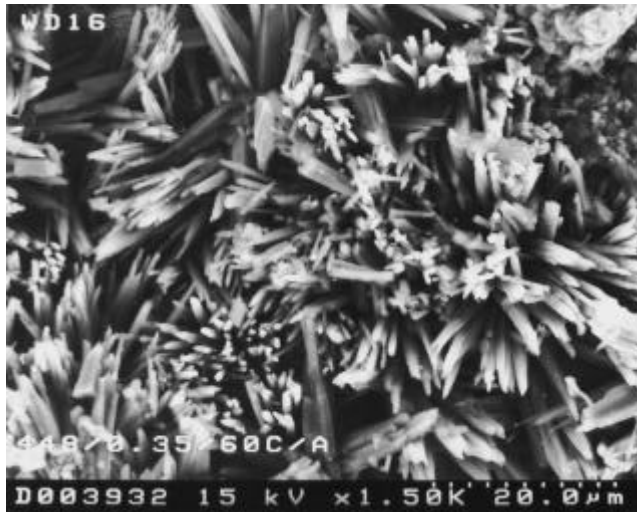


Abb. 149: Nadelförmige Ettringitkristalle auf einer Bruchfläche;  
REM-Aufnahme eines Feinkornbetons

Untersuchungen mit dem Environmental Scanning Electron Microscop (ESEM), d.h. ohne präparative Beeinflussung (Trocknung, Bedampfung, Hochvakuum) zeigen, daß die bisher bei den REM-Untersuchungen im Hochvakuum gefundenen größeren, nadelförmigen Ettringit-Kristalle mit Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich (Abb. 150) häufig aus vielen parallelen, dicht aneinanderliegenden, sehr schlanken Kristallen mit Dicken im Bereich zwischen 20 und 70 nm bestehen (Abb. 151) oder röhrenförmig aus Schichten aufgebaut sind (Abb. 152) und z.T. sogar hohl erscheinen (Abb. 151, Abb. 152). Auch die flächigen Formationen (Abb. 146), die häufig als Beweis für die Existenz eines gelförmigen Ettringit eingestuft wurden, erweisen sich als Formationen aus feinnadeligen, dicht aneinanderliegenden Kristallen, die bei den REM-Untersuchungen durch die Trocknung im Hochvakuum gerissen sind. Die feinen Strukturen wurden im REM durch die aufgedampfte Kohlenstoffschicht von ca. 30 nm Dicke überdeckt und sind im ESEM unabhängig davon zu finden, ob der Ettringit im Beton frei in Hohlräumen auskristallisieren konnte, in Kontaktzonen unter räumlicher Behinderung oder synthetisch in einer Lösung entstanden ist.



Abb. 150: Nadelförmige grobkristallin erscheinende Ettringitkristalle;  
REM-Aufnahme eines Feinkornbetons (**mit** Kohlenstoff-Bedampfung)

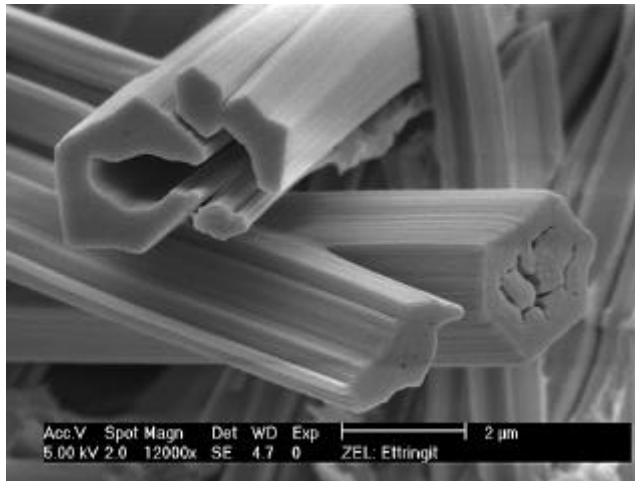


Abb. 151: Dicht aneinanderliegende sehr feine Ettringitkristalle bilden nadelförmige, teilweise hohle Formationen;  
ESEM-Aufnahme eines Straßenbetons (**ohne** Kohlenstoff-Bedampfung)

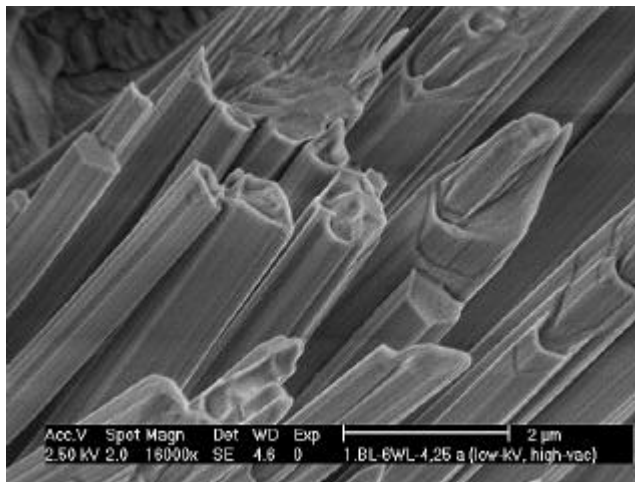


Abb. 152: Nadelförmige Ettringitformationen, die aus Schichten dicht aneinanderliegender feiner Ettringitkristalle aufgebaut sind;  
ESEM-Aufnahme eines Straßenbetons (**ohne** Kohlenstoff-Bedampfung)

Hinweise darauf, daß Länge und Dicke der Ettringitkristalle vom pH-Wert der Lösungsphase abhängig sind, wurden in den Ettringit-Synthese-Versuchen mit Alkalihydroxiden nicht gefunden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei den Syntheseversuchen das Verhältnis von Lösungsphase zu Feststoff im Gegensatz zu den Systemen Zementstein, Mörtel oder Beton wesentlich höher lag, die Reaktionspartner im stöchiometrischen Verhältnis in die Reaktionslösung eingebracht wurden und Einflüsse durch die Reaktion anderer Bestandteile ausgeschlossen waren, so daß eine räumlich ungehinderte Ausbildung der Kristalle möglich war. Ettringit entstand in Abhängigkeit von der Ionen-Zusammensetzung und -Konzentration in der Syntheselösung nur in unterschiedlichen Mengen. Mit steigender Alkali-Konzentration wurden statt nadelförmigem Ettringit zunehmend blättchenförmige sulfatärmere oder sulfatfreie Verbindungen gebildet. Die Reaktionsprodukte konnten nicht in CO<sub>2</sub>-freier Atmosphäre geröntgt werden, so daß aufgrund der Instabilität dieser Reaktionsprodukte gegenüber CO<sub>2</sub> vor allem Monocarbonat gefunden wurde.

Die äußere Erscheinungsform der Ettringitformationen im Gefüge des Mörtels oder Betons wurde im wesentlichen durch Häufigkeit und Intensität des Feuchte- und Stofftransportes im Gefüge und durch die Reaktionszeit beeinflusst. Während sich bei geringeren Feuchtetransporten (geringe Trocknungsintensität) vor allem an Mündungen von Kapillarporen kugel- oder büschelförmige Formationen von Ettringit bildeten, waren bei häufigen intensiven Feuchtewechseln eher dichte kompakte und flächige gelförmig erscheinende Formationen zu finden.

## 10.2 Mechanismen der Ettringitbildung im erhärteten Beton

Bei Übertragung der Ergebnisse aus den Untersuchungen der Porenlösung und denen zur Stabilität von synthetischem Ettringit in alkalischen Modell-Lösungen auf das System Beton wird deutlich, daß in intakten Betonen mit zunehmendem Hydratationsfortschritt häufig pH-Werte in der Lösungsphase vorherrschen, unter denen der primär gebildete Ettringit nicht stabil ist. Während die primäre Ettringitbildung bei den anfänglichen pH-Werten um 13,0 stattfinden kann, steigt der pH-Wert dann infolge fortschreitender Hydratation bereits nach einem Tag auf Werte über 13,6 und nach 28 Tagen über 13,8 an. Unter diesen Bedingungen ist, unabhängig von erhöhten Temperaturen, eine Ettringitzersetzung möglich, so daß diese Phase dann meist auch nicht mehr im Gefüge nachweisbar ist.

Das schnelle Erreichen eines hohen Hydratationsgrades infolge Wärmebehandlung reduziert den Anteil der Lösungsphase in kurzer Zeit, so daß der Vorgang der pH-Wert-Erhöhung in der Lösungsphase beschleunigt werden kann. Der pH-Bereich, in dem Ettringit stabil ist, ändert sich nach DAMIDOT und GLASSER [118] mit zunehmender Temperatur nicht wesentlich (siehe Tab. 5). Die häufig beschriebenen Zersetzungserscheinungen des Ettringits und die dann erhöhten Sulfatgehalte in der Porenlösung direkt nach einer Wärmebehandlung, wie sie z.B. von WIEKER et al. [14] beschrieben werden, könnten damit auch auf die Instabilität von Ettringit bei hohen pH-Werten, und weniger auf seine Instabilität bei erhöhten Temperaturen zurückzuführen sein. Allerdings wird auch von DAMIDOT und GLASSER [94, 118] angegeben, daß unabhängig vom Alkaliegehalt bei erhöhten Temperaturen eine wesentlich größere Mindestsulfatmenge in der Lösung für die Ettringitstabilität erforderlich ist (siehe Tab. 4). Diese Hypothesen sind bezüglich der Wärmebehandlung von Beton noch zu prüfen.

Durch die Veränderung der Lösungsphase im Mörtel oder Beton im Verlaufe der Nutzungszeit und eine damit verbundene pH-Wert-Absenkung ist eine Rekristallisation von Ettringit vor allem in Poren, Phasengrenzflächen und Schwachstellen des Gefüges möglich. Häufige Feuchtewechsel oder ständige Wasserzufuhr sowie hohe Durchlässigkeit des Gefüges und Gefügeschäden beschleunigen den Prozeß der Alkaliauswaschung und pH-Wert-Senkung und fördern die Ettringitrekristallisation, so daß in den meisten geschädigten Betonen Ettringit wieder in deutlichen Mengen nachweisbar ist.

Die Anreicherung von kristallinem Ettringit im Gefüge ist aber nicht zwangsläufig mit einer Verschlechterung der Festbetoneigenschaften verbunden, wie Untersuchungen an älteren Betonen zeigten.

Es wurden bei den Untersuchungen keine Hinweise gefunden, daß Ettringit als Schadensverursacher in nicht wärmebehandelten Betonen mit normalen Portlandzementen auftritt. Er rekristallisiert meist nur infolge von im Gefüge bereits vorhandenen Vorschäden. In dichten, ungeschädigten Gefügen ist Ettringit meist nicht nachzuweisen, da er unter den dort normalerweise vorherrschenden Bedingungen nicht stabil ist und sich in Abhängigkeit von der Menge der Lösungsphase zersetzen kann.

Vorschäden fördern die Bedingungen für eine Ettringitrekristallisation, da sie den Zutritt des als Transportmedium und Reaktionspartner dienenden Wassers oder von  $\text{CO}_2$  ermöglichen und durch die Unterbrechung von Kapillartransportvorgängen lokale Anreicherungen von Reaktionspartnern und damit verbundene Phasenneubildungen begünstigen. Wenn z.B. durch thermisch bedingte Rißbildung oder Frosteinwirkung oberflächennahe Bereiche carbonatisieren oder Alkalien ausgewaschen werden, sinkt zwangsläufig der pH-Wert im Zementstein und es treten Bedingungen ein, unter denen der Ettringit wieder stabil ist und auskristallisieren kann. Der sich dann bildende grobkristallin erscheinende Ettringit tritt damit infolge einer anderweitig ausgelösten Rißbildung und nicht als deren Ursache auf. Zu diesem Ergebnis führen auch die Untersuchungen von SCRIVENER und TAYLOR [248], LAWRENCE [253], COLLEPARDI [186, 187], MELAND et al. [155], GLASSER [143] sowie FU und BEAUDOIN [211, 249, 254], die Mikroschäden als optimale Voraussetzung für eine Ettringitrekristallisation ansehen. Der in den Gefügeschäden rekristallisierte Ettringit kann aber zur Behinderung von feuchte-, temperatur- und/oder belastungsbedingten Verformungen führen und dadurch Spannungen erzeugen. Die Dehnung ist dann eine direkte Folge der Rißaufweitung. Diese Rißaufweitung durch Ettringitkristallisation wird auch durch Untersuchungen von FU und BEAUDOIN [249] bestätigt.

### 10.3 Möglichkeiten zur Vermeidung der Ettringit-Rekristallisation

Der derzeitige Erkenntnisstand führt damit zu der Schlußfolgerung, daß Mikroschäden im Gefüge bei Einwirkung von Feuchte die Ursache für Transportvorgänge im Gefüge und im Austausch mit der Umgebung sind, Veränderungen in der Zusammensetzung der Porenlösung fördern und damit die Voraussetzungen für eine Rekristallisation von grobkristallin erscheinendem Ettringit schaffen. Das bedeutet, daß sie häufig die Voraussetzung und nicht die Folge der Ettringitbildung im normal erhärteten Beton sind und damit nicht die Ettringitbildung die Dauerhaftigkeit, sondern die Dauerhaftigkeit die Ettringitrekristallisation beeinflusst. Alle Faktoren, die zu Gefügestörungen und -schäden führen und dadurch die Dichtigkeit des Gefüges beeinträchtigen, können auch eine Ettringitbildung im erhärteten Beton fördern. Um diese zu vermeiden, muß der Beton also ein möglichst dichtes ungeschädigtes Mikrogefüge und eine hohe Dauerhaftigkeit aufweisen.

Eine Minimierung der Vorschädigung ist möglich z.B. durch die Wahl einer geeigneten Betonzusammensetzung, die die Neigung zum Entmischen, Bluten und Schwinden einschränkt, durch günstige Erhärtingsbedingungen vor allem hinsichtlich der Erhärtungstemperaturen, eine ausreichende Nachbehandlung, durch die Temperatur- und Feuchtegefälle vermieden werden sowie durch angemessene Belastungen während der Nutzung hinsichtlich Belastungsbeginn und -höhe.

Weiterhin kann die Ettringitbildung im erhärteten Beton durch Zugabe puzzolanischer und/oder latent hydraulischer calciumbindender Stoffe (z.B. Microsilica, Steinkohlenflugasche, Braunkohlenflugasche, Hüttensand) eingeschränkt werden. Es bilden sich dann unter Verbrauch von  $\text{Ca(OH)}_2$  zusätzliche C-S-H-Phasen, wodurch der Porenraum reduziert und die Mikrostruktur im Bereich um die Zuschläge dichter wird. Dadurch wird eine der schadensfördernden Randbedingungen, der Feuchte- und Stofftransport im Betongefüge, eingeschränkt [220, 344, 345]. Außerdem ist es möglich, daß die pH-Werte der Porenlösung trotz fortschreitender Hydratation durch Einbindung von Alkalien in Bereichen bleiben, in denen der primär gebildete Ettringit stabil ist und damit auch keine Zersetzung und Rekristallisation stattfindet.

## 11 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, zu klären, welche Mechanismen zu Ettringitanreicherungen im Gefüge normalerhärtender Betone führen, welche Einflußgrößen dabei als wesentlich zu betrachten sind und ob aus dieser Ettringitrekristallisation tatsächlich Dauerhaftigkeitsprobleme resultieren können.

Für die Untersuchungen am Beton, Mörtel und Zementstein wurde ein Wechsellagerungsprogramm zur Simulation von Umwelteinflüssen (Feuchte- und Temperatur-Wechsel-Belastungen) entwickelt, das die Ettringitbildung im erhärteten Beton fördert und zur Abschätzung von Schadenspotentialen geeignet ist. Als Kenngrößen, die die dabei entstehenden Gefügeveränderungen in eindeutiger Weise widerspiegeln, wurden ermittelt:

- Dehnungen (in Kombination mit Masseänderung)
- Biegezugfestigkeit
- Ultraschall-Geschwindigkeit bzw. Dämpfung des Ultraschall-Signals
- kapillare Wasseraufnahme (und Frost-Tausalz-Widerstandsfähigkeit)
- rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (in Kombination mit phasenanalytischen Untersuchungen)

Im Ergebnis der Untersuchungen kann die Wirkung der betrachteten Einflußgrößen auf eine Ettringitbildung im erhärteten Beton wie folgt bewertet werden:

- Die Betonschädigung und die damit verbundene Ettringitbildung im erhärteten Beton wird vor allem durch äußere Einflüsse, wie **häufige Feuchtwechsel (intensive Trocknung und Wiederbefeuchtung)**, gefördert, wenn dadurch ein Feuchte- und Stofftransport im Gefüge provoziert wird. Dieser führt zur örtlichen Anreicherung von Phasenneubildungen (Ettringit) in den Schwachstellen des Gefüges, wie der Kontaktzone Zementstein - Zuschlag, in Poren und Rissen.
- **Erhöhte Temperaturen** während der Trocknungsphasen führen zu einer Verstärkung der Betonschädigung und Ettringitbildung, weil sie eine intensivere Trocknung verursachen und damit den Feuchte- und Stofftransport verstärken und durch Temperaturspannungen Vorschädigungen des Gefüges hervorrufen können. Ein Zusammenhang mit der thermischen Stabilität des Ettringits konnte nicht nachgewiesen werden. Bei niedrigen w/z-Werten ( $w/z = 0,35$ ) wurde in Laborversuchen bereits bei wechselnden Temperaturbelastungen bis 40 °C, die weit unter der angegebenen thermischen Stabilitätsgrenze von ca. 90°C [109, 111, 112] bzw. 60 °C - 75 °C bei Präsenz von Alkalien [14, 16, 99, 113, 116] liegen, eine schädigende Dehnung über 0,5 mm/m und Rißbildung erreicht.
- Der **w/z-Wert** wirkt als entscheidender Einflußfaktor bei Betonschädigungen im Zusammenhang mit der Ettringitbildung im erhärteten Beton. Betone mit niedrigen w/z-Werten weisen ein dichteres Gefüge und höhere Festigkeiten auf. Ist dennoch durch intensive Feuchtwechsel ein Feuchte- und Stofftransport (z.B. durch Mikrorißbildung) im Gefüge möglich, dann sind diese Betone jedoch besonders gefährdet, denn sie weisen aufgrund ihres höheren Zementgehaltes das größere Potential an Reaktionspartnern auf, unterliegen aufgrund ihrer Porengrößenverteilung stärkeren Schwind- und Verformungserscheinungen und beinhalten damit ein höheres Gefahrenpotential für Vorschäden des Gefüges.

- **Vorschäden** im Gefüge fördern den Mechanismus der Ettringitrekristallisation, weil sie die Durchlässigkeit des Gefüges erhöhen und damit die Bedingungen für einen Feuchte- und Stofftransport im Gefüge und im Austausch mit der Umgebung schaffen. Die Vorschädigungen stellen bei niedrigen w/z-Werten die Defektstellen dar, in denen der Ettringit auskristallisiert, dadurch zur Aufweitung von Mikrorissen und somit zur Schadensverstärkung führen kann. Extreme Dehnungen der Betone mit niedrigen w/z-Werten, Abfall der Biegezugfestigkeit, verstärktes kapillares Saugen und Ettringitanreicherungen in den Gefügestörungen nach Temperatur- und Feuchtwechseln belegen diese Feststellungen.
- Künstlich eingebrachte **Luftporen** schaffen einen prädestinierten Wachstumsraum für Phasenneubildungen, ohne die Dichtigkeit des Gefüges zu beeinträchtigen. Sie wirken sich aufgrund der Ettringitanreicherung an unkritischen Stellen im erhärteten Beton günstig aus und reduzieren das Ausmaß der Dehnung.
- Durch das Ettringitkristallwachstum in den künstlich eingebrachten Luftporen kann jedoch deren Wirksamkeit hinsichtlich **Frost-Tausalz-Widerstand** beeinträchtigt werden. Wird der Kapillartransport im Gefüge durch teilweise mit Ettringitnadeln gefüllte Luftporen nicht mehr unterbrochen, so daß sich diese mit Wasser oder Tausalzlösung füllen können, stehen sie bei Frostangriff zur Kompensation des entstehenden Druckes nicht mehr zur Verfügung, d.h. die Ettringitbildung kann dadurch indirekt zu einer Betonschädigung führen.
- Der **Alkaligehalt** des Zementes hat Einfluß auf das Dehnungsverhalten von Mörtel und Beton bei Einwirkung wechselnder Feuchte und Temperaturen, wobei größere Dehnungen nicht auf eine erhöhte Wasseraufnahme zurückzuführen sind. Bei Alkaligehalten über 1,1 % Na<sub>2</sub>O-Äquivalent ist bei intensiven Temperatur- und Feuchtwechseln mit schädlichen Dehnungen und Rißbildung zu rechnen, wobei sich die Ettringitbildung wieder schadensverstärkend auswirken kann.
- Dem **Sulfatgehalt** als stofflichen Faktor konnte nur ein untergeordneter Einfluß auf das Auftreten von Betonschädigungen zugeordnet werden. Selbst unterhalb der angegebenen Grenzwerte für das Auftreten einer schädigenden Ettringitbildung im erhärteten Beton von SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (molar) < 0,66 [91] und (SO<sub>3</sub>)<sup>2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3,aktiv</sub> < 2 [10] traten bei Wechsellagerung teilweise extreme Dehnungen und Rißbildung auf. Es war keine lineare Abhängigkeit des Schädigungsgrades vom Sulfatgehalt nachzuweisen. Der höchste Schädigungsgrad lag, wie auch in [157, 209, 214] festgestellt, bei einem Sulfatgehalt von 4 %.

Eine Begrenzung des Sulfatgehaltes und der Temperaturbelastung, vor allem bei den üblicherweise angewendeten niedrigen Wasser-Zement-Verhältnissen, ist zur Vermeidung von Betonschäden nicht ausreichend. Entscheidend sind die Minimierung von Vorschädigungen in Kombination mit einem dichten Gefüge, das den Feuchte- und Stofftransport behindert.

Der Mechanismus der Ettringitrekristallisation in nicht wärmebehandelten Betonen hängt eng mit der Zusammensetzung (pH-Wert) der **Porenlösung**, d.h. dem die Hydratphasen umgebenden Medium zusammen:

- Der pH-Wert der Porenlösung liegt bis zu einer Hydratationszeit von einer Stunde bei handelsüblichen Portlandzementen und praxisrelevanten w/z-Werten meist schon oberhalb von 13,0. Unter diesen Bedingungen findet die primäre Ettringitbildung statt.

- Nach 1 Tag Hydrationsdauer steigt der pH-Wert durch Verbrauch der Lösungsphase meist auf Werte oberhalb von 13,6 an, sofern keine alkalieinbindenden Zusätze eingesetzt werden. Der primär gebildete Ettringit wird bei diesen hohen pH-Werten (unter den gewählten Versuchsbedingungen ab  $\text{pH} = 13,6$ ) instabil und kann sich in Abhängigkeit von der Menge der Lösungsphase zersetzen. Damit ist neben dem Sulfatmangel [122] auch der pH-Wert für den Rückgang des Ettringitgehaltes im Zementstein nach ca. 1 Tag entscheidend.
- Wird die Zusammensetzung der Lösungsphase durch äußere Einflüsse (häufige intensive Feuchtwechsel) verändert, indem die Alkalien ausgewaschen werden (Sulfatgehalt bleibt erhalten), werden die Bedingungen für eine Ettringitrekristallisation geschaffen, die dann vor allem in den Defektstellen (Poren, Mikrorisse) stattfinden kann.
- Ein Einfluß des pH-Wertes auf die Ettringitmorphologie konnte bei der Fällung aus der Lösung nicht nachgewiesen werden. Es wurde nur eine Abhängigkeit der gebildeten Menge des Ettringits festgestellt (mit steigendem pH-Wert abnehmende Ettringitmenge).

Im Ergebnis dieser Arbeit ist in Übereinstimmung mit Feststellungen in [22, 23] zu schlußfolgern, daß die Ettringitrekristallisation im nicht wärmebehandelten erhärteten Beton meist **nicht die Ursache, sondern die Folge** von anderweitig ausgelösten Dauerhaftigkeitsproblemen ist, die durch Ettringitrekristallisation aber verstärkt und dadurch offensichtlich werden können.

Betone mit langsamer Anfangserhärtung und hohem Kriechvermögen weisen ein geringeres Ausmaß von Vorschädigungen auf, dichte Gefüge und später Belastungsbeginn wirken Feuchte- und Stofftransporten im Gefüge entgegen und die Begrenzung des pH-Wertes der Porenlösung auf Werte unter 13,6 wirken dem Ettringitabbau und damit seiner Rekristallisation entgegen.

Ziel weiterer Untersuchungen sollte die Klärung der Fragen sein,

- ob Zusätze (z.B. Microsilica, Aschen, Hüttensande) so eingesetzt werden können, daß
  - durch Einbindung von Alkalien ein Ansteigen des pH-Wertes der Porenlösung über 13,6 und damit ein Ettringitabbau wirksam unterbunden wird
  - eine Erhöhung der Dichtigkeit des Gefüges erzielt werden kann, ohne die Gefahr von Vorschädigungen zu verstärken, so daß der Feuchtetransport im Gefüge eingeschränkt wird

und

- ob die im Ergebnis dieser Arbeit aufgezeigten Mechanismen ebenso in wärmebehandelten Betonen ablaufen, aufgrund des beschleunigten Hydrationsprozesses allerdings innerhalb kürzerer Zeiträume.

## 12 Literaturverzeichnis

- [1] Kühl, H.: Zement-Chemie, Bd. III, VEB Verlag Technik, Berlin (1961), 3.Auflage
- [2] Lerch, W.: Effect of SO<sub>3</sub> Content of Cement on Durability of Concrete. In: PCA Research and Developement (1945) 0285, 9 Seiten
- [3] Kennerley, R. A.: Ettringite Formation in Dam Gallery. In: ACI Journal 62 (1965), S. 559-576
- [4] Volkwein, A.: Ettringit-ähnliche Phasen in stark chloridhaltigem, altem Zementstein und Beton. In: TONINDUSTRIE-ZEITUNG-Fachberichte 103 (1979) 9, S. 530-534
- [5] Sylla, H.-M.: Reaktionen im Zementstein durch Wärmebehandlung. In: Beton (1988) 11, S. 449-454
- [6] Neck, U.: Auswirkungen der Wärmebehandlung auf Festigkeit und Dauerhaftigkeit von Beton. In: beton (1988) 12, S. 488-493
- [7] Ghorab, H.Y.; Ludwig, U.: Modellversuche zur Klärung von Schadensursachen an wärmebehandelten Betonfertigteilen. Teil I: Zur Stabilität von Monophasen und Ettringiten. In: TONINDUSTRIE-ZEITUNG (1981) 9, S. 634-640
- [8] Heinz, D.; Ludwig, U.: Ettringitbildung in Mörteln und Betonen kein Problem mehr ? In: Tagungsband 8. Ibausil, Weimar 1 (1981), S. 34-39
- [9] Ludwig, U.; Heinz, D.: Einflüsse auf die Schadreaktion in wärmebehandelten Betonen. In: Festschrift Baustoffe (1985), S. 105-110
- [10] Heinz, D.; Ludwig, U.; Rüdiger, I.: Nachträgliche Ettringitbildung an wärmebehandelten Mörteln und Betonen. In: Betonwerk + Fertigteiltechnik (1989) 11, S. 56-61
- [11] Ludwig, U.: Probleme der Ettringitrückbildung bei wärmebehandelten Mörteln und Betonen. In: Tagungsband 11. ibausil 1 (1991), S. 164-177
- [12] Ludwig, U.; Rüdiger, I.: Zur quantitativen Bestimmung von Ettringit in Zementpasten, Mörteln und Betonen. In: Zement-Kalk-Gips (1993) 3, S. 150-153
- [13] Stadelmann, C.; Herr, R.; Wieker, W.; Kurzawski, I.: Zur Bestimmung von Ettringit in erhärteten Portlandzementpasten. In: Silikattechnik 39 (1988) 4, S. 120-122
- [14] Wieker, W.; Herr, R.: Zu einigen Problemen der Chemie des Portlandzements. In: Zement-Chemie 29 (1989) 9, S. 321-327
- [15] Wieker, W.; Herr, R.; Hübert, C.: Alkali-Kieselsäure-Reaktion - ein Risiko für die Dauerhaftigkeit? In: Betonwerk+Fertigteil-Technik (1994) 11, S. 86-91
- [16] Wieker, W.; Hübert, C.; Schubert, H.: Untersuchungen zum Einfluß der Alkalien auf die Stabilität der Sulfoaluminathydrate in Zementstein und -mörteln bei Warmbehandlung. In: Schriftenreihe des Institutes für Massivbau und Baustofftechnologie, Uni Karlsruhe (1996), S. 175-186
- [17] Wieker, W.; Hübert, C.; Heidemann, D.; Schubert, H.: Expansion by Secondary Ettringite Formation. In: 3rd int. Bolomey Workshop: Pore Solution in Hardened Cement Paste (1998)
- [18] Diamond, S.; Ong, S.; Bonen, D.: Characteristics of Secondary Ettringite Deposited in Steam Cured Concretes Undergoing ASR. In: Proceedings of the 16th International Conference on Cement Microscopy, Duncanville, Texas (1994), S. 294-305
- [19] Johansen, V.; Thaulow, N.; Idorn, G.M.; Skalny, J.: Simultaneous Presence of Alkali-Silica Gel and Ettringite in Concrete. In: Advances in Cement Research 5 (1993) 17, S. 23-29



- [20] Thaulow, N.; Jakobsen, U. H.; Clark, B.: Composition of Alkali Silica Gel and Ettringite in Concrete Rail Road Ties. SEM-EDX and X-Ray Diffraction Analyses. In: Cement and Concrete Research 26 (1996) 2, S. 309-318
- [21] Diamond, S.: Delayed Ettringite Formation - Process and Problems. In: Cement and Concrete Composites 18 (1996) 3, S. 205-215
- [22] Johansen, V.; Thaulow, N.; Idorn, G.M.; Skalny, J.: Chemical Degradation of Concrete. In: RH&H Bulletin 56 (1995) January, S. 1-16
- [23] Thaulow, N.; Johansen, V.; Jakobson, U.H.: What Causes Delayed Ettringite Formation? In: RAMBOLL-Bulletin 60 (1996) March
- [24] Stark, J.; Bollmann, K.; Seyfarth, K.: Investigation into Delayed Ettringite Formation in Concrete. In: Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Indien V (1992), S. 348-354
- [25] Stark, J.; Bollmann, K.: Untersuchungen zur Bildung von Oberflächenrissen in Betonfahrbahndecken. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar 41 (1995) 6/7, S. 65-74
- [26] Bollmann, K.; Stark, J.: Ettringitbildung im erhärteten Beton und Frost-Tausalz-Widerstand. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 42 (1996) Heft 4/5, S. 9-16
- [27] Stark, J.; Bollmann, K.: Ettringite Formation - A Durability Problem of Concrete Pavements. In: Proceedings of the 10th International Congress of the Chemistry of Cement, Gothenburg, Schweden 4 (1997), S. 4iv062 / 8 S.
- [28] Stark, J.; Bollmann, K.; Seyfarth, K.: Ettringit - Schadensverursacher, Schadensverstärker oder unbeteiligter Dritter? In: Tagungsband 13. ibausil, Weimar 1 (1997), S. 1-0379 - 1-0406
- [29] Bollmann, K., Stark, J.: Untersuchungen zur späten Ettringitbildung im erhärteten Beton. In: Tagungsband 13. ibausil, Weimar 1 (1997), S. 1-0039 - 1-0052
- [30] Stark, J.; Bollmann K.: Ettringite - A Never Ending Story. In: 3rd int. Bolomey Workshop - Pore Solution in Hardened Cement Paste, Essen (1998)
- [31] Bollmann, K.; Stark, J.: Ettringitbildung im erhärteten Beton - ein pH-Wert-Problem? In: Beiträge zum 37. Forschungskolloquium des DAfStb an der Bauhaus-Universität Weimar (1999), S. 135-143
- [32] Henderson, E.; Turillas, X; Barnes, P.: The Formation, Stability and Microstructure of Calcium Sulphoaluminate Hydrates Present in Hydrated Cement Pastes, Using in Situ Synchrotron Energy-Dispersive Diffraction. In: Journal of Material Science 30 (1995), S. 3856-3862
- [33] Warren, C. J.; Reardon, E. J.: The Solubility of Ettringite at 25 °C. In: Cement and Concrete Research 24 (1994) 8, S. 1515-1524
- [34] Mehta, P.K.: Mechanism of Sulfate Attack on Portland Cement Concrete - Another Look. In: Cement and Concrete Research 13 (1983), S. 401-406
- [35] Mehta, P.K.: Mechanism of Expansion associated with Ettringite Formation. In: Cement and Concrete Research 3 (1973) 1, S. 1-6
- [36] Mehta, P. K.; Hu, F.: Further Evidence for Expansion of Ettringite by Water Adsorption . In: Journal of The American Ceramic Society - Discussions and Notes (1978) Mar.-Apr.

- [37] Chartschenko, I.; Volke, K.; Stark, J.: Untersuchungen über den Einfluß des pH-Wertes auf die Ettringitbildung. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar 39 (1993) 3, S. 171-176
- [38] Chartschenko, I.: Theroretische Grundlagen zur Anwendung von Quellzementen in der Baupraxis. In: Habilitationsschrift, HAB Weimar (1995)
- [39] Mehta, P. K.: Scanning electron Micrographic Studies of Ettringite Formation. In: Cement and Concrete Research 6 (1976) 2, S. 169-182
- [40] Jensen, A. D.; Strunge, H.: Schadensanalyse mit Mikroskopie. In: Betonwerk+Fertigteil-Technik (1995) 3, S. 137-150
- [41] G. M. Idorn Consult: The Fluorescent Thin Section Method. (1995) October
- [42] Thaulow, N.; Jakobson, U.H.: The Diagnosis of Chemical Determination of Concrete by Optical Microscopy. In: RAMBOLL-Bulletin 63 (1996) July
- [43] Odler, I.; Abdul-Maula, S.: Possibilities of Quantitative Determination of the AFt-(Ettringite) and AFm-(Monosulphate) Phases in Hydrated Cement Pastes. In: Cement and Concrete Research 14 (1984), S. 133-141
- [44] Skibsted, J.; Henderson, E.; Jakobsen, H. J.: Characterization of Calcium Aluminate Phases in Cements by  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spectroscopy. In: Inorganic Chemistry 32 (1993) 6, S. 1013-1027
- [45] Odler, I.; Abdul-Maula, S.: Möglichkeiten der Trennung der einzelnen Bestandteile des Portlandzementes durch selektive Lösungsmittel. In: Zement-Kalk-Gips 32 (1979) 10, S. 504-507
- [46] Uchikawa, H.; Uchida, S.: The Analysis of Ettringite in Hardened Cement Paste. In: Cement and Concrete Research 4 (1974), S. 821-834
- [47] D'Ans, J., Eick, H.: Das Sytem  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ\text{C}$ . In: Zement-Kalk-Gips (1953) 6, S. 302-311
- [48] Lehmann, J.: Über den Ettringit, ein neues Mineral in Kalkeinschlüssen der Lava von Ettringen (Laacher Gebiet). In: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geol. 6 (1874), S. 273-275
- [49] Jasmund, K.; Hentschel, G.: Seltene Mineralparagenesen in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges bei Mayen / Eifel. In: Beitr. Mineral. Petrogr. 10 (1964), S. 296-314
- [50] Kollmann, H.; Strübel, G.: Ettringit-Thaumasit-Mischkristalle von Brenk (Eifel). In: Chem. Erde 40 (1981), S. 110-120
- [51] Brauns: Die Mineralien der Niederrheinischen Vulkangesteine. (1922), S. 173-175
- [52] Spangenberg, K.: Johannes Lehmann. In: Centralblatt für Mineralogie (1926), S. 192-199
- [53] Bannister, F.A.; Hey, M.H.; Bernal, J.D.: Ettringite from Scawt Hill. In: Country Antrim. Mineral. Mag. 24 (1936), S. 324-329
- [54] Dana, J. D.; Dana, E. S.; Palache, Ch.; Berman, H.; Clifford, F.: The System of Mineralogy. Bd. II, New York, John Wiley and Sons, 7. Auflage, S. 589-590
- [55] Michaelis, W.: Der Zement-Bacillus. In: Tonindustrie-Zeitung 16 (1892), S. 105-106
- [56] Smolczyk, H.-G.: Die Ettringit-Phasen im Hochofenzement. In: Zement-Kalk-Gips 14 (1961) 7, S. 277-284
- [57] Bogue, R. H.; Lerch, W.: Hydration of Portland Cement Compounds. In: Ind. Engin. Chemistry 26 (1934), S. 837-847

- [58] Buhkert, R.; Kuzel, H.-J.: Über den Einbau von  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in Ettringit. In: Zement-Kalk-Gips 24 (1971) 2, S. 83-85
- [59] Liang, T.; Nanru, Y.: Hydration Products of Calcium Aluminoferrite in the Presence of Gypsum. In: Cement and Concrete Research 24 (1994) 1, S. 150-158
- [60] Klemm, W.; Miller, F. M.: Internal Sulfate Attack - A Distress Mechanism at Ambient and Elevated Temperatures? In: ACI-International SP-177 – Ettringite- The Sometimes Host of Destruction (1999) SP 177-6, S. 81-91
- [61] Fu, Y.; Beaudoin, J. J.: Letter to the Editor - On the Distinction between Delayed and Secondary Ettringite Formation in Concrete. In: Cement and Concrete Research 26 (1996) 6, S. 979-980
- [62] Fu, Y.; Beaudoin, J. J.: Mechanisms of Delayed Ettringite Formation in Portland Cement Systems. In: ACI Materials Journal 93 (1996) 4, S. 327-333
- [63] Odler, I.: Letter to the Editor - Ettringite Nomenclature. In: Cement and Concrete Research 27 (1997) 3, S. 473-474
- [64] Moore, A. E.; Taylor, H. F. W.: Crystal Structure of Ettringite. In: Acta Cryst. 26 (1968) 4, S. 386-393
- [65] Taylor, H. F. W.: Cement Chemistry, Redwood Books, Trowbridge (1997), 2. Auflage
- [66] Taylor, H. F. W.: Crystal Structures of Some Double Hydroxide Minerals. In: Mineralogical Magazine 39 (1973) 304, S. 377-389
- [67] Lea, F. M.; Desch, C. H.: The Chemistry of Cement and Concrete, London (1956), 2. Auflage
- [68] Pöllmann, H.; Kuzel, H.-J.; Wenda, R.: Compounds with Ettringite Structure. In: Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen (1989) 2, S. 133-158
- [69] Edge, R. A.; Taylor, H. F. W.: Crystal Structure of Thaumasite,  $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}] (\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$ . In: Acta Crystallographica, Kobenhavn 27 (1971) 3, S. 594-601
- [70] Edge, R. A.; Taylor, H. F. W.: Crystal Structure of Thaumasite, a Mineral Containing  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$  Groups. In: Nature 224 (1969), S. 363-364
- [71] Kollmann, H.; Strübel, G.; Trost, F.: Mineralsynthetische Untersuchungen zu Treibursachen durch Ca-Al-Sulfat-Hydrat und Ca-Si-Carbonat-Sulfat-Hydrat. In: Tonindustrie-Zeitung 101 (1977) 3, S. 63-70
- [72] Kollmann, H.; Strübel, G.; Trost, F.: Reaktionsmechanismen zur Bildung von Treibkernen in Kalk-Gips-Putzen durch Ettringit und Thaumasit. In: Zement-Kalk-Gips 30 (1977) 5, S. 224-228
- [73] Kollmann, H.; Strübel, G.: Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Mischkristallbildung zwischen Ettringit und Thaumasit. In: Fortschritte der Mineralogie 56 (1978) 1, S. 65-66
- [74] Pöllmann, H.: SEM-, X-ray and Thermoanalytical Studies on Hydration Products of Tri Calcium Aluminate in the Presence of Sulphate-, Carbonate- and Hydroxide Anions. In: Proceedings of the 9th International Conference on Cement Microscopy, Duncanville, Texas (1987), S. 426-445
- [75] Kuzel, H.-J.: Ersatz von  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  und  $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . In: Zement-Kalk-Gips 21 (1968) 12, S. 493-499
- [76] Pöllmann, H.; Kuzel, H.-J.; Wenda, R.: Solid Solution of Ettringites. Part I: Incorporation of  $\text{OH}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  in  $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ . In: Cement and Concrete Research 20 (1990) 6, S. 941-947

- [77] Pöllmann, H.; Auer, St.; Kuzel, H.-J.; Wenda, R.: Solid Solution of Ettringites. Part II: Incorporation of  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$  in  $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$ . In: Cement and Concrete Research 23 (1993) 2, S. 422-430
- [78] Bensted, J.: A Discussion of the Solid Solution of Ettringites. Part I: „Incorporation of  $\text{OH}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  in  $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$ “ by H. Pöllmann and H.-J. Kuzel. In: Cement and Concrete Research 21 (1991) X, S. 679
- [79] Gougar, M. L. D.; Scheetz, B. E.; Roy, D. M.: Ettringite and C-S-H Portland Cement Phases for Waste Ion Immobilization - A Review. In: Waste Management 16 (1996) 4, S. 295-303
- [80] Lukas, W.: Betonzerstörung durch  $\text{SO}_3$ -Angriff unter Bildung von Thaumasit und Woodfordit. In: Cement and Concrete Research 5 (1975) 5, S. 503-518
- [81] Leifeld, G.; Münchberg, W.; Stegmaier, W.: Ettringit und Thaumasit als Treibursache in Kalk-Gips-Putzen. In: Zement-Kalk-Gips 22 (1970) 4, S. 174-177
- [82] Crammond, N. J.; Halliwell, M.A.: The Thaumasite Form of Sulfate Attack in Concrete Containing a Source of Carbonate Ions - A Microstructural Overview. In: Advances in Concrete Technologie. Proceedings of the Second CANMET/ACI International Symposium, Las Vegas, Nevada, USA (1995), S. 357-380
- [83] Mehta, P. K.: Effect of Lime on Hydration of Pastes Containing Gypsum and Calcium Aluminates or Calcium Sulfoaluminates. In: Journal of the American Ceramic Society 56 (1973) 6, S. 315-319
- [84] Mehta, P. K.; Wang, S.: Expansion of Ettringite by Water Adsorption. In: Cement and Concrete Research 12 (1982) 1, S. 121-122
- [85] Chen, S. S.; Mehta, P. K.: Zeta Potential and Surface Area Measurements on Ettringite. In: Cement and Concrete Research 12 (1982) 2, S. 257-259
- [86] Ogawa, K.; Roy, D. M.:  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  Hydration, Ettringite Formation, and its Expansion Mechanism - III. Effect of  $\text{CaO}$ ,  $\text{NaOH}$  and  $\text{NaCl}$ ; Conclusions. In: Cement and Concrete Research 12 (1982) 2, S. 247-256
- [87] Jones, F. E.: The Quaternary System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ . In: J. Phys. Chem. 48 (1944), S. 311-356
- [88] D'Ans, J.; Eick, H.: Untersuchungen über das Abbinden hydraulischer Hochofenschlacken. In: Zement-Kalk-Gips 7 (1954) 12, S. 449-459
- [89] Ghorab, H. Y.: Thermische und chemische Stabilität der Calciumaluminatsulfathydrate. Dissertation RWTH Aachen (1979)
- [90] Ghorab, H. Y.; Fetouh, S. H. A.: Neue Betrachtung der Hydratationsreaktion von Tricalciumaluminat mit Gips bei  $30^\circ\text{C}$ . Teil I: Der Einfluß von Kalk. In: Zement-Kalk-Gips 38 (1985) 5, S. 267-270
- [91] Heinz, D.: Schädigende Bildung ettringitähnlicher Phasen in wärmebehandelten Mörteln und Betonen. Dissertation RWTH Aachen (1986)
- [92] Damidot, D.; Glasser, F. P.: Sulphate Attack on Concrete: Prediction of the Aft Stability from Phase Equilibria. In: Proceedings of the 9th International Congress on Chemistry of Cement, New Delhi, Indien (1992), S. 316-321
- [93] Damidot, D.; Atkins, M.; Kindness, A.; Glasser, F. P.: Sulphate Attack on Concrete - Limits of Aft Stability Domain. In: Cement and Concrete Research 22 (1992) 2/3, S. 229-234

- [94] Damidot, D.; Glasser, F. P.: Thermodynamic Investigation of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System at 25 °C and the Influence of  $\text{Na}_2\text{O}$ . In: Cement and Concrete Research 23 (1993) 1, S. 221-238
- [95] Atkins, M.; Glasser, F. P.; Kindness, A.: Cement Hydrate Phases: Solubility at 25 °C. In: Cement and Concrete Research 22 (1992) 2/3, S. 241-246
- [96] Atkins, M.; Macphee, D.; Kindness, A.; Glasser, F. P.: Solubility Properties of Ternary and Quaternary Compounds in the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  System. In: Cement and Concrete Research 21 (1991) 6, S. 991-998
- [97] Lea, F. M.: The Chemistry of Cement and Concrete, London (1970), 3. Auflage
- [98] Ottemann, J.: Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die hydraulische Erhärtung von Braunkohlenaschen und Gipsschlackenzement. In: Silikattechnik 2 (1951) 5, S. 143-149
- [99] Hübert, C.; Wieker, W.; Herr, R.; Jurga, U.: Zum Einfluß der Alkalien auf die betonschädigende sekundäre Ettringitbildung in wärmebehandelten Zementsteinen und -mörteln. In: GDCh-Monographie: Bauchemie 7 (1997), S. 151-157
- [100] Hampson, C. J.; Bailey, J. E.: On the Structure of Some Precipitated Calcium Alumino-Sulphate Hydrates. In: Journal of Material Science 18 (1983), S. 402
- [101] Knöfel, D.: Beeinflussung der Eigenschaften von Portlandzementklinker und Portlandzement durch Alkalien. In: Silikattechnik 22 (1971) 8, S. 262-265
- [102] Ghorab, H. Y.; Kishar, E. A.: Stability of Calcium Sulphoaluminate Hydrates in Aqueous Solutions. In: Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brasilien V (1986), S. 105
- [103] Damidot, D.; Glasser, F. P.: Thermodynamic Investigation of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$  System at 25 °C. In: Cement and Concrete Research 23 (1993) 5, S. 1195-1204
- [104] Damidot, D.; Glasser, F. P.: Thermodynamic Investigation of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System at 25 °C and the Influence of  $\text{Na}_2\text{O}$ . In: Advances in Cement Research 7 (1995) 27, S. 129-134
- [105] Dosch, W.; zur Strassen, H.: Ein alkalihaltiges Calciumaluminatsulfathydrat (Natrium-Monosulfat). In: Zement-Kalk-Gips (1967) 9, S. 392-401
- [106] Li, G.; Le Bescop, P.; Moranville, M.: Expansion Mechanism Associated with the Secondary Formation of the U Phase in Cement-Based Systems Containing High Amounts of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . In: Cement and Concrete Research 26 (1996) 2, S. 195-201
- [107] Li, G.; Le Bescop, P.; Moranville, M.: The U-Phase Formation in Cement-Based Systems Containing High Amounts of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . In: Cement and Concrete Research 26 (1996) 1, S. 27-33
- [108] Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. In: Schriften der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar -Universität- (1997) 100
- [109] Mtschedlow-Petrosjan, O. P.; Babuskin, V. J.; Matveev, G. M.: Thermodynamics of Silicates. Springer- Verlag New York, Heidelberg (1985), 4. Auflage, S. 309 ff.
- [110] Mtschedlow-Petrosjan, O. P.: Thermodynamik der Silikate. VEB Verlag für Bauwesen Berlin (1966), 2. Auflage
- [111] Lieber, W.: Ettringit-Bildung bei höheren Temperaturen. In: Zement-Kalk-Gips (1963) 9, S. 364-365

- [112] Ogawa, K.; Roy, D. M.:  $C_4A_3\bar{S}$  Hydration, Ettringite Formation and its Expansion Mechanism: I. Expansion; Ettringite Stability. In: Cement and Concrete Research 11 (1981), S. 741-750
- [113] Mehta, P. K.: Stability of Ettringite on Heating. In: Journal of the American Ceramic Society 55 (1972) 1, S. 55-56
- [114] Nérad, I.; Sausová, S.; Stevula, L.: The CaO-  $Al_2O_3$ -  $CaSO_4$ - $H_2O$  System Equilibrium States. In: Cement and Concrete Research 24 (1994) 2, S. 259-266
- [115] Ghorab, H. Y.; Heinz, D.; Ludwig, U.; Meskendahl, T.; Wolter, A.: On the Stability of Calcium Sulphate Hydrates in Pure Systems and in Cements. In: Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Frankreich IV (1981), S. 496-503
- [116] Scrivener, K. L.; Wieker, W.: Advances in Hydration at Low, Ambient and Elevated Temperatures. In: Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Indien I (1992), S. 449-482
- [117] Berger, A. S.; Kotsupalo, N. P.; Pushnyakova, V. A.: On Metastable Equilibrium of Calcium Hydroaluminates in Solutions of Hydroxide of Alkali Metals. In: 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moskau III-4 (1974), S. 1-12
- [118] Damidot, D.; Glasser, F. P.: Thermodynamic Investigation of the  $CaO$ - $Al_2O_3$ - $CaSO_4$ - $H_2O$  System at 50°C and at 85°C. In: Cement and Concrete Research 22 (1992) 6, S. 1179-1191
- [119] Glasser, F. P.: The Role of Sulfate Mineralogy and Cure Temperature in Delayed Ettringite Formation. In: Cement and Concrete Composites 18 (1996) 3, S. 187-193
- [120] Schwiete, H. E.; Ludwig, U.; Jäger, P.: Untersuchungen im System  $3CaO$ - $Al_2O_3$ - $CaSO_4$ - $CaO$ - $H_2O$ . In: Zement-Kalk-Gips 17 (1964) 6, S. 229-236
- [121] Richartz, W.: Über die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung des Zementsteins. In: Beton (1969) 5/6, S. 203-206 / 245-248
- [122] Locher, F.W.; Richartz, W.; Sprung, S.: Erstarren von Zement. Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung. In: Zement-Kalk-Gips 29 (1976) 10, S. 435-442
- [123] Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S.: Erstarren von Zement. Teil II: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes. In: Zement-Kalk-Gips 33 (1980) 6, S. 271-277
- [124] Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S.; Sylla, H.-M.: Erstarren von Zement. Teil III: Einfluß der Klinkerherstellung. In: Zement-Kalk-Gips 35 (1982) 12, S. 669-676
- [125] Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S.; Rechenberg, W.: Erstarren von Zement. Teil IV: Einfluß der Lösungszusammensetzung. In: Zement-Kalk-Gips 36 (1983) 4, S. 224-231
- [126] Skalny, J.; Tadroa, M. E.: Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Sulfates. In: Journal of The American Ceramic Society 60 (1977) 3-4, S. 174-175
- [127] Corstanje, W. A.; Stein, H. N.; Stevels, J. M.: Hydration Reactions in Pastes  $C_3S+C_3A+CaSO_4 \cdot 2aq+H_2O$  at 25 °C. Part I. In: Cement and Concrete Research 3 (1973), S. 791-806
- [128] Corstanje, W. A.; Stein, H. N.; Stevels, J. M.: Hydration Reaktionen in Pastes  $C_3S+C_3A+CaSO_4 \cdot 2aq+Water$  at 25 °C. Part II. In: Cement and Concrete Research 4 (1974), S. 193-202
- [129] Corstanje, W. A.; Stein H. N.; Stevels J. M.: Hydration Reaktionen in Pastes  $C_3S+C_3A+CaSO_4 \cdot 2aq+Water$  at 25°C. Part III. In: Cement and Concrete Research 4 (1974), S. 417-431

- [130] Corstanje, W. A.; Stein, H. N.; Stevels, J. M.: Hydration Reaktionen in Suspensions of  $C_3S+C_3A+CaSO_4 \cdot 2aq$  in Water. In: Cement and Concrete Research 4 (1974), S. 581-589
- [131] Collepardi, M.; Baldini, G.; Pauri, M.; Corradi, M.: Tricalcium Aluminate Hydration in the Presence of Lime, Gypsum or Sodium Sulfate. In: Cement and Concrete Research 8 (1978), S. 571-580
- [132] Pöllmann, H.: Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1984)
- [133] Muhamad, M. N.; Barnes, P.; Fentiman, C. H.; Hausermann, D.; Pollmann, H.; Rashid, S.: A Time-Resolved Synchrotron Energy Dispersive Diffraction Study of the Dynamic Aspects of the Synthesis of Ettringite During Minepacking. In: Cement and Concrete Research 23 (1993) 2, S. 267-272
- [134] Brown, P. W.: Kinetics of Tricalcium Aluminate and Tetracalcium Aluminoferrite Hydration in the Presence of Calcium Sulfate. In: Journal of The American Ceramic Society 76 (1993) 12, S. 2971-2976
- [135] Brown, P.W.; LaCroix, P.: The Kinetics of Ettringite Formation. In: Cement and Concrete Research 19 (1989) 6, S. 879-884
- [136] Lafuma, H.: Theory of Expansion of Cements. In: Rev. Mat. Constr. Trav. Publ. (1929) 243, S. 441-444
- [137] Bentur, A.; Ish-Shalom, M.: Properties of Type K Expansive Cement of Pure Components: II. Proposed Mechanism of Ettringite Formation and Expansion in Unrestrained Paste of Pure Expansive Component. In: Cement and Concrete Research 4 (1974), S. 709-721
- [138] Mehta, P. K.: Sulfate Attack on Concrete - a Critical Review. In: Materials Science of Concrete III. The American Ceramic Society, Westerville, OH (1992), S. 105-130
- [139] Mehta, P. K.; Schiessl, P.; Raupach, M.: Performance and Durability of Concrete Systems. In: Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Indien I (1992), S. 571-605/639-659
- [140] Deng Min; Tang Mingshu: Formation and Expansion of Ettringite Crystals. In: Cement and Concrete Research 24 (1994) 1, S. 119-126
- [141] Havlica, J.; Sahu, S.: Mechanism of Ettringite and Monosulphate Formation. In: Cement and Concrete Research 22 (1992) 4, S. 671-677
- [142] Gabrisova, A.; Havlica, J.; Sahu, S.: Stability of Calciumsulphoaluminate Hydrates in Water Solution with Various pH Values. In: Cement and Concrete Research 21 (1991) 6, S. 1023-1027
- [143] Glasser, F. P.; Damidot, D.; Atkins, M.: Phase Development in Cement in Relation to the Secondary Ettringite Problem. In: Advances in Cement Research 7 (1995) 26, S. 57-68
- [144] Page, C. L.; Vennesland, Ö.: Pore Solution Composition and Chloride Binding Capacity of Silica-Fume Cement Pastes. In: Mat. & Struct. 16 (1983) 91, S. 19-25
- [145] Ghorab, H. Y.; Abou El Fetouh, S. H.: Neue Betrachtung der Hydatationsreaktion von Tricalciumaluminat mit Gips bei 30°C, Teil II: Der Einfluß von Alkali in Gegenwart von Kalk. In: Zement-Kalk-Gips 38 (1985) 6, S. 332-334
- [146] Varma, S. P.; Wall, C. D.: A Monoclinic Tricalcium Aluminate ( $C_3A$ ) Phase in a Commercial Portland Cement Clinker. In: Cement and Concrete Research 11 (1981) 4, S. 567-574
- [147] Jawed, I.; Skalny, J.: Alkalis in Cement: a Review. II. Effects of Alkali on Hydration and Performance of Portland Cement. In: Cement and Concrete Research 8 (1978) 1, S. 37-52

- [148] Brown, P. W.; Bothe Jr., J. V.: The Stability of Ettringite. In: *Advances in Cement Research* 5 (1993) 18, S. 47-63
- [149] Ogawa, K.; Roy, D. M.:  $C_4A_3\bar{S}$  Hydration, Ettringite Formation and its Expansion Mechanism: II. Microstructural Observation of Expansion. In: *Cement and Concrete Research* 12 (1982) 1, S. 101-109
- [150] Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Tätigkeitsbericht 1993-1996 des Forschungsinstituts der Zementindustrie (1997)
- [151] Mather, B.: A Discussion of the Paper „Theories of Expansion in Sulfoaluminate - Type Expansive Cements: School of Thought“ by M. D. Cohen. In: *Cement and Concrete Research* 14 (1994) 4, S. 603-609
- [152] Odler, I.; Gasser, M.: Mechanism of Sulphate Expansion in Hydrated Portland Cement. In: *Journal of The American Ceramic Society* 71 (1988) 11, S. 1015-1020
- [153] Kollmann, H.; Strübel, G.; Trost, F.: Experimentelle Untersuchungen über Treibkernbildungen. In: *Giessener Geologische Schriften* (1976) 9
- [154] Richtlinie zur Wärmebehandlung von Beton. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton (1989)
- [155] Meland, I.; Justness, H.; Lindgard, J.: Durability Problems Related to Delayed Ettringite Formation and/or Alkali Aggregate Reaktionen. In: *Proceedings of 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Schweden IV* (1997), S. 4iv064 / 8 S.
- [156] Klemm, W. A.; Miller, F. M.: Plausibility of Delayed Ettringite Formation as a Distress Mechanism - Considerations at Ambient and Elevated Temperatures. In: *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Schweden IV* (1997), S. 4iv059 / 10 S.
- [157] Scrivener, K.; Lewis, M.: A Microstructural and Microanalytical Study of Heat Cured Mortars and Delayed Ettringite Formation. In: *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Schweden IV* (1997), S. 4iv061 / 8 S.
- [158] Scrivener, K. L.: Role of Water in the Expansion of Heat Cured Mortars. In: *3rd International Bolomey Workshop: Pore Solution in Hardened Cement Paste* (1998)
- [159] Odler, I.; Chen, Y.: On the Delayed Expansion of Heat Cured Portland Cement Pastes and Concrete. In: *Cement and Concrete Composites* 18 (1996), S. 181-185
- [160] Odler, I.: Interaction Between Gypsum and the C-S-H-Phase Formed in  $C_3S$  Hydration. In: *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Frankreich IV* (1980), S. 493-495
- [161] Fu, Y.; Gu, P.; Xie, P.; Beaudoin, J. J.: A Kinetic Study of Delayed Ettringite Formation in Hydrated Portland Cement Paste. In: *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 1, S. 63-70
- [162] Fu, Y.; Xie, P.; Gu, P.; Beaudoin, J. J.: Effect of Temperature on Sulphate Adsorption / Desorption by Tricalcium Silicate Hydrates. In: *Cement and Concrete Research* 24 (1994) 8, S. 1428-1432
- [163] Scrivener, K. L.: The Effect of Heat Treatment on Inner Product C-S-H. In: *Cement and Concrete Research* 22 (1992), S. 1224-1226
- [164] Yang, R.; Lawrence, C. D.; Sharp, J. H.: Delayed Ettringite Formation in 4-Year Old Cement Pastes. In: *Cement and Concrete Research* 26 (1996) 11, S. 1649-1659
- [165] Stark, J.; Ludwig, H.-M.: Frost-Tausalz-Widerstand von Beton - ein rein physikalisches Problem? In: *Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar* 40 (1994) 5/6/7, S. 95-104



- [166] Stark, J.; Ludwig, H.-M.: Zum Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von PZ-Betonen. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar 41 (1995) 6/7, S. 17-35
- [167] Stark, J.; Ludwig, H.-M.: The Influence of the Type of Cement on the Freeze-Thaw / Freeze-Deicing Salt Resistance of Concrete. Frost-Resistance- a Purely Physical Problem? In: CONSEC Sapporo, Japan (1995)
- [168] Stark, J.; Ludwig, H.-M.: Freeze-Thaw and Freeze-Deicing Salt Resistance of Concrete Containing Cement Rich in Granulated Blast Furnace Slag. In: ACI Materials Journal (1997) 1, S. 47-55
- [169] Stark, J.; Ludwig, H.-M.: Influence of  $C_3A$  Content on Frost and Scaling Resistance. In: Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Schweden IV (1997), S. 4iv034 / 8 S.
- [170] Ludwig, H.-M.: Zur Rolle der Phasenumwandlungen bei der Frost- und Frost-Tausalz-Belastung von Beton. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar (1996)
- [171] Verein Deutsche Salzindustrie: Winterdienst- Verkehrssicherheit und Umweltschutz. S. 1-58
- [172] Deutscher Straßen-Dienst GmbH: DSD-Merkblattmappe. (1993)
- [173] Kuzel, H.-J.: Röntgenuntersuchungen im System  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O$ . In: Neues Jahrbuch für Mineralogie 7 (1966), S. 193-200
- [174] Höglund, L.O.: Some Notes on Ettringite Formation in Cementitious Materials; Influence of Hydration and Thermodynamic Constraints for Durability. In: Cement and Concrete Research 22 (1992) 2/3, S. 217-228
- [175] Damidot, D.; Glasser, F.: Thermodynamic Investigation of the  $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-CaCl_2-H_2O$ -System at 25 °C and the Influence of  $Na_2O$ . In: Proceedings of the 10th International Conference on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Schweden IV (1997), S. 4iv066 / 8 S.
- [176] Strohbach, G.; Kuzel, H.-J.: Carbonatisierungsreaktion als Ursache von Schäden an wärmebehandelten Betonfertigteilen. In: Zement-Kalk-Gips 41 (1988) 7, S. 358-360
- [177] Kuzel, H.-J.; Strohbach, G.: Reaktionen bei der Einwirkung von  $CO_2$  auf wärmebehandelte Zementsteine. In: Zement-Kalk-Gips 42 (1989) 8, S. 413-418
- [178] Kuzel, H.-J.; Pöllmann, H.: Hydration of  $C_3A$  in Presence of  $Ca(OH)_2$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  and  $CaCO_3$ . In: Cement and Concrete Research 21 (1991) 5, S. 885-895
- [179] Kuzel, H.-J.; Meyer, H.: Mechanisms of Ettringite and Monosulfate Formation in Cement and Concrete in the Presence of  $CO_3^{2-}$ . In: Proceedings of the 15th International Conference on Cement Microscopy, Dallas, Texas (1993), S. 191-203
- [180] Kuzel, H.-J.: Initial Hydration Reactions and Mechanisms of Delayed Ettringite Formations in Portland Cements. In: Cement and Concrete Composites 18 (1996), S. 195-203
- [181] Kuzel, H.-J.: Formation of AFm and AFt Phases in Hydrating Portland Cements. In: Proceedings of the 16th International Conference on Cement Microscopy, Duncanville, Texas (1994), S. 125-136
- [182] Kuzel, H.-J.: Ettringitbildung in Zementstein durch Reaktionen mit  $CO_2$ . In: Beton-Instandsetzung (1994) 1, S. 41-48
- [183] Xiantuo, C.; Ruizhen, Z.; Xiaorong, C.: Kinetic Study of Ettringite Carbonation Reaction. In: Cement and Concrete Research 24 (1994) 7, S. 1383-1389
- [184] Nishikawa, T.; Suzuki, K.; Ito, S.; Sato, K.; Takebe, T.: Decomposition of Synthesized Ettringite by Carbonation. In: Cement and Concrete Research 22 (1992), S. 6-14

- [185] Hime, W. G.: Clinker Sulfate: A Cause of Distress and a Need for Specification. In: *Concr. Environm. Enhancem. Prot.*, Ed. by R. K. Dhir und T. D. Dyer, London (1996), S. 387-395
- [186] Collepardi, M.: A Holistic Approach to Concrete Damage Induced by Delayed Ettringite Formation. In: *Proceedings of the Mario Collepardi Symposium on Advances in Concrete Science and Technology*, Rom, Editor P.K. Mehta, CANMET-ACI (1997), S. 373-396
- [187] Collepardi, M.: Concrete Sulfate Attack in a Sulfate-Free Environment. In: *Proceedings of the Second CANMET-ACI International Conference on High-Performance Concrete - Performance and Quality of Concrete Structures*, Gramado, RS, Brasilien, Editor V.M. Malhotra (1999) SP 186-1, S. 1-19
- [188] Michaud, V.; Suderman, R. W.: The Solubility of Sulfates in High SO<sub>3</sub> Clincers. In: *ACI-International SP-177 – Ettringite- The Sometimes Host of Destruction* (1999) SP 177-2, S. 15-25
- [189] Herfort, D. et al.: Mineralogy of Sulphate Rich Klinker. In: *World Cement* 28 (1997) 5, S. 77-85
- [190] Herfort, D.; Rasmussen, S.; Jones, E.; Osboeck, B.: Mineralogy and Performance of Cement Based on High Sulfate Clinker. In: *Cement, Concrete and Aggregates, CCAGDP* 21 (1999) 1, S. 64-72
- [191] Stark, J.; Bollmann, K.: Späte Ettringitbildung im Beton. In: *Zement-Kalk-Gips* (eingereichte Veröffentlichung 1999)
- [192] Stark, J.; Wicht, B.: Anorganische Bindemittel - Zement - Kalk - Spezielle Bindemittel -. In: *Schriften der Bauhaus-Universität Weimar* (1998) 109
- [193] Shayan, A.; Quick, G. W.: Alkali-Aggregate Reaktion in Concrete Railway Sleepers From Finland. In: *Proceedings of the 16th International Conference on Cement Microscopy*, Duncanville, Texas (1994), S. 69-79
- [194] Ouyang, C.; Lane, J.: Freeze-Thaw Durability of Concretes with Infilling of Ettringite in Voids. In: *ACI Spring Convention*, Seattle, USA (1997), S. 1-44
- [195] Shayan, A.; Ivanusec, I.: An Experimental Clarifikation of the Association of Delayed Ettringite Formation with Alkali- Aggregate Reaction. In: *Cement and Concrete Composites* 18 (1996), S. 161-170
- [196] Shayan, A.; Quick, G. W.: Sequence of Formation of Deleterious AAR Products and Secondary Ettringite in the same Mortar and Concrete Specimens. In: *Proceedings of the 14th Conference on Cement Microscopy*, Duncanville, Texas (1992), S. 11-21
- [197] Shayan, A.; Quick, G. W.: Relative Importance of Deleterious Reactions in Concrete: Formation of AAR Products and Secondary Ettringite. In: *Advances in Cement Research* 4 (1991/92) 16, S. 149-157
- [198] Christensen, P.; Chatterji, S.; Thaulow, N.; Jensen, A. D.; Gudmundson, H.: Filling up of Pores and Fractures in Weathered Concrete Structures. In: *Proceedings 3rd International Conference on Cement Microscopy*, Duncanville, Texas (1981), S. 288-306
- [199] Oberholster, R. E.; Maree, H.; Brand, J. H. B.: Cracked Prestressed Concrete Railway Sleepers: Alkali-Silica-Reaktion or Delayed Ettringite Formation. In: *Proceedings of the 9th Conference on Alkali-Silica-Reaction in Concrete*, London (1992), S. 739
- [200] Scrivener, K. L.: Delayed Ettringite Formation and Concrete Railroad Ties. In: *Proceedings of the 18th International Conference on Cement Microscopy* Duncanville, Texas (1996), S. 375-377

- [201] Shayan, A.; Quick, G. W.: Microstructural Aspects of Cracked and Uncracked Concrete Railway Sleepers. In: Proceedings of the 15th International Conference on Cement Microscopy (1993), S. 373-390
- [202] Jones, T. N.; Poole, A. B.: Alkali-Silica Reaction in Several UK Concretes: The Effect of Temperature and Humidity on Expansion. In: Proceedings of the 7th International Alkali Conference, Noyes (1986), S. 446-450
- [203] Michaud, V.; Nonat, A.; Sorrentino, D.: Experimental Simulation of the Stability of Ettringite in Alkali Silica Solutions, Produced by Alkali-Silica Reactions, in Concrete. In: Proceedings of 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Schweden IV (1997), S. 4iv065 / 9 S.
- [204] Pettifer, K.; Nixon, P. J.: Alkali Metal Sulphate- a Factor Common to Both Alkali Aggregate Reaction and Sulphate Attack on Concrete. In: Cement and Concrete Research 10 (1980) 2, S. 173-181
- [205] Shao, Y.: Deterioration of Heat Cured Mortars Due to the Combined Effects of Delayed Ettringite Formation and Freezing-Thawing. In: The Chemistry & Micro Structure of Cement and Concrete. Symposium of Institute of Materials, Sheffield (1996)
- [206] Shayan, A.; Quick, G. W.; Adams, M. A.: Microscopic Features of Cracked and Uncracked Concrete Railway Sleepers. Discussion by M. A. Adams . In: ACI Materials Journal 90 (1993) 3, S. 284-287
- [207] Gillott, J. E.; Rogers, C. A.: Alkali-Aggregate Reaction and Internal Release of Alkalis. In: Magazine of Concrete Research 46 (1994) 167, S. 99-112
- [208] Lagerblad, B.: Deterioration of Concrete by Delayed Ettringite Formation. In: Nordic Concrete Research (1996)
- [209] Kelham, S.: The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated with Delayed Ettringite Formation. In: Cement and Concrete Composites 18 (1996), S. 171-179
- [210] Hempel, G.; Böhmer, A.; Otte, M.: Untersuchung des Einflusses stofflich-technischer Parameter auf die Dauerhaftigkeit wärmebehandelter Betone. In: Betonwerk+Fertigteil-Technik (1992) 5, S. 75-79
- [211] Fu, Y.; Beaudoin, J. J.: Microcracking as a Precursor to Delayed Ettringite Formation in Cement Systems. In: Cement and Concrete Research 26 (1996) 10, S. 1493-1498
- [212] Odler, I.; Chen, Y.: Effect of Cement Composition on the Expansion of Heat-Cured Cement Pastes. In: Cement and Concrete Research 25 (1995) 4, S. 853-862
- [213] Bielak, E.; Hempel, G.; Rudert, V.; Weh, S.: Differenzierende Betrachtung von betonschädigenden Treibreaktionen unter besonderer Berücksichtigung der Alkali-Zuschlag-Reaktion. In: Betonwerk+Fertigteil-Technik (1993) 8, S. 103-106
- [214] Kelham, S.: Effects of Cement Composition and Hydration Temperature on Volume Stability of Mortar. In: Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Schweden IV (1997), S. 4iv060 / 8 S.
- [215] Fischer, P.; Stark, J.: Untersuchungen zum Einfluß von Alkaligehalt und Sulfatgehalt auf die Betonqualität. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar 37 (1991) 1, S. 25-28
- [216] Hime, W. G.; Marusin, S. L.: Letter to the Editor. In: Cement and Concrete Research 26 (1996) 10, S. 1605
- [217] Shayan, A.; Quick, G. W.; Lancucki, C. J.: Reaktion of Silica Fume and Alkali in Steam-Cured Concrete. In: Proceedings of the 16th International Conference on Cement Microscopy, Duncanville, Texas (1994), S. 399-410

- [218] Cao, Y.; Detwiler, R. J.: Backscattered Electron Imaging of Cement Pastes Cured at Elevated Temperatures. In: *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 3, S. 627-638
- [219] Lagerblad, B.; Utkin, P.: Silica Granulates in Concrete - Dispersion and Durability Aspects. In: CBI- report (1993) 3
- [220] Shayan, A.; Diggins, R.; Ivanusec, I.: Effectiveness of Fly Ash in Preventing Deleterious Expansion Due to Alkali-Aggregate Reaction in Normal and Steam-Cured Concrete. In: *Cement and Concrete Research* 26 (1996) 1, S. 153-164
- [221] Wieker, W.; Herr, R.; Priem, G.; Jurga, U.: Untersuchungen zur Alkalibildung in Puzzolanportlandzementen. In: *Baustoffindustrie* (1985) 3, S. 82-83
- [222] Diamond, S.: Effects of Two Danish Flyashes on Alkali Contents of Pore Solution of Cement-Flyash Pastes. In: *Cement and Concrete Research* 11 (1981) 3, S. 383-394
- [223] Larbi, J. A.; Fraay, A. L. A.; Bijen, J. M. J. M.: The Chemistry of the Pore Fluid of Silica Fume-Blendet Cement Systems. In: *Cement and Concrete Research* 20 (1990) 4, S. 506-516
- [224] Hime, W. G.: Delayed Ettringite Formation - A Concern for Precast Concrete? In: *PCI-Journal* 41 (1996) 4, S. 26-30
- [225] Brameshuber, W.; Kindt, P.: Anwendung im Brückenbau. In: *Erfahrungen mit Hochleistungsbeton, Leipziger Massivbau-Seminar* 7 (1998), S. 29-36
- [226] Hobbs, D. W.: Expansion and Cracking in Concrete Associated with Delayed Ettringite Formation. In: *ACI-International SP-177 – Ettringite- The Sometimes Host of Destruction* (1999) SP 177-11, S. 159-181
- [227] Matkovic, B.; Paljevic, M.; Mikoc, M.; Carin, V.; Halle, R.: The Effect of Combined Addition of Silica Fume, Calcium Sulphoaluminate, and Gypsum on the Hydration and Strength Development of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . In: *Advances in Cement Research* 4 (1991/92) 1, S. 9-15
- [228] Wolter, S.: *Ettringite: Cancer of Concrete*. Burgess Publishing Division, USA (1997), 72 S.
- [229] Yan, P.; Odler, I.: An Ettringite Cement Based on a C-A-S Glass and Gypsum. In: *Advances in Cement Research* 7 (1995) 27, S. 125-128
- [230] Odler, I.; Yan, P.: Investigations on Ettringite Cements. In: *Advances in Cement Research* 6 (1994) 24, S. 165-171
- [231] Johansen, V.; Thaulow, N.; Idorn, G.M.: Dehnungsreaktionen in Mörtel und Beton. In: *Zement-Kalk-Gips* 47 (1984) 3, S. 150-155
- [232] Ecker, M.; Pöhlmann, H.: Die ferritischen Bestandteile des Portlandzementes. Kristallographie, Hydratation und Carbonatisierung. In: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy* 3 (1991) 1, S. 67
- [233] Cohen, M. D.: Theories of Expansion in Sulfoaluminate-Type Expansive Cements: Schools of Thought. In: *Cement and Concrete Research* 13 (1983) 6, S. 809-818
- [234] Dron, R.: A Discussion of the Papers " Mechanism of Sulphate Expansion" by Xie Ping and L. J. Beaudoin. In: *Cement and Concrete Research* 23 (1993) 3, S. 745-746
- [235] Xie Ping; Beaudoin, J. J.: A Reply to the Discussion by Roger Dron of the Papers „Mechanism of Sulphate Expansion: I. Thermodynamic Principle of Crystallization Pressure and II. Validation of Thermodynamic Theory“. In: *Cement and Concrete Research* 23 (1993) 3, S. 747-748
- [236] Xie Ping; Beaudoin, J. J.: Mechanism of Sulphate Expansion: I. Thermodynamic Principle of Crystallization Pressure. In: *Cement and Concrete Research* 22 (1992) 4, S. 631-640

- [237] Xie Ping; Beaudoin, J. J.: Mechanism of Sulphate Expansion. II. Validation of Thermodynamic Theory. In: Cement and Concrete Research 22 (1992) 5, S. 845-854
- [238] Henkel, F.; Rost, F.: Über den Kristallisationsdruck betonzerstörender Sulfate. In: Betonstein-Zeitung (1953) 9, S. 356-358
- [239] Wurm, P.; Daschner, F.: Versuche über Teilflächenbelastung von Normalbeton. In: Deutscher Ausschuß für Stahlbeton (1977) 286
- [240] Stark, J.; Chartschenko, I.: Entwicklung der Quellzemente für die Baupraxis. In: Internationales Symposium "75 Jahre Quellzement" an der HAB Weimar (1995), S. 5-30
- [241] Chatterji, S.; Thaulow, N.: Unambiguous Demonstration of Destructive Crystal Growth Pressure. In: Cement and Concrete Research 27 (1997) 6, S. 811-816
- [242] Correns, C.W.; Steinborn, W.: Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. (1939)
- [243] Ish-Shalom, M.; Bentur, A.: Properties of Type K Expansive Cement of Pure Components: I. Hydration of Unrestrained Paste of Expansive Component - Results. In: Cement and Concrete Research 4 (1974), S. 519-532
- [244] Ish-Shalom, M.; Bentur, A.: Properties of Type K Expansive Cement of Pure Components: III. Hydration of Pure Expansive Component under Varying Restraining Conditions. In: Cement and Concrete Research 5 (1975), S. 139-152
- [245] Negro, A.; Bachiorrini, A.: Expansion Associated with Ettringite Formation at Different Temperatures. In: Cement and Concrete Research 12 (1982) 6, S. 677-684
- [246] Wittmann, F. H.: Hydrolysis of Hardened Cement Paste. In: 3rd International Bolomey Workshop: Pore Solution in hardened Cement Paste, Essen (1998)
- [247] Johansen, V.; Thaulow, N.; Jakobson, U.H.; Palbol, L.: Heat Cured Induced Expansion. In: RH&H Bulletin 47 (1993) September
- [248] Scrivener, K. L.; Taylor, H. F. W.: Delayed Ettringite Formation : A Microstructural and Microanalytical Study. In: Advances in Cement Research 5 (1993) 20, S. 139-146
- [249] Fu, Y.; Beaudoin, J. J.: A Through-solution mechanism for Delayed Ettringite Formation in Pre-existing Cracks in Portland Cement Mortar. In: Journal of Materials Science Letters 14 (1995) 3, S. 217-219
- [250] Mehta, P. K.: Morphology of Calcium Sulfoaluminate Hydrates. In: Journal of the American Ceramic Society (1969) 9, S. 521-522
- [251] Detwiler, R. J.; Powers-Couche, L. J.: Effect of Sulfates in Concrete on its Resistance to Freezing and Thawing. In: PCA Research and Developement Information (1997) 2128b
- [252] Marusin, S. L.: SEM Studies of DEF in Hardened Concrete. In: Proceedings of the 15th International Conference on Cement Microscopy, Duncanville, Texas (1993), S. 289-299
- [253] Lawrence, C. D.: Mortar Expansion Due to Delayed Ettringite Formation. Effects of Curing Period and Temperature. In: Cement and Concrete Research 25 (1995) 4, S. 903-914
- [254] Fu, Y.; Xie, P.; Gu, P.; Beaudoin, J. J.: Significance of Pre-Existing Cracks on Nucleation of Secondary Ettringite in Steam Cured Cement Paste. In: Cement and Concrete Research 24 (1994) 6, S. 1015-1024
- [255] Alexanderson, J.: Physikalische Wirkungen bei der Wärmebehandlung von Beton. In: Betonwerk und Fertigertechnik 38 (1972) 12, S. 885-887
- [256] Altner, W.; Reichel W.: Betonschnellerhärtung - Grundlagen und Verfahren. Beton-Verlag, Düsseldorf (1981)

- [257] Forschungsinstitut der Zementindustrie: Chemische Reaktionen im Beton. In: Tätigkeitsbericht (1981-1984), S. 45-48
- [258] Mehta, P. K.; Monteiro P. J. M.: Concrete: Structure, Properties and Materials. Prentice Hall, New Jersey (1993), 2. Auflage
- [259] Odler, I.: Über die Rißbildung bei der Warmbehandlung des Betons. In: Beton (1985) 6, S. 235-237
- [260] Winkler, St.: Der Einfluß des Feuchtehaushaltes auf die Dauerhaftigkeit des Betons am Beispiel der Schmelzimprägnierung mit Rohmontanwachs-Paraffin-Granulat. Dissertation TU Dresden (1987)
- [261] Alexanderson, J.: Strength losses in heat cured Concrete. Dissertation Schwedisches Cement and Concrete Research Institute at the Royal Institute of Technology, Stockholm (1972)
- [262] Zimbelmann, R.: A Contribution to the Problem of Cement-Aggregate Bond. In: Cement and Concrete Research 15 (1985) 5, S. 801-808
- [263] Stark, J.; Seyfarth, K.: Schädigende Ettringitbildung im erhärteten Beton. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar -Universität- 41 (1995) 6/7, S. 37-63
- [264] Seyfarth, K.; Stark, J.: Ettringitbildung im erhärteten Beton - Schadensbilder, mögliche Schadensmechanismen. In: Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar, Beiträge zur Baustoffforschung 44 (1998) 1/2, S. 24-32
- [265] Seyfarth, K.; Stark, J.: Dauerhaftigkeit wärmebehandelter Betone. In: Beiträge zum 37. Forschungskolloquium des DAfStb an der Bauhaus-Universität Weimar (1999), S. 157-168
- [266] VEB Zementkombinat Dessau: Portlandzement PZ 9/35. In: Werkstandard WSQ 2151-106/01, Gruppe 151, 18 (1987)
- [267] Hoffmann, D.; Schober, E.; Herr, R.; Lohse, H.: Zur Bestimmung der Alkalität von erhärteten Zementpasten. Vergleichende Untersuchungen zwischen der Auspreßmethode und dem Auslaugungsverfahren. In: Silikattechnik 40 (1989) 2, S. 57-59
- [268] Stassinopoulos, N.: Untersuchung über die Zusammensetzung der flüssigen Phase und die Migrations-Prozesse in Zementpasten und Mörteln. Dissertation TU Clausthal (1982)
- [269] Andersson, K.; Allard, B.; Bengtsson, M.; Magnusson, B.: Chemical Composition of Cement Pore Solutions. In: Cement and Concrete Research 19 (1989) 3, S. 327-332
- [270] Tritthart, J.: Auspressen der Porenlösung aus kleinen Betonproben. In: Zement & Beton (1991) 2, S. 42-43
- [271] Felddrappe, D.: Zur Bestimmung und Bewertung der wirksamen Alkalien in zumahlstoffhaltigen Portlandzementen und Zumahlstoffzementen. Dissertation HAB Weimar (1989)
- [272] Prüfung von Zementen: Chemische Prüfungen. TGL 28104 Blatt 01-21 (1973-1989)
- [273] Constantiner, D.; Diamond, S.: Pore Solution Analysis: Are There Pressure Effects? In: Proceedings of the Materials Society's Symposium on Mechanismus of Chemical Degradation of Cement-based Systems (1995), S. 22-29
- [274] Nilsson, L.-O.; Peterson, O.: Alkali-Silica Reaktionen in Scania, Sweden. In: Report TVBM-3014, Division of Building Materials, Lund Institute of Technology (1983), S. 1-106
- [275] Herr, R.; Wieker, W.; Winkler, A.: Chemische Untersuchungen der Porenlösung im Beton - Schlußfolgerungen für die Praxis. In: Bauforschung - Baupraxis (1988) 216, S. 45-51

- [276] Glasser, F. P.; Luke, K.; Angus, H. J.: Modification Cement Pore Fluid Compositions by Pozzolanic Additives. In: Cement and Concrete Research 18 (1988), S. 165-178
- [277] Odler, J.; Stassinopoulus, E. N.: Über die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit hydratisierter Zementpasten. In: Tonindustrie-Zeitung Fachberichte 106 (1982) 6, S. 394-401
- [278] Farny, J. A.; Kosmatka, St. H.: Diagnosis and Control of Alkali-Aggregate Reaktionen in Concrete. In: pca - Concrete Information (1997), S. 1-24
- [279] Diamond, S.: A Review of Alkali-Silica Reaction and Expansion Mechanisms. 1. Alkalis in Cement and in Concrete Pore Solutions. In: Cement and Concrete Research 5 (1975) 4, S. 329-346.
- [280] Herr, R.; Wieker, W.; Hübert, C.: Portland Composite Cements with Regulated Alkali-Buffer Behaviour. In: Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Dehli, Indien 6 (1992), S. 223-232
- [281] Rauscher, K.; Voigt, J.; Wilke, I.; Wilke K.-Th.: Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1965), 3. Auflage
- [282] Bailey, J. E.; Hampson, C. J.: The Chemistry of the Aqueous Phase of Portland Cement. In: Cement and Concrete Research 12 (1982) 2, S. 227-236
- [283] Aimin, X.; Sarkar, S. L.: Microstructural Study of Gypsum Activated Fly Ash Hydration in Cement Paste. In: Cement and Concrete Research 21 (1991) 6, S. 1137-1147
- [284] Newton, C. J.; Sykes, J. M.: The Effect of Salt Additions on the Alkalinity of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Solutions. In: Cement and Concrete Research 17 (1987), S. 765-776
- [285] Duchesne, J.; Reardon, E. J.: Measurement and Prediction of Portlandite Solubility in Alkali Solutions. In: Cement and Concrete Research 25 (1995) 5, S. 1043-1053
- [286] Moragues, A.; Macias, A.; Andrade, C.: Equilibria of the Chemical Composition of the Concrete Pore Solution. Part I: Coparative Study of Synthetic and Extracted Solutions. In: Cement and Concrete Research 17 (1987) 6, S. 173-182
- [287] Moragues, A.; Macias, A.; Andrade, C.; Losada, J.: Equilibria of the Chemical Composition of the Concrete Pore Solution. Part II: Calculation of the Equilibria Constants of the Synthetic Solutions. In: Cement and Concrete Research 18 (1988) 3, S. 342-350
- [288] Kobayashi, K.; Uno, Y.: A Reply to the Discussion by John Bensted of the Paper „Influence of Alkali and Carbonation of Concrete - Part II: Influence of Alkali in Cement on Rate of Carbonation of Concrete“. In: Cement and Concrete Research 21 (1991) 4, S. 676-677
- [289] Diamond, S.; Ong, S.: Effects of Added Alkali Hydroxides in Mix Water on Long-Term  $\text{SO}_4^{2-}$  Concentrations in Pore Solution. In: Cement and Concrete Composites 16 (1994), S. 219-226
- [290] Kaltofen, R.; Opitz, R.; Schumann, K.; Ziemann J.: Tabellenbuch Chemie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1980), 8. Auflage
- [291] Byfors, K.: Influence of Silica Fume and Flyash on Chloride Diffusion and pH Values in Cement Paste. In: Cement and Concrete Research 17 (1987), S. 115-130
- [292] Chatterji, S.: An Accelerated Method for Detection of Alkali-Aggregate Reactivities of Aggregates. In: Cement and Concrete Research 8 (1978) 5, S. 647-649
- [293] Peterson, O.: The Chemical Effects on Cement Mortar of Solutions of Calcium Magnesium Acetate and Sodium Chloride. In: Report TVBM-3049, Division of Building Materials, Lund Institute of Technology, (1992), S. 1-55

- [294] Peterson, O.: Chemical Attack of Strong Chloride Solutions on Concrete. In: Report TVBM-3020, Division of Building Materials, Lund Institute of Technology, (1984), S. 1-30
- [295] Smolczyk, H. G.: Chemical Reactions of Strong Chloride-Solutions with Concrete. In: Proceedings of the 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Frankreich III (1968) 31, S. 274-280
- [296] Grabowski, E.; Czarnecki, B.; Gillott, J. E.; Duggan, C. R.; Scott, J. F.: Rapid Test of Concrete Expansivity Due to Internal Sulfate Attack. In: ACI- Materials Journal 89 (1992) 5, S. 469-480
- [297] Idorn, G. M.; Skalny, J.: Discussion to „Rapid Test of Expansivity Due to Internal Sulfate Attack“ by Grabowski, Czarnecki, Gillott, Duggan, Scott. In: ACI- Materials Journal 90 (1993) 4, S. 383-385
- [298] Day, R. L.: The Effect of Secondary Ettringite Formation on the Durability of Concrete: A Literature Analysis, PCA Research und Development Bulletin RD108T, Portland Cement Association (1992)
- [299] Detwiler, R. J.; Dalgleish, B. J.; Williamson, R. B.: Assessing the Durability of Concrete in Freezing and Thawing. In: ACI Materials Journal (1989) 1, S. 29-35
- [300] Bollmann, K.; Stark, J.: Wie stabil ist Ettringit? In: Thesis - Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 44 (1998) 1/2, S. 14-22
- [301] DIN EN 196-1: Prüfverfahren für Zement. (März 1990)
- [302] DIN 52102: Bestimmung von Dichte, Trockenrohdichte, Dichtigkeitsgrad und Gesamtporosität. (August 1988)
- [303] Arbeitsausschuß DIN 1048: Prüfung von Beton - Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. In: Deutscher Ausschuß für Stahlbeton (1991) 422
- [304] DAfStb-Richtlinie - Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie). In: Deutscher Ausschuß für Stahlbeton (1997), S. 1-24
- [305] DIN 52450: Bestimmung des Schwindens und Quellens an kleinen Probekörpern. (August 1985)
- [306] Rostásy, F.: Baustoffe, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart (1983), 230 Seiten
- [307] DIN 52617: Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten von Baustoffen. (Mai 1987)
- [308] Setzer, M.; Hartmann, V.: Verbesserung der Frost-Tausalz-Widerstands-Prüfung. In: BFT 57 (1991) 9, S. 73-82
- [309] Setzer, M.; Hartmann, V.: CDF-Test-Prüfvorschrift. In: BFT 57 (1991) 9, S. 83-86
- [310] Hartmann, V.: Optimierung und Kalibrierung der Frost-Tausalz-Prüfung von Beton CDF-Test. Dissertation Universität-Gesamthochschule-Essen (1992)
- [311] Setzer, M. J.; Fagerlund, G.; Janssen, D. J.: CDF-Test - Prüfverfahren des Frost-Tau-Widerstandes von Beton - Prüfung mit Taumittellösung (CDF) RILEM Recommendation. In: Betonwerk und Fertigertechnik (1997) 4, S. 100-106
- [312] Setzer, M. J.; Auberg, R.: Freeze-Thaw and Deicing Salt Resistance of Concrete testing by the CDF Method - CDF Resistance Limit and Evaluation of Precision. In: Materials and Structures (1995) 28, S. 16-31
- [313] Manns, W.: Bemerkungen zum Abstandsfaktor als Kennwert für den Frostwiderstand von Beton. In: Betontechnische Berichte, Forschungsinstitut der Zementindustrie



- [314] Bonzel, J.; Siebel, E.: Bestimmung von Luftporenkennwerten am Festbeton, Betontechnische Berichte, Forschungsinstitut der Zementindustrie. In: beton (1981) 12, S. 459-466
- [315] Forschungsgesellschaft für Straßen-, Verkehrswesen, Arbeitsgruppe Betonstraßen: Merkblatt für die Herstellung und Verarbeitung von Luftporenbeton. (1991), 24 Seiten
- [316] DIN 1045: Beton und Stahlbeton - Bemessung und Ausführung. (Juli 1988)
- [317] Möser, B.: Anwendung der ESEM-Technologie in der Baustoffforschung. In: Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 44 (1998) 1/2, S. 60-73
- [318] TGL 33433 Blatt 13: Prüfung des erhärteten Betons - Bestimmung des pH-Wertes. (1980)
- [319] Kleber, W.: Einführung in die Kristallographie. Verlag Technik Berlin (1998), 18., stark bearbeitete Auflage, S. 372
- [320] Krischner, H.; Koppelhuber-Bitschnau, B.: Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode, Vieweg und Sohn Verlagsgesellschaft mbH Braunschweig, Wiesbaden (1994), 5., neu bearbeitete Auflage, S. 97
- [321] Allmann, R.: Röntgen-Pulverdiffraktometrie. In: Claustaler Tektonische Hefte (1994) 29, S. 30
- [322] DIN 1164: Zement - Teil 1: Zusammensetzung und Anforderungen. (Oktober 1994)
- [323] Stark, J.; Huckauf, H.; Seidel, G.: Bindebaustoff-Taschenbuch, Band 3 - Brennprozesse und Brennanlagen. VEB Verlag für das Bauwesen Berlin (1988), 2. Auflage, 429 Seiten
- [324] Wesche, K.-H.: Baustoffe für tragende Bauteile. Band 1 - Eigenschaften, Meßtechnik, Statistik. Bauverlag GmbH, Wiesbaden (1977), 2., neubearbeitete Auflage, 135 Seiten
- [325] Nannen, D.; Gertis, K.: Thermische Spannungen in Wärmedämmverbundsystemen. In: Bauphysik (1984) 4, S. 130
- [326] Utsch, R.: Schutzschicht. Zur Beschichtung von Parkdecks. In: Die Bauverwaltung 7 (1993), S. 297-299
- [327] Rimal, J.; Holub, I.: Temperature Volume Changes of the Nusle Bridge in Prague. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar 38 (1992) 3/4/5, S. 111-115
- [328] Rostàsy, F.: Theoretische und experimentelle Beiträge zur Erforschung des Schwindens und der Schwindspannungen des Betons. Dissertation A, TH Stuttgart (1958)
- [329] Altmann, K.: Das Verhalten des Betons bei Einwirkung von Feuchtigkeit. Dissertation A, TU Berlin (1968)
- [330] L'Hermite, R.; Chefdeville, I.; Grien, I.-I.: Nonvelle Contribution a l'Etude du Retrait des Ciments (Neuer Beitrag zum Studium des Zementschwindens). In: Annales de L'institut technique du batiment et des travaux publics (1949)
- [331] Rostasy, F.: Baustoffe. Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart (1982)
- [332] Wittmann, F. H.: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons. In: Schriftenreihe Deutscher Ausschuß für Stahlbeton (1977) 290
- [333] Burrows, R.W.: The Visible and Invisible Cracking of Concrete. Literaturauswertender Bericht (1997) Juni
- [334] ZTV Beton-STB 93/ Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Fahrbahndecken aus Beton. Kommentar: Engelmann, K.-H.; Grüning, R.; Schuster, F.-O., Kirschbaum Verlag Bonn (1993)

- [335] Allgemeines Rundschreiben Straßenbau 19-1995: Zemente für den Bau von Fahrbahndecken aus Beton. In: DBV-Rundschreiben Nr. 165 (1995) Sept., S. 7-8
- [336] Allgemeines Rundschreiben Straßenbau 18-1998: Zemente für den Bau von Fahrbahndecken aus Beton (Straßenbauzemente). In: DBV-Rundschreiben Nr. 179 (1998) Dez. und beton (1999) 5, S. 285
- [337] DIN 4226: Zuschlag für Beton. (April 1983)
- [338] Springenschmid, R.; Fleischer, W.: Influence of the Cement on Hygral Deformations and Stresses of Mortar and Concrete. In: 3rd International Workshop of Concrete Elements under Thermal and Hygral Gradients, Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar (1992), S. 1-14
- [339] Springenschmid, R.; Fleischer, W.: Über das Schwinden von Beton, Schwindmessungen und Schwindrisse. In: Beton- und Stahlbetonbau 88 (1993) 11, S. 297-301
- [340] Springenschmid, R.; Fleischer, W.: Über das Schwinden von Beton, Schwindmessungen und Schwindrisse, Fortsetzung aus Heft 11/93. In: Beton- und Stahlbetonbau 88 (1993) 12, S. 329-332
- [341] Springenschmid, R.; Fleischer, W.: Untersuchung der Ursachen von Oberflächenrissen (Netzrissen) in Betondecken. In: Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik (1993) 651
- [342] Fleischer, W.: Einfluß des Zements auf Schwinden und Quellen von Beton. In: Berichte aus dem Baustoffinstitut, Dissertation Technische Universität München (1992) 1
- [343] Möser, B.: Persönliche Mitteilung über Ergebnisse an der Bauhaus-Universität Weimar (1999)
- [344] Wischers, G.; Sprung, S.: Verbesserung des Sulfatwiderstandes von Beton durch Zusatz von Steinkohlenflugasche. Sachstandsbericht Mai 1989. In: Beton (1990) 1, S. 17-21
- [345] Siva Filho, L. C. P.; Agopyan, V.: Effect of Silica Fume on Concrete Against Sulfate Attack. In: Concrete Under Severe Conditions: Environment and Loading, Bd. 2/120, E&FN Spon (1995), S. 1228-1236

### Eigene Veröffentlichungen zum Thema

1. Bollmann, K.; Stark, J.: Ein Beitrag zur Dehnung von Beton unter Einwirkung von Feuchte und erhöhten Temperaturen. In: Tagungsband 1, 11. ibausil, Weimar (1991), S. 103 – 114
2. Stark, J.; Bollmann, K.; Seyfarth, K.: Investigation into Delayed Ettringite Formation in Concrete. In: Tagungsband V, 9th ICCI, New Dehli / Indien (1992), S. 348 - 354
3. Stark, J.; Bollmann, K.: Untersuchungen zur Bildung von Oberflächenrissen in Betonfahrbahndecken. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 41 (1995) 6/7, S. 65-74
4. Bollmann, K.; Stark, J.: Ettringitbildung im erhärteten Beton und Frost-Tausalz-Widerstand. In: Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar, 42 (1996) 4/5, S. 09-16
5. Stark, J.; Bollmann, K.: Ettringite Formation - A Durability Problem of Concrete Pavements. In: Tagungsband 4, 10th ICCI, Göteborg / Schweden (1997), 4iv062, 8 Seiten
6. Stark, J.; Bollmann, K.; Seyfarth, K.: Ettringit - Schadensverursacher, Schadensverstärker oder unbeteiligter Dritter? In: Tagungsband 1, 13. ibausil, Weimar (1997), S. 1-0379 - 1-0406
7. Bollmann, K.; Stark, J.: Untersuchungen zur späten Ettringitbildung im erhärteten Beton. In: Tagungsband 1, 13. ibausil, Weimar (1997), S. 1-0039 - 1-0052
8. Stark, J.; Bollmann, K.: Ettringite - A Never Ending Story. 3rd Internat. Bolemey Workshop "Pore Solution in Hardened Cement Paste", Essen (1998)
9. Stark, J.; Bollmann, K.; Seyfarth, K.: Ettringit - Schadensverursacher, Schadensverstärker oder unbeteiligter Dritter? In: ZKG INTERNATIONAL, 51 (1998) 5, S. 280 - 292
10. Stark, J.; Bollmann, K.; Seyfarth, K.: Jawljaetsja li Ettringit pritschinoj rasruschenija betona (Ist Ettringit eine Ursache der Betonzerstörung?), Zement (1998) 2, S. 13-22
11. Bollmann, K.; Stark, J.: Wie stabil ist Ettringit? In: Thesis - Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar, 44 (1998) 1/2, S. 14 - 22
12. Stark, J.; Bollmann, K.: Laboratory and Field Examinations of Ettringite Formation in Pavement Concrete. In: ACI international, Ettringite – The Sometimes Host of Destruction, SP-177-12 (1999), S. 183 - 198
13. Stark, J.; Bollmann, K.: Frost/De-Icing Salt Resistance of Pavement Concrete and Late Ettringite Formation. Third RILEM Meeting TC-IDC / Internal Damage of Concrete due to Frost Action, Essen (1999)
14. Stark, J.; Bollmann, K.: Frost/De-Icing Salt Resistance of Pavement Concrete and Late Ettringite Formation. Workshop on Frost Damage in Concrete, Minneapolis / USA (1999)

15. Bollmann, K.; Stark, J.: Ettringitbildung im erhärteten Beton - ein pH-Wert-Problem? In: Beiträge zum 37. Forschungskolloquium des DAfStb an der Bauhaus-Universität Weimar (1999), S. 135-143
16. Stark, J.; Bollmann, K.: Delayed Ettringite Formation in Concrete. XVIII. Symposium on Nordic Concrete Research, Reykjavik / Island (1999)
17. Stark, J.; Bollmann, K.: Ettringitbildung im erhärteten Beton – ein oder kein Problem? In: Beton- und Stahlbetonbau, 95 (2000) 2, S 104-110
18. Stark, J.; Bollmann, K.: Späte Ettringitbildung im Beton, Teil 1. In: ZKG INTERNATIONAL, 4 (2000), S. 232-240
19. Stark, J.; Bollmann, K.: Späte Ettringitbildung im Beton, Teil 2. In: ZKG INTERNATIONAL, 5 (2000), S. 298-308

## Lebenslauf

### Persönliche Angaben:

Name: Katrin Bollmann  
 Geburtsname: Felgenträger  
 Geburtsdatum: 16. August 1963  
 Geburtsort: Magdeburg  
 Familienstand: verheiratet, 1 Tochter

### Schulbildung:

1970 - 1977 Lerchenberg-Oberschule Altenburg  
 1977 - 1978 24. Oberschule Gera-Lusan  
 1978 - 1982 Erweiterte Oberschule II Gera - Abitur

### Studium:

1983 - 1988 Hochschulstudium Baustoffverfahrenstechnik an der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar  
 Diplom in der Fachrichtung „Vorfertigung im Bauwesen“  
 1987 – 1991 Forschungsstudium an der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, Wissenschaftsbereich Baustoffkunde

### Berufstätigkeiten:

1982 - 1983 Vorpraktikum zum Studium im Bereich Vorfertigung des VEB Wohnungsbaukombinat Gera, Lehrgang mit Abschluß als Teilfacharbeiter Betonwerker  
 1991 - 1999 Wissenschaftliche Mitarbeiterin für Forschung und Lehre an der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar - jetzt Bauhaus-Universität Weimar / F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde;  
 Leitung verschiedener Forschungsthemen zum Thema Betondauerhaftigkeit, Bauschadensanalysen und Baustoffprüfungen im Rahmen von Gutachten, Durchführung von Lehrveranstaltungen, Betreuung von Studien- und Diplomarbeiten, Veröffentlichungen und Vorträge zu verschiedenen Themen der Baustoffforschung und -anwendung  
 seit 1999 Wissenschaftliche Angestellte der Materialforschungs- und Prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar