Empa Überlandstrasse 129 CH-8600 Dübendorf T +41 44 823 55 11 F +41 44 823 40 35 www.empa.ch/abt135



Abteilung Beton / Bauchemie

Schlussbericht

cemsuisse-Projekt 200806

Stand des Wissens: Sulfatbeständigkeit von Beton und sulfatbeständige Zemente



B. Lothenbach



Inhaltsverzeichnis

BE	GRIFFE		
1.	AUSGA	NGSLAGE	4
2.	EINLE	ITUNG	
3.	SULFA	TANGRIFF	
	3.1 Gr	undsätzliche Mechanismen	
	3.2 Ex	POSITION	
	3.2.1	Grundwasser	
	3.2.2	Abwasser	
	3.2.3	Meereswasser	
	3.3 En	NFLUSSFAKTOREN	
	3.3.1	Lösungszusammensetzung	
	3.3.2	Lösungskonzentration	
	3.3.3	Einfluss der Permeabilität	
	3.3.4	Einfluss des Bindemittels	
•	3.4 BE	TONREZEPTUR	
4.	FALLB	EISPIELE	
4	4.1 SU	LFATHALTIGES GRUNDWASSER	
	4.1.1	Verschiedene Bauwerke	
	4.1.2	Tunnel in der Schweiz	
4	4.2 Ав	WASSER	
5.	PRÜFE	N DES SULFATWIDERSTANDES	
	5.1 Eir	NLEITUNG	
4	5.2 Au	SGEWÄHLTE PRÜFVERFAHREN AN BETON	
	5.2.1	SIA-Verfahren	
	5.2.2	TFB-Verfahren	
	5.2.3	ASTM-Verfahren	
	5.2.4	Vergleich des Prüfverfahren nach TFB und nach SIA 262/1	
6.	ZUSAN	IMENFASSUNG	
7.	LITER	ATUR	

Für das cemsuisse-Projekt 200806: Stand des Wissens: Sulfatbeständigkeit von Beton und sulfatbeständige Zemente Dübendorf, Abteilung Beton / Bauchemie, 09.07.2009

Andrea Jumann

Dr. Andreas Leemann



Begriffe

Tricalciumsilikat	C_3S	(Zementnotation)						
Bicalciumsilikat	C_2S	(Zementnotation)						
Calciumaluminat	C_3A	(Zementnotation)						
Ferrit	C ₄ AF	(Zementnotation)						
Brucit	Mg(OH)	2						
Calciumkarbonat	CaCO ₃	-						
Calcium-Silikat-Hydrat	C-S-H	(Zementnotation)						
Ettringit	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$							
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O							
Hydrogenkarbonat	HCO ₃ ⁻							
Hydroxid	OH-							
Magnesiumsulfat	$MgSO_4$							
Monokarbonat	3CaO·Al	₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O						
Monosulfat	3CaO·Al	$_{2}O_{3}$ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O						
Natriumsulfat	Na_2SO_4							
Portlandit	Ca(OH) ₂							
Schwefelsäure	H_2SO_4							
Thaumasit	$CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O$							
рН	Mass für	die alkalische respektive saure Stärke einer Lösung						
w/z	Wasser-2	Zement-Wert						
w/b	Wasser-Bindemittel-Wert							



1. Ausgangslage

In der Schweiz sind im Entwurf der EN 197-1 Revision die Zemente CEM I HS, CEM III/B, CEM III/C und CEM IV als sulfatbeständig zugelassen. Da in der Schweiz kein HS-Klinker hergestellt wird und die Entwicklung in Richtung CEM II/B-M und CEM III geht, wäre es sinnvoll, wenn weitere Zemente als sulfatbeständig zugelassen würden. Im Speziellen trifft dies auf CEM II/A-D und CEM II/B-M (D, V, S, T) zu. Mit einem STAR soll die Grundlage für eine entsprechende Erweiterung respektive einen Antrag an die Normenkommission 262 "Betonbau zur Erweiterung der SN EN 206-1 geschaffen werden.

2. Einleitung

Sulfatangriff auf Beton tritt in der Schweiz hauptsächlich im Bereich von Tunnelbauten und im Abwasserbereich auf. Da Tunnel von zentraler Bedeutung für das Verkehrsnetz und die Energiegewinnung sind und das Abwassernetz ein wichtiges Glied einer funktionierenden Infrastruktur ist, sind dauerhafte Bauwerke in diesem Bereich von grosser Bedeutung. Sulfatangriff umfasst verschiedene Prozesse, die bei einer Wechselwirkung mit sulfathaltiger Lösung zu einer Schädigung von Zementstein, Mörtel oder Beton führen können [Metha, 1983 / Neville, 2004 / Breitenbücher, 2006].

3. Sulfatangriff

3.1 Grundsätzliche Mechanismen

Die beim Sulfatangriff ablaufenden Prozesse werden durch verschiedene chemische und physikalische Prozesse bestimmt. Aus chemischer (thermodynamischer) Sicht sind zwei Faktoren wichtig:

- Zusammensetzung der angreifenden Sulfatlösung
- Zusammensetzung des Mörtels/Betons

Aus der Sicht der Kinetik kommt noch ein weiterer wichtiger Faktor dazu:

• Porosität und Permeabilität des Mörtels/Betons

Beim Sulfatangriff kann es zu verschiedenen Mineralneubildungen kommen.

Ettringit

Dem Zement wird eine bestimmte Menge Gips (ca. 3 Masse-%) zugegeben, um das Erstarrungsverhalten zu regulieren. Das schnell reagierende Tricalciumaluminat bildet mit Gips Ettringit, das zu diesem Zeitpunkt (primäres Ettringit) ein normaler Bestandteil des Zementes ist. Der Grossteil von Ettringit wird in einer späteren Phase der Hydratation in Monosulfat umgewandelt oder, wenn Calciumkarbonat vorhanden ist, wird zusätzlich Monokarbonat gebildet (Abbildung 1).





Abbildung 1: Thermodynamische Modellierung der Hydratation eines Portlandzementes [Lothenbach, 2008]

Wenn der ausgehärtete Mörtel oder Beton später mit sulfathaltigen Lösungen in Kontakt kommt, kann sich bei der Anwesenheit von Sulfat und Wasser aus Portlandit und Monosulfat/Monokarbonat sekundärer Ettringit bilden:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O + 2Ca(OH)_2 + 2SO_4^{2-} + 20H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 4OH^2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 3CaSO_4$$

Da diese Reaktion mit einer Volumenzunahme verbunden ist, kann es zu einem Expansionsdruck kommen. Die verfügbare Menge an Monosulfat/Monokarbonat ist vom Tricalciumaluminat-Gehalt im Zement [Skalny, 2002] sowie vom Verhältnis von C₃A zu SO₃ abhängig.

Obwohl die Ferrit-Phase sehr langsam reagiert, kann das in ihr enthaltene Aluminium beim Sulfatangriff eine Rolle spielen [Monteiro, 2003], da es bei der Reaktion mit Gips und Wasser zur Ettringitbildung kommen kann [Taylor, 1997 / Lothenbach, 2006]:

$$3C_4AF + 12 CaSO_4 \cdot 2H_2O + 46H_2O \rightarrow 4 (CaO)_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 2 [(A,F)H_3]$$

Gips

Bei hohen Sulfatkonzentrationen im Wasser kann Gips entstehen:

 $Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O + 2Na^+ + 2OH^-$

Es wird kontrovers diskutiert, ob es bei der Gipsbildung zu einer Expansion kommt [Koelmann, 1978 / Koelmann, 1979 / Santhanam et al., 2001 / Marchand et al., 2002]. Versuche mit aluminatfreiem Zement scheinen zu zeigen, dass eine Expansion und ein Festigkeitsverlust auftreten kann [Tian, 2000]. Gips bildet sich zeitlich nach Ettringit und näher an der Oberfläche. Da in diesem Bereich oft schon Calcium weggelöst wurde, kann bei der Gipsbildung dem C-S-H das Calcium entzogen werden, was mit einem Festigkeitsverlust verbunden ist [Gollop, 1995]. Schäden durch Gipsbildung können also durch Expansion, die allerdings deutlich geringer ist als beim Ettringit, und einen Festigkeitsverlust durch den Calciumentzug aus dem C-S-H auftreten. Weil bei der Hydratation von Zementen mit einem hohen Gehalt an Tricalciumsilikat viel Portlandit gebildet wird, scheinen solche Zemente anfälliger auf Gipsbildung zu sein



[Metha, 1983]. Allerdings ist die Sulfatkonzentration in natürlichem Grundwasser in der Regel zu klein, dass es zu einer Gipsbildung kommt [Marchand, 2002]

Thaumasit

Thaumasit ist von seiner Kristallstruktur her Ettringit sehr ähnlich. Ein Silizium-Atom nimmt allerdings den Platz des Aluminium-Atoms ein und Karbonat ersetzt teilweise das Sulfat [Torres, 2004]. Thaumasit kann in Gegenwart von Calcium, Karbonat, Sulfat und Wasser direkt aus C-S-H gebildet werden [Lukas, 1975 / Bensted, 2003]:

 $3CaO \cdot 2SiO_2 \ 3H_2O + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2CaCO_3 + 24 H_2O \rightarrow 2CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O + Ca(OH)_2$

Es ist auch die Möglichkeit, dass es mit der Beteiligung von C-S-H, Calcium, Karbonate und Wasser aus Ettringit entstehen kann ("Woodfordite route"):

 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 2CaCO_3 + 4H_2O \rightarrow 2CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2Al(OH)_3 + 4Ca(OH)_2$

Die fortschreitende Thaumasitbildung geht mit einem zunehmenden Festigkeitsverlust des Zementstein einher. Das Mineral tritt bei tiefen Temperaturen verstärkt auf, ist aber auch bei 20°C noch stabil [z. Bsp. Lipus, 2003]. Aufgrund seiner Kinetik bildet sich Thaumasit erst nach Ettringit und Gips. Zudem bildet sich aus chemischer Sicht Thaumasit erst, wenn alles vorhandene Aluminium bereits in Ettringite eingebunden ist [Juel, 2003 / Schmidt, 2008] oder anders ausgedrückt, wenn das molare Verhältnis von SO₃/Al₂O₃ im Zementstein den Wert von drei überschreitet. Der Schaden äussert sich in einem Festigkeitsverlust.

Destabilisierung des Calcium-Silikat-Hydrats

Meistens wird übersehen, dass beim Sulfatangriff neben der Bildung von Ettringit und Thaumasit der Baustoff auch durch eine Destabilisierung des Calcium-Silikat-Hydrates geschädigt werden kann [Gollop, 1992]. Dieser Prozess tritt sowohl bei einem Angriff durch Natrium- als auch Magnesiumsulfat auf. Bei letzterem verläuft die Destabilisierung allerdings wesentlich schneller. Läuft der Angriff über Natriumsulfat, wird der Porenlösung durch die Bildung von Ettringit Sulfat entzogen. Das hat zur Folge, dass aus Gründen des Erhaltens der Massenbilanz zuerst Portlandit und danach Calcium-Silikat-Hydrat gelöst wird. Dieser Prozess könnte als eine durch den Sulfatangriff beschleunigte Auslaugung bezeichnet werden. Beim Angriff durch Magnesiumsulfat bildet sich an der Oberfläche des zementären Baustoffes zuerst eine Brucit-Schicht. Damit geht ein Bedarf an Hydroxid-Ionen einher, was zur Folge hat, dass der pH in der Porenlösung sinkt. Dadurch wird die Stabilität des Portlandits und des Calcium-Silikat-Hydrats reduziert und eine Substitution des Calciums mit Magnesium wird erleichtert [Gollop, 1992]. Die Bildung des Magesium-Silikat-Hydrats geht mit einem fast vollständigen Festigkeitsverlust einher. Im Gegensatz zum Natriumsulfat ist beim Magnesiumsulfat der Angriff durch die Magnesium- respektive Sulfat-Ionen entkoppelt [Gollop, 1992].

3.2 Exposition

3.2.1 Grundwasser

Ist Beton sulfathaltigem Grundwasser ausgesetzt, kann grundsätzlich zwischen statischen und dynamischen Bedingungen unterschieden werden.

Bei statischen Bedingungen (z. Bsp. bei pyrit-haltigen Böden [Breitenbücher, 2006]) wird das sulfathaltige Wasser in einer ersten Phase durch kapillares Saugen aufgenommen. Ist der Beton mit Lösung gesättigt, dringt das Sulfat über Diffusion in den Beton ein. Das Nachführen von Sulfat aus der Umgebung zur Betonoberfläche findet ebenfalls als Diffusionsprozess statt. Das Auslaugen des Betons ist gering.

Sind die Bedingungen dynamisch, dringt das Sulfat zuerst ebenfalls über kapillares Saugen und danach über Diffusion in den Beton ein. Durch das Fliessen des Grundwassers wird jedoch laufend neues Sulfat zugeführt



und die aus dem Beton gelösten Ionen werden ausgelaugt und weggeführt. Diese Kombination zweier Prozesse, die das Betongefüge angreifen, führt zu einem schnelleren Fortschritt der Schädigung.

Die Betonschädigung durch sulfathaltiges Wasser in Schweizer Tunnelbauwerken wurde eingehend untersucht [Pfiffner, 2001]. Es zeigt sich, dass Auslaugung und Sulfatangriff immer miteinander einhergehen.

Bei der Auslaugung werden die Hydratationsprodukte in der folgenden Reihenfolge aufgelöst; Portlandit, Monokarbonat- und sulfat, Ettringit und C-S-H als Hauptprodukt der Hydratation. Wobei aus dem C-S-H das Calcium vor dem Silizium gelöst wird [Faucon, 1996 / Faucon, 1997 / Faucon, 1998]. Der Transport der gelösten Ionen ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten des Betons und schreitet deshalb mit der Quadratwurzel der Zeit voran [Faucon, 1998 / Mainguy, 2000 / Haga, 2005a / Haga, 2005b]. Folglich verlangsamt sich das Voranschreiten der Lösungsfront mit der Zeit.

Der Fortschritt der Lösungsfront ist von verschiedenen Faktoren abhängig:

- Durch das Auslaugen der leichter löslichen Hydratphasen kann es zur Bildung einer siliziumreichen Lage an der Oberfläche kommen, die eine Schutzfunktion übernimmt. Wird die Schicht entfernt, zum Beispiel durch fliessendes Wasser, schreitet die Auslaugung wieder mit der ursprünglichen Geschwindigkeit voran [Grube, 1987a und 1987b].
- Die Auslaugungsrate nimmt mit sinkendem Wasser-Zement-Wert (w/z) ab [Kamali, 2008/ Maltais, 2004].
- Der verwendete Zementtyp beeinflusst den Diffusionskoeffizienten des Betons. Systeme mit Hochofenschlacke oder Flugasche weisen einen tieferen Diffusionskoeffizienten auf als ein reines Portlandzementsystem und können deshalb einen höheren Widerstand gegen Auslaugung aufweisen [Faucon, 1998 / Wee, 2001 / Kamali, 2008]. Allerdings weisen Portlandzemente einen höheren Gehalt an Calciumoxid auf, wodurch die Pufferkapazität und damit der potentielle Widerstand erhöht wird.

Da durch die Auslaugung der Hydratphasen die Porosität des Zementsteins erhöht wird [Yokozeki, 2004 / Haga, 2005a / Haga, 2005b], kann das Eindringen des Sulfats unter dynamischen Bedingungen beschleunigt werden. Abgesehen davon wird der Sulfateintrag, sowohl unter statischen wie auch unter dynamischen Verhältnissen durch dieselben Faktoren beeinflusst wie das Auslaugen:

- Je tiefer der w/z Wert ist, umso langsamer dringt das Sulfat ein.
- Zemente, die zu Beton mit tiefem Diffusionskoeffizienten führen, verlangsamen den Eintrag von Sulfaten.

Verursacht die Ettringit- und/oder Gipsbildung Risse, werden der Sulfateintrag und damit das Fortschreiten des Schadens erheblich beschleunigt. Allerdings ist nicht nur der Transport der Sulfate von Bedeutung, sondern auch wie gross das Potential eines Betons ist, Sulfatmineralien zu bilden. Dies ist vor allem von Tricalciumluminat-Gehalt des Betons abhängig. Auf die Rolle des Zementes und der Betonzusammensetzung wird in den Kapiteln 3.3.4 und 3.4 ausführlicher eingegangen.

3.2.2 Abwasser

Sulfatangriff ist in Abwassersystemen ein häufiger Grund für Betonschäden. Die bakteriologische Aktivität in solchen Systemen generiert einen Sulfatzyklus, der zu einer Schwefelsäurebildung führen kann [Monteny, 2000]. Wenn durch hohes Schlammalter oder geringe Transportgeschwindigkeit anaerobe Bedingungen entstehen, wandeln schwefelreduzierende Bakterien Schwefel zu Schwefelwasserstoff (H_2S) um. Sobald H_2S mit Sauerstoff in Kontakt kommt, bildet sich elementarer Schwefel, der von oxidierenden Bakterien (Thiobacilli) in Schwefelsäure umgewandelt wird. In Abwassersystemen geht es also nicht nur um den klassischen Sulfatangriff mit Ettringitbildung sondern auch um einen Schwefelsäureangriff, der vor allem der Kanalisation auftritt.

Die Schwefelsäure löst zuerst den Portlandit und bildet dabei Gips. Dieser Prozess ist bereits mit einer Volumenvergrösserung verbunden. Gips wiederum reagiert mit den Aluminaten im Zementstein und bildet Ettringit. Dieser dritte Schritt der Reaktion scheint für einen wesentlichen Teil der Schädigung verantwortlich zu sein.



In Klärbecken von Abwasserreinigungsanlagen kann der Beton im Bereich der Nitrifikation auch durch salpetrige Säure respektive Salpetersäure angegriffen werden (cemsuisse-Projekt Nr. 200803). Die Säuren werden bei der Umwandlung von Ammonium zu Nitrat durch einen Biofilm an der Betonoberfläche produziert.

3.2.3 Meereswasser

Meereswasser enthält kleine Mengen an Sulfat (ca. 0.3 %), weshalb es in Beton zu einer Reaktion mit dem Aluminat und dem C-S-H mit einer entsprechenden Bildung von Gips oder Ettringit kommen kann. Beide Mineralien sind aber löslich in der Gegenwart von Chlorid, so dass sie ausgelaugt werden und nicht zu einem Schaden führen [Lea, 1970]. Zudem kann das im Meereswasser enthaltene Chlorid mit Tricalcium-Aluminat zu Friedels-Salz reagieren, was das Potential für eine Ettringitbildung senken kann [Santhanam, 2006]. Des Weiteren reagiert Magnesiumsulfat im Meerwasser mit dem Portlandit des Betons und bildet an der Betonoberfläche eine dichte Schicht aus Brucit, die eine Schutzfunktion ausübt. Ist das Bauteil nicht konstant unter dem Wasserspiegel, sondern abwechselnd trocken und nass, können sich Salze anreichern. Durch Wellenschlag oder Strömungen kann die Brucitschicht an der Oberfläche entfernt werden, wodurch der Beton wieder angegriffen werden kann.

3.3 Einflussfaktoren

3.3.1 Lösungszusammensetzung

Natürliche Grundwasser weisen neben Sulfat weitere gelöste Ionen auf. Als Beispiel wird in Tabelle 1 die Zusammensetzung einer Serie von Grundwasser-Analysen aus dem San Bernardino Tunnel gezeigt.



		-	-	-										
		Bergwasser (z.T. während dem Vortrieb entnommen)								Rigolenwasser (meist stehend)			Mineralquelle San Bernardino	
Quellenangabe		1)	2)	1)	3)	2)	1)	1)	2)	2)	2)	4)	4)	5)
Entnahmedatum		04.09.62	15.10.92	13.02.63	31.07.69	16.10.92		25.03.62	16.10.92	15.10.92	16.10.92			19.10.95
Ort (TM ab Portal Süd)	[m]	722	840	851	2982	5833	5856	6290	2250	2887	3996	4385		
			West- kanal			Ostkanal			Sasso 343	West- kanal	West- kanal	Ostkanal		
Fluss	[l/min]		0.03			30			rinnend	Rigole	Rigole	Rigole		20
Feldmessungen:														
Temperatur	[°C]		10.8		12.2	8.4			11.1	16.1	12.6			9.3
рН			7.97			7.89			7.27	8.63	9.3	8.01		6.4
Leitfähigkeit	[µS/cm]		1460			369			2330	12800	26700	7440		2960
Analytik:														
Karbonathärte	[°fH]	11.8	13	20.5	16.5	7	8.5	9						79.1
Gesamthärte	[°fH]	44	97.6	148	176.8	20.6	97.5	45.1	150.4	338.4	50.1			213.1
Resthärte	[°fH]	32.2	84.6	127.5	160.3	13.6	89	36.1	150.4	338.4	50.1			134
Härte (nach Käss, 1965)		hart	sehr hart	sehr hart	sehr hart	mittelhart	sehr hart	hart	sehr hart	sehr hart	sehr hart			sehr hart
Calcium (gelöst)	Ca [mg/l]	173	381		269	76		174	490	481	30	381	717	721
Magnesium (gelöst)	Mg [mg/l]	2	6		266	4		4	68	530	103	219	75	80
Natrium (gelöst)	Na [mg/l]		4			4			81	2015	8206	1560	16	17
Kalium (gelöst)	K [mg/l]		2			1			6	194	1052	108	7	9.9
Eisen	Fe [mg/l]								0.12				11	8.3
Hydrogenkarbonat	HCO ₃ [mg/l]	143	158.6	250	201	85.4	104	110	195.3	201	1007		1123	964
Chlorid	CI [mg/I]		2.1		9	0.8			1.8	120	594	399	5	4.4
Nitrat	NO ₃ [mg/l]		0.5			1.8			0.2	30.2	263	15		
Sulfat	SO₄ [mg/l]	395	825	1212	1855	128	942	363	1500	7110	14550	4590	1201	1175
Silikate (gelöst)	SiO ₂ [mg/l]											12.1	35	26.79
Berechnete Grössen:														
Calcit-Sättigung (Langelier)	LI		0.62			-0.26			0.01	0.89	0.25			
Calcit-Sättigung (Wateq)	SI=IAP/Kc		6.5			0.82			1.66	26.7	23			0.01
lonensumme	[mg/l]	713	1380		2601	300		651	2342	10681	25805	7272	3155	2979
Betonaggressivität	DIN 4030	schwach	stark	stark	stark		stark	schwach	stark	sehr stark	sehr stark			

Chemische Analysen des Berg- und Rigolenwassers, San Bernardino-Tunnel sowie der Mineralquelle San Bernardino

Quellenangaben:

1) Cadisch (1961-1963): laufende Aufnahmen während des Vortriebs; vgl. Lardelli (1993)

- 2) Lardelli (1993)
- 3) EMPA (1969); vgl. Lardelli (1993)
- 4) Wegmüller & Chabot (1997)
- 5) Hartmann (1998)

Tabelle 1: Repräsentative chemische Analysen von Berg- und Rigolenwässern aus dem San Bernardino-Tunnel (A3) sowie von Mineralwässern der Mineralquelle San Bernardino.

Im Labor werden normalerweise Lösungen mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat oder Schwefelsäure eingesetzt, um den Sulfatangriff zu simulieren. Aus diesem Grund sind dies auch die am besten untersuchten Systeme. Die folgenden Beschreibungen konzentrieren sich auf die Prozesse, die in einem Portlandzement-System ohne Zusatzstoffe ablaufen.

Natriumsulfat-Lösung

Das Sulfat reagiert mit dem im Zementstein verfügbaren Aluminium (Monosulfat/Monokarbonat) und bildet unter einer Volumenzunahme Ettringit. In einer zweiten Phase kommt es bei hohen Sulfatkonzentrationen relativ nah an der Oberfläche, aber auf alle Fälle hinter der Ettringit-Front, zur Bildung von Gips [Gollop,



1992 / Gollop, 1995 / Schmidt, 2008]. Dieser Prozess kann mit einer gewissen Volumenzunahme und durch den Calciumentzug aus dem C-S-H mit einem Festigkeitsverlust verbunden sein.

Magnesiumsulfat-Lösung

Wie beim Natriumsulfat reagiert das eindringende Sulfat mit Monosulfat/Monokarbonat zu Ettringit. An der Oberfläche bildet sich neben Gips aber auch eine Schicht aus Brucit. Die Bildung von Brucit kann zudem eine starke Absenkung des pH-Wertes zur Folge haben, so dass paralell zum Sulfatangriff auch ein Säureangriff stattfindet. Der erste Prozess geht mit einer Volumenzunahme einher, der zweite mit einem Festigkeitsverlust. Im Vergleich zum Natriumsulfat schreitet der Calciumentzug aus dem C-S-H viel schneller voran [Gollop, 1992 / Gollop, 1995]. Es bildet sich Magnesium-Silkat-Hydrat, was mit einem fast vollständigen Festigkeitsverlust verbunden ist.

Auswirkungen von Natriumsulfat- und Magnesiumsulfat-Lösungen auf Mörtel

Da beim Angriff durch Natriumsulfat der Schaden hauptsächlich durch die Ettringitbildung eintritt und beim Angriff durch Magnesiumsulfat der Calciumentzug aus dem C-S-H zusätzlich eine wichtige Rolle spielt, sind die Auswirkungen auf Expansion und Festigkeitsverlust unterschiedlich. Deshalb zeigen Prüfkörper, die in Natriumsulfat- respektive Magnesiumsulfat-Lösungen gelagert wurden eine grundsätzlich andere Beziehung zwischen Längenänderung und Festigkeitsabfall (Abbildungen 2-4).



Abbildung 2: Expansion von Mörtel hergestellt mit verschiedenen Bindemitteln und Lagerung während neun Monaten in 2.1%-iger Natriumsulfat- respektive Magnesiumsulfat-Lösungen (alle Mörtel ausser "type I 0.35" mit w/b 0.50 hergestellt / OPC Typ I (C₃A=8.5%), OPC Typ V (C₃A = 3.5%), FA = Flugasche, SF = Mikrosilika, slag = Hochofenschlacke / Zahl nach Zusatzstoff entspricht dem Anteil des Zusatzstoffes bezogen auf den Gesamtgehalt an Bindemittel / Daten aus Al-Amoudi [1995])





Abbildung 3: Abfall der Druckfestigkeit von Mörtel hergestellt mit verschiedenen Zementen (Probenbezeichnungen s. Abbildung 2 / Daten aus Al-Amoudi [1995])



Abbildung 4: Expansion gegen Abfall der Druckfestigkeit von Mörtel der in Natriumsulfat- respektive Magnesiumsulfat-Lösungen gelagert wurde (Dreieck = OPC Typ I (C₃A=8.5%), Quadrat = OPC Typ V (C₃A = 3.5 %, Kreis = OPC Typ I + 20% SF, Kreuz = OPC Typ I + 70% Schlacke, andere Punkte siehe Abbildungen 2 und 3 / Daten aus Al-Amoudi [1995]).

Schwefelsäure

Der Ablauf der Schädigung ist unter Kapitel 3.2.2 beschrieben. Grundsätzlich muss unterschieden werden zwischen einem rein chemischen Schwefelsäureangriff und einem Angriff durch biogen produzierte Schwefelsäure [Monteny, 2000]. Durch die Interaktion mit Schwefelsäure bildet sich eine poröse und aufgeweichte Zone. Bei einem rein chemischen Angriff muss die Schwefelsäure diese Barriere zuerst überwinden, um den ungeschädigten Beton zu verändern. Beim biologisch induzierten Angriff bietet die aufgeweichte Zone den idealen Lebensraum für die schwefeloxidierenden Bakterien. Entsprechend wird die Säure direkt an der Grenze zum ungeschädigten Beton produziert. Bei einer Entfernung der aufgeweichten Zone wird beim rein chemischen Angriff die Korrosion wieder beschleunigt. Beim biologisch induzierten Angriff ist genau das Gegenteil der Fall, weil mit der Entfernung der aufgeweichten Schicht der Lebensraum für die Bakterien anfangs nicht mehr ideal ist.



3.3.2 Lösungskonzentration

Die in Tabelle 1 aufgeführten Analysen sind ein Beispiel für Sulfatkonzentrationen, wie sie im natürlichen Grundwasser zu finden sind. Um den Schadensablauf zu beschleunigen, werden bei der Prüfung des Sulfatwiderstandes Lösungen mit relativ hohen Sulfatkonzentrationen verwendet (s. Kapitel 5). Diese Massnahme kann jedoch dazu führen, dass bei der Prüfung nicht mehr die gleichen Reaktionsprodukte gebildet werden wie dem schwächer mineralisierten Lösungen ausgesetzten Bauwerk; bei hohen Konzentrationen tritt Gips auf, der bei tiefen Konzentrationen nicht gebildet wird. In den Abbildungen 5 und 6 wird der Einfluss der Lösungskonzentration am Beispiel von Natriumsulfat gezeigt.



Na₂SO₄ 3g SO₄²/l after 270 days

Abbildung 5: Sulfatprofil (Probenoberfläche = rechter Bildrand) von drei Mörtelproben ohne, mit 5% und 25% Kalksteinmehl und CEM I 42.5 N nach 270 Tagen Lagerung in einer Natriumsulfat-Lösung mit einem Sulfatgehalt von 3g [Schmidt, 2007]. Der untere Bildteil zeigt die mittels XRD festgestellten Mineralphasen.





Na₂SO₄ 30g SO₄²⁻/I after 56 days

Abbildung 6: Sulfatprofil (Probenoberfläche = rechter Bildrand) von drei Mörtelproben ohne, mit 5% und 25% Kalksteinmehl und CEM I 42.5 N nach 270 Tagen Lagerung in einer Natriumsulfat-Lösung mit einem Sulfatgehalt von 30g [Schmidt, 2007]. Der untere Bildteil zeigt die mittels XRD festgestellten Mineralphasen.

3.3.3 Einfluss der Permeabilität

Sulfat kann über kapillares Saugen oder über Diffusion in Mörtel und Beton gelangen. Bei beiden Prozessen spielt die Permeabilität eine entscheidende Rolle (s. Abbildung. 7). Eine Langzeitstudie mit Betonen welche in Na₂SO₄ Lösungen gelagert wurden, zeigte, dass der verwendete w/z neben dem Gehalt an Tricalciumaluminat und Tricalciumsilikat, der dominierende Faktor in Bezug auf Sulfatschädigung war [Monteiro, 2003]. Generell zeigten Betone mit höherem w/z eine höhere Sulfatschädigung.



Abbildung 7: Abnahme der Druckfestigkeit von in Natriumsulfat-Lösung von 5% gelagerten Mörtelproben mit unterschiedlichem w/z [Lee, 2005]. Die Zahl in der Mischungsbezeichnung steht für den w/z.



3.3.4 Einfluss des Bindemittels

3.3.4.1 Gehalt an Tricalciumaluminat

Die Menge an Ettringit, die sich bilden kann, ist vom Anteil an verfügbarem Aluminium abhängig, das in Monosulfat und Monokarbonat vorliegt. Wie viel dieser beiden Hydratphasen vorhanden ist, hängt vom Gehalt an Tricalciumaluminat (und dem im Zement enthaltenen Sulfatträger) ab. Deshalb ist in sulfatbeständigen Portlandzementen der Gehalt an Tricalciumaluminat auf ≤ 3 Masse-% limitiert. Die Ettringitbildung kann auf diese Weise ebenfalls limitiert werden. Auf die Gips und Thaumasitbildung hat der Tricalciumaluminat-Anteil keinen direkten Einfluss. Diese wird durch das Angebot an Sulfat, Karbonat und Calcium gesteuert. Ein indirekter Einfluss kann allerdings vorhanden sein, da solange Aluminium zur Verfügung steht, vorzugsweise Ettringit gebildet wird, während sowohl Gips als auch Thaumasit erst gebildet werden, wenn alles Aluminium bereits in Ettringit eingebaut worden ist. Wenn durch die Ettringitbildung Gefügestörungen wie Risse auftreten, kann das Sulfat zudem schneller eindringen und die Thaumasit- und Gipsbildung wird beschleunigt.

In der Literatur wird meistens nur der Gehalt an Tricalciumaluminat angegeben, aber nicht die Art und Weise, wie er bestimmt wurde:

- Röntgenfluoreszenz zur Bestimmung der atomaren Zusammensetzung mit anschliessender Berechnung der Anteile der Klinkerphasen nach "Bogue" oder nach "Bogue extended"
- Röntgendiffraktion nach Rietveld

Die verwendete Methode kann den ermittelten Wert beeinflussen. Zudem kann das Tricalciumaluminat in verschiedenen Formen im Klinker vorliegen [Lea, 1970]. Die Kinetik unterscheidet sich, das heisst, wie viel Monosulfat/Monokarbonat zu einem bestimmten Zeitpunkt vorliegt, kann je nach Anteil dieser Formen unterschiedlich sein. Die Ferrit-Phase, die neben Eisen auch Aluminium enthält, wird bei der Abschätzung des Schadenspotentials durch Sulfatangriff meistens nicht berücksichtigt. Wenn die potentielle oder gemessene Sulfatschädigung von Zementstein, Mörtel oder Beton aufgrund des Tricalciumaluminat-Gehalts beurteilt wird, muss man diese Einschränkungen kennen.

3.3.4.2 Tricalciumsilikat

Der Sulfatwiderstand von Mörtel hergestellt mit vier verschiedene Portlandzemente (Tricalciumaluminat-Gehalt von 4.6-6.6%) zum Teil in Kombination mit Mikrosilika, Flugasche und Hochofenschlacke wurde in einer Natriumsulfat-Lösung von 5% untersucht [Cao, 1997]. Dabei wurde der pH über die Zugabe von Schwefelsäure so gesteuert, dass die Lösungen einen konstanten pH von 12, 7 und 3 aufwiesen. Bei den Systemen mit reinem Portlandzement war bei Expansion und Festigkeitsverlust keine Korrelation mit dem Tricalciumaluminat-Gehalt wohl aber mit dem Verhältnis von C_3S/C_2S zu beobachten; je höher das Verhältnis umso stärker die Schädigung. Zement mit viel Tricalciumsilikat produziert mehr Portlandit. Bei hohen Sulfatgehalten wird dadurch die Gipsbildung verstärkt. Entsprechend wurde bei Betonmischungen mit hohem Tricalciumsilikat-Gehalt ein geringer Sulfatwiderstand festgestellt [Monteiro, 2003].

3.3.4.3 Zusatzstoffe

Kalksteinmehl

Die Verwendung von Kalksteinmehl kann sich auf zwei verschiedenen Arten auf die Sulfatbeständigkeit in Natriumsulfat-Lösung auswirken. Kleine Mengen an Kalkstein (< 5%) können zu einem erhöhten Sulfatwiderstand führen, da sie die Porosität verringern [Schmidt, 2007]. Wird ein relativ hoher Prozentsatz (≥ 20 Masse-%) des Zements mit Kalksteinmehl ersetzt, nimmt die Porosität und Permeabilität zu, wodurch der Sulfateintrag beschleunigt wird (s. Abbildung 8). In einem System mit Kalksteinmehl oder kalkhaltiger Gesteinskörnung kann sich Thaumasit bilden, wodurch der Sulfatangriff ebenfalls verstärkt werden kann [Schmidt, 2008]. Der Sulfatwiderstand nimmt mit zunehmendem Anteil an Kalksteinmehl ab [Torres, 2003]. Eine zusammenfassende Analyse mehrerer Laborstudien ergab, dass bei einem Anteil an Kalksteinmehl <10 Masse-% des Bindemittels keine negativen Auswirkungen auf den Sulfatwiderstand zu erwarten sind, bei einem Anteil >15 Masse-% aber eine Verschlechterung eintreten kann [Irassar, 2009]. Dieser





Zusammenhang wurde aus einer Analyse-Matrix abgeleitet, in welcher der Schädigungsgrad als Funktion des Tricalciumaluminat-Anteils und des w/z aufgetragen wurde (Abbildung 8).

Abbildung 8: Schädigungsgrad (weiss bis rote Symbole) von bei Laborbedingungen in Natrium- oder Magnesiumsulfat gelagerten Proben mit unterschiedlichen Gehalt an Kalksteinmehl (Prozentangaben bei Symbolen) als Funktion des Tricalciumaluminat-Gehaltes, des w/z und der Temperatur [Irassar, 2009].

Mikrosilika, Flugasche, Metakaolin, Hochofenschlacke

Die Beimischung von Mikrosilika, Flugasche, Metakaolin und Hochofenschlacke hat einen physikalischen und einen chemischen Effekt auf den Sulfatwiderstand. Auf der einen Seite wird die Permeabilität reduziert und so das Eindringen des Sulfates stark verzögert. Auf der anderen Seite wird im System der Tricalciumaluminat-Anteil verringert, der Silizium-Anteil erhöht und die Bildung von Portlandit reduziert. Bei einem Angriff durch Natriumsulfat-Lösung wirkt sich die Reduktion der Permeabilität positiv auf die Sulfatbeständigkeit aus. Anders sieht es aus, wenn Magnesiumsulfat das angreifende Medium ist, da dann neben dem Sulfatangriff auch ein Säureangriff stattfindet. Durch den relativ geringen Gehalt an Portlandit wird dem C-S-H das Calcium entzogen und es kommt unter der Bildung von Magnesium-Silikat-Hydrat zu einem fast vollständigen Festigkeitsverlust [Metha, 1992 / Gollop, 1996 / Ganjian, 2005]. Die Verwendung von Mikrosilika, Flugasche oder Hochofenschlacke führt also zu einer unter Umständen signifikanten Reduktion des Betonwiderstandes bei Magnesiumsulftangriff. Dies trifft auch auf den Angriff durch Meerwasser zu [Ganjian, 2008]. Grundsätzlich tritt die Sulfatschädigung bei einem siliziumreichen System, wie es vor allem bei einem Zement mit viel Hochofenschlacke der Fall ist, nicht durch eine Expansion sondern durch einen Festigkeitsverlust ein [Gollop, 1996a]. Zu beachten gilt es des weiteren auch, dass die Wirksamkeit von Flugasche und Hochofenschlacke stark von ihrer Zusammensetzung abhängt. Der Einsatz von calciumreichen Flugaschen oder aluminiumreichen Hochofenschlacken kann zu einem geringeren Sulfatwiderstand verglichen zu reinem Portlandzement führen [Metha, 1988/ Gollop, 1996b], da wiederum der Anteil an Monosulfat/Monokarbonat im Zement die Menge an Ettringit bestimmt, welche gebildet werden kann. Die Verwendung von aluminiumarmen Hochofenschlacken, die Verwendung eines hohen Schlackenanteils (>70%) sowie die Beimengung von geringen Mengen an Gips oder Carbonat zu den Schlackenzementen kann den Sulfatwiderstand erhöhen [Gollop, 1996b / Higgins, 2002].



Mörtelmischungen, die für ein Jahr in Natriumsulfat-Lösung von 5% bei unterschiedlichen pH (12, 7 und 3) gelagert wurden, zeigten bei allen pH-Werten eine deutliche Reduktion der Expansion gegenüber einem System aus reinem Portlandzement, wenn Mikrosilika, Flugasche (20 und 40%) oder Hochofenschlacke (40 und 80%) verwendet wurde [Cao, 1997]. Allerdings zeigte die Mischung mit 40% Hochofenschlacke trotz minimaler Expansion bei pH 12 den grössten Festigkeitsverlust aller Mischungen. Bei pH 7 und 3 war der Festigkeitsverlust der Mischungen mit Mikrosilika und Flugasche gleich oder leicht geringer verglichen mit Mörtel aus Portlandzement. Die Mischungen mit Hochofenschlacke zeigten mit Abstand die grösste Festigkeitsreduktion.

3.4 Betonrezeptur

Um 1940 wurde in den USA mit einem langjährigen Laborprogramm begonnen, in dem Beton mit Portlandzement unterschiedlicher Zusammensetzung in einer Natriumsulfat-Lösung von 2.1% gelagert wurde. Als Beurteilungskriterium wurde die Expansion verwendet. Als Versagenskriterium wurde eine Expansion von 0.5% definiert. Auffallend ist, das alle Betonmischungen mit einem w/z < 0.45 unabhängig vom verwendeten Zement das Versagenskriterium noch nicht erreicht haben (Abbildung 9). Alle Betonmischungen mit einem w/z > 0.55 versagen relativ schnell. Von Corr [2001] und Monteiro [2003] wurde eine Zuverlässigkeits-Analyse dieser Daten gemacht, die zu folgenden Schlussfolgerungen kommt:

- Die Zeit bis zum Erreichen des Grenzwertes nimmt mit steigendem w/z und steigendem Tricalciumaluminat-Gehalt ab.
- w/z und Lagerungszeit in der Lösung sind einflussreichere Parameter für das Erreichen des Grenzwertes als der Gehalt an Tricalciumaluminat (Gehalt < 8%).
- Hohe Tricalciumsilikat-Gehalte führen zu einem frühzeitigen Versagen.
- Das Beimischen von Flugasche zu Portlandzementen mit einem tiefen Tricalciumaluminat-Gehalt verbessert den Sulfatwiderstand

Einschränkend bei dieser Studie ist sicher, dass nur Natriumsulfat-Lösung verwendet wurde, die Expansion das einzige Beurteilungskriterium war und die Anzahl an Betonmischungen mit einem w/z < 0.45 respektive > 0.55 relativ klein war [Neville, 2004].



Abbildung 9: Zeit bis zum Erreichen einer Expansion 0.50% ("failure") von Beton unterschiedlicher Zusammensetzung mit einer Lagerung in Natriumsulfat-Lösung von 2.1%.



Betonprüfkörper, die während fünf Jahren bis zur Hälfte in sulfathaltigem Boden eingegraben waren, zeigten in ihrem Schädigungsgrad einen deutlichen Zusammenhang mit dem verwendeten Bindemittel [Irassar, 1996]. Im erdbedeckten Bereich war der Grad der Ablösung, der Festigkeitsverlust sowie die Abnahme des E-Moduls der Betonproben mit Flugasche, natürlichen Puzzolanen oder Hochofenschlacke geringer als beim Beton aus Portlandzement (C_3A -Gehalt von 8.5%). Oberhalb des Erdreichs wiesen die Prüfkörper mit einem hohen Anteil an Zusatzstoffen jedoch einen höheren Ablösungsgrad auf als diejenigen aus reinem Portlandzement. Für diese Ergebnisse wurde der klassische Sulfatangriff im erdbedeckten Teil der Prüfkörper und die Kristallisation von Salzen mit entsprechender Druckentwicklung im freiliegenden Teil der Prüfkörper verantwortlich gemacht.

In Meereswasser (Na 11g, Mg 1.6 g, Cl 22g, SO₄ 3g, weitere Ionen) gelagerte Betonprüfkörper zeigten nach 180 Tagen deutliche Unterschiede in der Festigkeitsreduktion [Ganjian, 2005]. Den höchsten Widerstand zeigte Beton hergestellt mit Portlandzement (C₃A-Gehalt von 7.6). Die Kombination dieses Zementes mit Mikrosilika (7-10%) und Hochofenschlacke (50%) reduzierte den Widerstand,

Schwefelsäureangriff

Beton mit identischem Zement- und Wassergehalt (400 kg/m³, w/z = 0.32) wurde während 35 Monaten oberhalb der Wasserlinie in einem Abwasserkanal gelagert [Monteny, 2000]. Der Beton hergestellt mit Portlandzement wies nach 23 Monaten einen geringeren Ablösungsgrad auf (0.8 mm/Jahr) als der Beton mit Schlackenzement (1.0 mm/Jahr) respektive mit einer Kombination von Portlandzement und Flugasche (1.3 mm/Jahr). Nach 35 Monaten war der Anlösungsgrad beim Beton aus Schlackenzement allerdings leicht geringer als bei den anderen beiden Betonmischungen.

In einer Laborstudie wurde Beton von kommerziell produzierten Abwasserrohren wechselnd schwefelsäurehaltiger Lösung und Trocknungszyklen in Kombination mit mechanischer Abrasion ausgesetzt [De Belie, 2004]. Zwischen Beton hergestellt mit Portlandzement (fünf Mischungen) und Hochofenzement (CEM III/B, 3 Mischungen) waren keine grossen Unterschiede in der Korrosion festzustellen. Dagegen wies Beton hergestellt mit einer karbonatischen Gesteinskörnung einen höheren Widerstand auf als Beton hergestellt mit silikatischer Gesteinskörnung. Eine Modifizierung von Betonmischungen mit Polymeren führt unter den gleichen Testbedingungen zu keiner Verbesserung des Widerstandes [Monteny, 2001].

Beton mit einem Zementgehalt von 425 kg/m³ und einem w/z von 0.40 wurde, nachdem er das Alter von 28 Tagen erreicht hatte, während 168 Tagen in einer Schwefelsäurelösung von 1% gelagert [Chang, 2005]. Neben dem Abtrag wurde auch der Abfall der Druckfestigkeit gemessen (Abbildung 10). Beton mit karbonatischer Gesteinskörnung wies einen höheren Widerstand auf. Der Abfall der Druckfestigkeit des Betons mit Hochofenschlacke (60% des Bindemittels) war grösser als beim Beton hergestellt nur mit Portlandzement.



Abbildung 10: Abfall der Druckfestigkeit von Beton hergestellt mit silikatischer (S) und karbonatischer (L) Gesteinskörnung und unterschiedlichen Bindemitteln (GP = Portlandzement mit C₃A-Gehalt von 4.6%, SG = Hochofenschlacke, FA = Flugasche, SF = Mikrosilika, [Chang, 2005]).



4. Fallbeispiele

4.1 Sulfathaltiges Grundwasser

4.1.1 Verschiedene Bauwerke

In einer Zusammenfassung des an Bauwerken beobachteten Schadensbildes stellt Metha [1993] fest, dass mehrheitlich der Verlust an Festigkeit und nicht expansionsbedingte Risse zu einer Schädigung führen. Die Ursache führt er darauf zurück, dass beim Sulfatangriff nicht nur die Bildung von expansiven Sulfatmineralien sondern auch die Zersetzung des C-S-H eine Rolle spielt. Als wichtigsten Faktor für das Erreichen eines hohen Sulfatwiderstandes bezeichnet er nicht die Zusammensetzung des Bindemittels sondern eine geringe Permeabilität des Betons.

In Grossbritannien sind verschiedene Fälle aufgetreten, bei denen Brückenfundamente im erdbedeckten Bereich durch Thaumasit-Bildung geschädigt wurden [Hobbs, 2000 / Sibbick, 2003]. In einer ersten Zone mit Umwandlungen traten Ettringit und Thaumasit zusammen auf, während mit fortschreitendem Schädigungsgrad nur noch Thaumasit nachgewiesen werden konnte. Die Schädigung des Beton trat in Form von Mikrorissen und eines Festigkeitsverlustes des Zementsteins auf.

4.1.2 Tunnel in der Schweiz

Gotschna- und Harderband-Tunnel

(s. Pfiffner [2001])

Lokalität der Schäden

Das Bergwasser tritt bei Tunnelauskleidungen im Bereich von Inhomogenitäten wie Rissen, Fugen, Kiesnestern ein. Zudem kann es an der Aussenseite der Auskleidung mit dem Beton in Kontakt kommen. Die meisten Schadensphänomene an der Betonauskleidung von Tunnelbauten finden sich dementsprechend sowohl bei Spritzbeton- wie auch bei Ortsbeton- oder Tübbingausbau im Bereich derartiger Wegsamkeiten für das Bergwasser (in Abbildung 11 und 12 mit roten Sternen gekennzeichnet).



Abbildung 11: Spritzbetonauskleidung (z.B. Gotschna- und Harderband-Tunnel, einschalig):



Abbildung 12: Ortsbetonauskleidung (z.B. San Bernardino-Tunnel, mehrschalig):

Ausbildung der Schäden

Bei Eintrittstellen von Wasser können sich Sinterkrusten unter Umständen in Kombination mit Biofilmen bilden.

Die Reaktion des Betons mit dem sulfathaltigen Wasser an der Aussenseite von Spritzbetonschalen kann zu einem vollständigen Verlust der Haftung führen. Entsprechend können grosse Stücke dieser Schalen herunterbrechen.

Beton, der an Eintrittstellen über lange Zeit mit dem sulfathaltigen Bergwasser in Kontakt ist, kann sich im Dezimeterbereich in eine weiche, knetbare Masse umwandeln.

Schadensmechanismus

Im Bereich mit Bergwasserfluss zeigt der Beton Auslaugung. Es können drei Zonen unterschieden werden:

- Korrosionszone: der Zementstein besteht praktisch nur noch aus weichem Kieselgel
- Auslaugungszone: obwohl oft noch Portlandit, Ettringit und C-S-H vorhanden sind, ist eine Reduktion des Calciumgehalts festzustellen
- intakter Beton

Neben kleinen Mengen Ettringit wurde als mengenmässig am stärksten vertretenen Sulfatmineral Thaumasit in der Auslaugungszone festgestellt. In der Auslaugungs- und Korrosionszone waren auch Risse festzustellen, die auf eine Treibreaktion hinweisen. Aus thermodynamischen Gründen bildet sich aber vor dem Thaumasit immer Ettringit. Der zusätzlich entstandenen Ettringit und Thaumasit können mit der Zeit wieder ausgelaugt werden und sind deshalb nicht mehr feststellbar. Das für die Thaumasitbildung notwendige Karbonat stammt entweder aus der Gesteinskörnung oder aus im Bergwasser gelöstem Hydrogenkarbonat.

Da Thaumasit zur Bildung kein Aluminium benötigt ist auch Beton, der mit sulfatbeständigem Zement hergestellt wurde, nicht davor geschützt. Dies zeigte sich auch im Zugwaldtunnel, im dem schon nach kurzer Zeit thaumasitbedingte Schäden an Beton aus sulfatbeständigem Zement und vorgefertigten Tübigen auftraten [Holzer, 1999].



Entlüftungsschacht im Belchentunnel

Im Belchentunnel wurde der Zustand eines durch Sulfatangriff geschädigten Entlüftungstunnels (Alter: 45 Jahre) untersucht (Empa Bericht Nr. 446775). Die Verschalung des Schachts wurde mit Ortsbeton erstellt, für dessen Herstellung sulfatbeständiger Zement verwendet wurde.

Das entnommene Bergwasser wies einen hohen Sulfatgehalt auf (bis 4000 mg SO₄²⁻/l). Die Betonauflösungen waren im Wesentlichen auf eine Sulfatschädigung zurückzuführen, wobei vor allem die Bildung von Thaumasit mit entsprechendem Festigkeitsverlust des Zementsteins eine zentrale Rolle spielte. Die starken Schädigungen beschränkten sich auf Schwachstellen in der Betonschale (vor allem Arbeitsfugen / Abbildung 13). An diesen Stellen war der Beton zum Teil vollständig zerstört. Das durch diese Schwachstellen eintretende Bergwasser floss auf der Innenseite des Schachts nach unten. Die so beaufschlagten Betonflächen lösten sich zum Teil als schalenförmige Abplatzungen. Auf der Aussenseite des Schachts, das heisst am Kontakt zwischen Beton und Fels, konnten bei der Präsenz von sulfathaltigem Bergwasser verschiedene Zonen einer fortschreitenden Schädigung festgestellt werden. In diesem Bereich konnte das Sulfat nur über Diffusion in den Beton eindringen. Im Bereich der visuell intakten Zonen wies der Beton eine genügende Festigkeit auf, es waren Entmischungen mit entsprechender Streuung der Betoneigenschaften vorhanden, welche auf den relativ hohen w/z-Wert des Betons zurückgeführt werden konnten.



Abbildung 13: Schalenförmige Betonabplatzungen im Entlüftungsschacht.

Abbildung 14: Mit Thaumasit gefüllte Adern und Resten von an Calcium verarmtem Zementstein (Dünnschliff, doppelt polarisiertes Licht.

Basierend auf den Resultaten der Mikroskopie konnte grundsätzlich unterschieden werden zwischen der Kontaktzone des Betons mit dem Fels und seiner Oberfläche zum Entlüftungsschacht.

Beim Kontakt zum Fels konnte es zur Interaktion von sulfathaltigem Wasser mit dem Beton kommen. Je nach Wassermenge und Sulfatgehalt des Wassers sowie der Geologie des direkt angrenzenden Felsens wurde der Beton unterschiedlich stark verändert. Das Sulfat gelangte durch eine Kombination von Diffusion und kapillarem Saugen in den Beton. Die Stärke des Sulfatangriffs nahm mit zunehmender Distanz vom Fels ab. Aus den mikroskopischen Indizien liessen sich folgende Phasen des Sulfatangriffs ableiten, die jeweils auch Zonen innerhalb eines Bohrkerns entsprechen:

- Phase 0: Es ist kein oder nur wenig Sulfat in den Beton eingedrungen. Entsprechend entwickelt sich auch kein massgebender Expansionsdruck.
- Phase 1: Reaktion des Sulfats mit den aluminiumhaltigen Hydratphasen zu Ettringit mit dem Entstehen eines Expansionsdrucks. Weil es sich um einen sulfatresistenten Zement mit relativ niedrigem Tricalciumaluminat-Gehalt handelt, ist diese Phase vergleichweise schnell abgeschlossen und es beginnt Phase 2.
- Phase 2: Nach dem Einbinden der verfügbaren aluminiumhaltigen Phasen in Ettringit (noch im unreagierten Klinker vorliegendes Aluminium (C₃A, C₄AF) ausgeschlossen) beginnt die Thaumasitbildung (Abbildung 15 und 16). Die Bildung beginnt zuerst in den relativ porösen Zonen des



Zementsteins und führt zu einem Calciumentzug im zurückbleibenden Zementstein. Nach den mikroskopischen Indizien kann die Thaumasitbildung sowohl über Ettringit als auch direkt ablaufen.

• Phase 3: Der Zementstein ist vollständig in Thaumasit umgewandelt (Abbildung 14). Ettringit kommt zusammen mit Hydratphasen nur noch im sogenannten "inner product" (Hydratphasen innerhalb des Umrisses der ursprünglichen Zementkörner) vor. In dieser Phase kann auch vereinzelt Gips vorliegen.

Die Phase 1 war noch nicht mit einem merklichen Festigkeitsverlust des Betons verbunden. In der Phase 2 fiel die Festigkeit deutlich ab, während der Beton in Phase 3 zur weichen, knetbaren Masse wurde.

An der luftseitigen Oberfläche des Betons lief der Schadensverlauf weitgehend identisch ab. Es gab einige kleine Differenzen:

- Der Beton kann an der Oberfläche karbonatisieren, was den Schadensverlauf aber nicht beeinflusst.
- Durch das Ablaufen von Wasser an der Betonoberfläche kann es zu einer leichten Auslaugung des Zementsteins kommen.
- Zwischen Phase 1 und 2 kann es durch den Expansionsdruck zu Mikrorissen kommen. Entlang dieser Mikrorisse kann das sulfathaltige Wasser besser eindringen, was zu einer Beschleunigung des Sulfatangriffes führt. Entlang dieser Schwächezonen wird der Zementstein relativ schnell in Thaumasit umgewandelt. Aufgrund des einhergehenden Festigkeitsverlustes bilden sich grössere Risse, die zu schalenförmigen Abplatzungen führen. Wegen den Abplatzungen kann die Phase 3 gar nicht mehr ablaufen.



Abbildung 15: Bildung von Thaumasit/Gips und Ettringit im Zementstein. Entlang der roten Linie wurden mittels EDX 120 Punktanalysen durchgeführt und in Abbildung 16 graphisch dargestellt.



Abbildung 16. Resultate eines Line-Scans. Th = Thaumasit, C-S-H = Calcium-Silikat-Hydrat (häufigstes Produkt der Zementhydratation), Ett = Ettringit, Ms = Monosulfat, Mc = Monocarbonat



4.2 Abwasser

In einem Abwasserkanal in Japan trat die stärkste Schädigung direkt über der Wasserlinie auf [Mori, 1992]. Dieser Bereich ist optimal für die schwefeloxidierenden Bakterien geeignet. Entsprechend wird hier viel Schwefelsäure produziert. Am Bauwerk und in Mörtelproben, die in einem Abwasserkanal direkt über der Wasserlinie gelagert wurden, konnte eine typische Ausbildung von Schadenszonen festgestellt werden (Abbildung 17).



Abbildung 17: Schematische Darstellung eines in einem Abwasserkanal gelagerten Mörtels mit der Bildung von Schadenszonen [Mori, 1992].

5. Prüfen des Sulfatwiderstandes

5.1 Einleitung

Im technischen Bericht CEN/TR 15697 aus dem Jahre 2008 sind verschiedene bekannte Prüfverfahren zur Bestimmung des Sulfatwiderstandes von Zementen zusammengefasst. Darin sind sowohl Prüfverfahren an Zementstein als auch an Mörtel und Beton beschrieben. Zudem wird auf die Vor- und Nachteile der verschiedenen Prüfungen eingegangen.

Material

Prüfungen an Zementstein und Mörtel können mit relativ wenig Aufwand durchgeführt werden. Sie haben aber den grossen Nachteil, dass sie nicht direkt mit Beton vergleichbar sind. Eine Prüfung am Beton ist zu bevorzugen, weil direkt am Bauwerk verwendete Mischungen geprüft werden können.

Messgrössen und Grenzwerte

Der Sulfatangriff kann über eine Längen- und Massenänderung oder über eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften wie Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit, statisches oder dynamisches E-Modul erfasst werden. Der Vorteil der Messung von Längenänderungen oder Änderung des E-Moduls ist, dass die beiden Methoden zerstörungsfrei sind und damit der gleiche Prüfkörper mehrfach gemessen werden kann. Festigkeitsänderungen können nur einmal geprüft werden können.



Bei der Festlegung eines Grenzwertes kann einerseits der Verlauf in der Veränderung der Messgrösse oder Messgrössen herangezogen werden oder es kann andererseits nur der oder die Werte am Ende der Prüfung berücksichtigt werden [Cohen, 1991].

Kinetik

Bei Schädigungsprozessen braucht es oft Jahre, bis sie am Bauwerk zu Tage treten. Wenn der Widerstand von Beton geprüft wird, ist die Verwendung von beschleunigten Prüfverfahren unumgänglich. Dies ist auch beim Sulfatwiderstand so. Die Gefahr, die bei allen beschleunigten Prüfverfahren besteht, ist, dass in der Prüfung andere Prozesse ablaufen als im Bauwerk und damit die Ergebnisse nicht mehr direkt übertragbar sind.

Bei der Prüfung des Sulfatwiderstandes können verschiedene Massnahmen ergriffen werden, um den Schadensverlauf zu beschleunigen:

- hohe Sulfatkonzentrationen
- Erhöhung der Oberfläche durch Prüfkörper mit hohem Oberfläche-Volumen-Verhältnis
- Tränkungs- und Trocknungszyklen
- Verwendung kombinierter Sulfate (MgSO₄ und Na₂SO₄)
- Regelung des pH-Wertes bei geringem Verhältnis Volumen Lösung / Volumen Prüfkörper
- erhöhte Temperatur
- Verwendung von Proben mit hohem w/z-Wert

Der letzte Punkt eignet sich nur für die Prüfung des Sulfatwiderstandes eines spezifischen Zementes, jedoch nicht für die Performance einer für die Ausführung am Bauwerk vorgesehenen Betonmischung. Die Massnahmen können auch miteinander kombiniert werden.

Die Vor- respektive Nachteile der verschiedenen Methoden zur Beschleunigung des Prüfens werden in im Bericht CEN/TR 15697 [2008] aufgeführt (s. Tabelle 2).

Lösungen

Die Sulfatkonzentration in natürlichem Grundwasser streut über einen breiten Bereich. Datenerhebungen in der Schweiz zeigen Sulfatkonzentrationen bis 14 g/l [Pfiffner, 2001]. Um den Reaktionsablauf zu beschleunigen, werden in Laborprüfungen Lösungen bis zu 34 g/l Sulfat (SIA 262/1, Anhang D) eingesetzt. Bei hohen Sulfatkonzentrationen besteht jedoch die Gefahr, dass es im Prüfkörper zur Bildung von Gips kommt, der in Bauwerksbeton normalerweise nur im Abwasserbereich nachgewiesen wird. Ob die Gipsbildung alleine zu einer Schädigung des Mörtel- und Betongefüges führt, wird kontrovers diskutiert [Tian, 2000].



Prüfbedingung	Vorteile	Nachteile					
Verwendung von hoch konzentrierter Sulfatlösung	Wirkungsvoll, wenn es darum geht, die Schädigung zu beschleunigen.	Schädigungen laufen möglicherweise anders ab als im Freiland. So führen z. B. hohe Sulfatkonzentrationen zu starker Gipsbildung im hydratisierten Zementsteingefüge. Unter Frei- landbedingungen wird jedoch üblicherweise keine Gipsbildung beobachtet.					
		Es besteht die Gefahr, dass es aufgrund von Alkali-Kieselsäure-Reaktionen, wie sie durch stark basische Na ₂ SO ₄ -Lösungen verursacht werden					
		können, zu Ausdehnungen kommt; dies gilt be- sonders für nicht genau bekannte und beschrie- bene Prüfzuschläge.					
MgSO ₄ oder mit Na-SO	Bei Sulfatlösungen, wie sie im Freiland vor- kommen, sind üblicherweise mehrere Kationen	Eine Schicht aus Brucit kann den Probekörpern variablen Schutz bieten.					
gemischte Lösung	vorhanden, zu denen häufig Mg ²⁺ gehört. MgSO ₄ ist aggressiver als Na ₂ SO ₄ und greift besonders hüttensand- und flugaschehaltige Zemente an.	Daten lassen sich nicht so leicht mit dem Großteil der veröffentlichten Prüfdaten vergleichen, die sich auf Na ₂ SO ₄ -Lösungen beziehen.					
Regelung des pH-Werts der Lösung	Ermöglicht die Beschleunigung des Sulfatan- griffs, ohne die Verwendung von unrealistisch hohen Sulfatkonzentrationen zu erfordern.	Die Kosten für die Prüfeinrichtung, da das Verfah- ren möglichst mit einem automatischen Titrations- gerät durchgeführt werden scillte.					
	Dadurch sollte es möglich sen, nur einen Behälter für mehrere Proben zu verwenden. Die nahezu pH-neutralen Bedingungen sorgen für eine bessere Abbildung der Freilandbedin- gungen. Das kontinuierliche Eintauchen der Probe- körper verringert die Wahrscheinlichkeit der Oberflächencarbonatisierung.	Die SO ₄ ²⁻ -Konzentration muss möglicherweise regelmäßig eingestellt werden.					
Verwendung von Proben mit hohem Wasser- Zement-Wert	Beschleunigt den Schädigungsverlauf, ohne die Verwendung von unrealistisch hohen Sulfatkonzentrationen zu erfcrdern. Leicht zu erreichen, durch Einstellen des Gesteinskörnung zu Zement-Verhältnisses.	Kann wegen der Abweichung von dem in den Betonnormen (wie z. B. in EN 206-1) für Beton mit hohem Sulfatwiderstand empfohlenen Bereich des Wasser-Zement-Werts in die Kritik geraten.					
Geringe Probekörper- größe	Beschleunigt den Schädigungsverlauf, ohne die Verwendung von unrealistisch hohen Sulfatkonzentrationen zu erfcrdern. Leicht zu realisieren. Reduziert den für die Lagerung der Probekörper erforderlichen Platzbedarf.	Sehr kleine Probekörper (z. B. Würfel von 12,5 mm Kantenlänge) haben eine größere Schwankungsbreite als größere Probekörper.					
Erhöhte Temperatur	Beschleunigt den Schädigungsverlauf.	Verschiedene Bindemittelarten reagieren unter- schiedlich auf erhöhte Prüftemperaturen.					
		Diese Bedingungen sind für die meisten Freiland- bedingungen nicht maßgeblich.					
Niedrige Temperatur	Dies führt zu einer für die meisten Bindemittel strengeren Prüfung, da die weitere Hydratation gehemmt wird.	Verschiedene Bindemittelarten reagieren unter- schiedlich auf die Bedingungen des Sulfatangriffs bei niedrigen Temperaturen.					
	Ermöglicht die Beurteilung des Potentials für die Thaumasit-Form des Sulfatangriffs (TSA).						
	Korreliert besser mit den in Europa vorherr- schenden Freilandbedingungen als das Labor- Normalklima von 20 °C.						
Kurze	Beschleunigt den Schädigungsverlauf.	Übertreibt das Risiko signifikanter Schäden bei					
Nachbehand- lungsphasen	Minimiert das Risiko, dass sich vor der Ein- wirkung der Sulfatlösung eine carbonatisierte Oberflächenschutzschicht bildet.	langsam reagierende Bestandteile wie Flugasche oder Puzzolan enthalten.					

Tabelle 2: Beurteilung der verschiedenen Lagerungsbedingungen zur Ermittlung des Sulfatwiderstandes [CEN/TR 15697, 2008]

Bei der im Jahre 1984 eingeführten Prüfung der Sulfatbeständigkeit von Zementmörteln nach ASTM C 1012 wurde anfänglich ein Lösungsgemisch von 4.3% MgSO₄ und 2.5% Na₂SO₄ eingesetzt. Seit 1987 wird allerdings eine Lösung mit nur 5% Na₂SO₄ verwendet, da man zur Ansicht gelangt war, dass die gemischten Lösungen zu verwirrenden Ergebnissen führen.



5.2 Ausgewählte Prüfverfahren an Beton

Im Folgenden werden drei verschiedene Verfahren kurz beschrieben sowie Prüfresultate von verschiedenen Betonmischungen vorgestellt und diskutiert.

5.2.1 SIA-Verfahren

Bei der Prüfung nach SIA 262/1, Anhang D werden sechs Betonbohrkerne (Ø 28 mm, Länge 150 mm) verwendet, an denen zu Beginn die Ausgangslänge bestimmt wird. Anschliessend werden die Prüfkörper fünf Tage in einer 5%-igen Natriumsulfatlösung (entspricht 34 g $SO_4^{2^2}/l$) gelagert und darauf zwei Tage im Ofen bei 50°C getrocknet. Nach dem Trocknen wird die Länge erneut gemessen (Abbildung 18). Vor und nach dem Trocknen wird zusätzlich die Masse der Prüfkörper bestimmt. Dieser insgesamt sieben Tage dauernde Zyklus wird viermal durchgeführt.



Abbildung 18: Messapparatur zur Bestimmung der Längenänderung nach der Sulfatlagerung. Prüfkörper mit aufgeklebten Bolzen zur genauen Längenmessung.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt nach der folgenden Formel:

$$\Delta l = (\Delta l_4 - \Delta l_1) \frac{(Z + ZS)}{\sum_{n=1}^{4} \Delta m_{sn}}$$
(1)

Neben der gemessenen Längenänderung vom 1. bis zum 4. Zyklus ($\Delta l_4 - \Delta l_1$) fliessen also noch die Sulfataufnahme Δm_{sn} während jedem Zyklus und der Gehalt an Zement Z und Zusatzstoff ZS in die Auswertung ein. Beim letzten Term handelt es sich um eine Art "Extrapolationsfaktor". Er wird 1, wenn die aufgenommene Sulfatmenge der Masse entspricht, die notwendig ist, um einen C₃A von 3% im Bindemittel in Ettringit umzuwandeln. Ist die aufgenommene Sulfatmenge während der Prüfung kleiner, d.h. es handelt sich um einen Beton geringer Porosität, so wird der Extrapolationsfaktor grösser als 1 und die Sulfatdehnung Δl wird entsprechend ebenfalls grösser. Dadurch wird das mögliche Potential des Betons bezüglich einer Sulfatschädigung beurteilt, jedoch nicht deren Geschwindigkeit (Performance-Test). Ist der Tricalciumaluminat-Gehalt im Bindemittel grösser oder kleiner als 3%, sollte sich dies in einer Änderung der



gemessenen Längenänderung auswirken. Die Aussage der Sulfatprüfung ist also - wie bei jedem anderen Performance-Test auch - dass bei einer positiven (guten) Beurteilung in der Prüfung die Wahrscheinlichkeit für einen grossen Schaden am Objekt gering ist.

5.2.2 TFB-Verfahren

Die Prüfung wird drei Mörtelprismen mit den Abmessungen 40x40x160 mm oder an drei Betonbohrkernen (Ø 50 mm, Länge 150 mm). Die Prüfung wird bei einem Alter des Baustoffs von 28 ± 5 Tagen begonnen.

Als erstes werden die Prüfkörper für drei Tage bei 80°C getrocknet. Nach dem Abkühlen werden sie mit einer Natriumsulfat-Lösung von 4.4% (entspricht einer SO₄-Konzentration von 30g/l) vollständig druckgesättigt. Danach werden in dieser Lösung bei 20 ± 2 °C gelagert. Nach 1, 2, und 4 Wochen sowie nach 2, 4 und 6 Monaten wird die Länge der Prüfkörper bestimmt.

5.2.3 ASTM-Verfahren

Bei dem Verfahren nach ASTM C1012-04 wird der Sulfatwiderstand von Mörtel geprüft. Die Prüfkörper (25x25x285 mm) werden bei 23 \pm 2 °C einer Lösung von 50g Natriumsulfat pro Liter (entspricht 34 g SO₄²⁻/l) ausgesetzt, wenn der Mörtel eine Druckfestigkeit von 20 N/mm² erreicht hat. Als Messgrösse wird die Längenänderung verwendet. Die Prüfdauer beträgt 12 Monate.

5.2.4 Vergleich des Prüfverfahren nach TFB und nach SIA 262/1

An Betonmischungen mit 7 verschiedenen Zementsorten und jeweils zwei verschiedenen Zementgehalten $(320 \text{ kg/m}^3, \text{ w/z} = 0.50 \text{ und } 360 \text{ kg/m}^3, \text{ w/z} = 0.45)$ wurde der Sulfatwiderstand sowohl nach dem SIA- als auch nach dem TFB-Verfahren bestimmt [pers. Komm. J.-G. Hammerschlag]. Dabei hat sich gezeigt, dass die Sulfatdehnung nach SIA eine schlechte Korrelation mit den Dehnungen nach 24 Wochen in der TFB-Prüfung aufweist (Abbildung 19). Unter Anwendung der empfohlenen Grenzwerte für die Dehnung (SIA = 0.5‰, TFB = 1.0‰) wurde in keinem Fall ein Beton mit beiden Verfahren gleichzeitig als Beton mit ungenügendem Sulfatwiderstand eingestuft.



Abbildung 19: Sulfatdehnung nach Verfahren SIA und Dehnung nach 8 Wochen gemäss TFB-Verfahren. Offene Symbole: Zementgehalt von 320 kg/m³, geschlossene Symbole: Zementgehalt von 360 kg/m³. Gestrichelte Linien: empfohlene Grenzwerte.

Mit dem TFB-Verfahren haben die Betone mit den Zementen CEM I 42.5 N und CEM II/B-M (V-LL) 32.5 R mit beiden Zementgehalten den Grenzwert nicht erfüllt, während dies beim SIA-Verfahren mit dem CEM III/B 32.5 N HS und dem CEM II/A-D 52.5 R, jedoch nur beim höheren Zementgehalt der Fall war.



Während die Resultate des TFB-Verfahrens die aktuellen Erfahrungen in der Praxis betreffend Sulfatwiderstand relativ gut widerspiegeln, weisen beim SIA-Verfahren diejenigen Betone einen ungenügendem Sulfatwiderstand auf, die in der Praxis einen hohen Widerstand gegen Sulfatangriff zeigen.

Der Grund für die der Praxis widersprechenden Resultate beim SIA-Verfahren liegt mit grösster Wahrscheinlichkeit in der Berücksichtigung der Sulfataufnahme in der Formel (1). Mit zunehmender Dichte des Betons nimmt die Sulfataufnahme ab, wodurch der Extrapolationsfaktor in der Formel (1) ansteigt. Da Zemente mit Hochofenschlacke und Silicastaub zu einem wesentlich dichteren Porengefüge führen, wird der Sulfatwiderstand von Betonen hergestellt aus solchen Mischzementen durch die Auswertungsformel stark benachteiligt. Auf der anderen Seite schneiden poröse Betonmischungen mit einer hohen Sulfataufnahme wegen der Auswertformel relativ gut ab (s. HS-Zemente in Abbildung 19 und 20)

Trägt man nur die im SIA-Verfahren gemessene Dehnung gegen die Dehnung des TFB-Verfahrens auf, bleibt die Korrelation allerdings immer noch schlecht (Abbildung 20). Zudem zeigen bei dieser Auswertung die beiden Betone mit CEM I 42.5 HS im SIA-Verfahren die grössten Dehnungen. Wird beim SIA-Verfahren die gemessene Dehnung als massgebende Grösse betrachtet, ist die Differenz zwischen den Mischungen mit einem Zementgehalt von 320 respektive 360 kg grösser.



Abbildung 20: Gemessene Dehnung am Ende des vierten Zyklus nach Verfahren SIA und Dehnung nach 8 Wochen gemäss TFB-Verfahren. Offene Symbole: Zementgehalt von 320 kg/m³, geschlossene Symbole: Zementgehalt von 360 kg/m³. Gestrichelte Linien: empfohlene Grenzwerte.

Mehrheitlich kann beim Verfahren nach SIA ein deutlicher Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Zementgehalten erkannt werden, während beim TFB-Verfahren der Unterschied zwischen den verschiedenen Zementen dominant ist. Kritisch scheint beim TFB-Verfahren die relativ hohe Trocknungstemperatur von 80°C zu sein, welche unter Umständen zur Zerstörung einzelner Mineralphasen (z. Bsp. Ettringit) führen kann.

Ein Vorteil der Prüfung nach dem SIA-Verfahren ist die kurze Prüfdauer von vier Wochen, welche eine Kontrolle der laufenden Produktion und eine rasche Korrektur bei Nichterfüllen ermöglicht.

6. Zusammenfassung

Der Sulfatangriff auf Mörtel und Beton ist ein komplexes Thema, in dem selbst nach hunderten von Studien immer noch viele Fragen offen sind. Die Vergleichbarkeit der Resultate verschiedener Laboruntersuchungen ist schwierig, da Prüfmethode, verwendeten Zemente, Zusatzstoffe und Mischungsrezepturen variieren. Entsprechend gibt es auch viele widersprüchliche Resultate. Die in Laborprüfungen verwendete Bandbreite an Sulfatlösungen ist relativ klein; es werden meist Natriumsulfat-Lösungen, seltener Magnesiumsulfat-Lösungen oder Schwefelsäure eingesetzt. Wichtig ist, sich bewusst zu werden, dass der Sulfatwiderstand eines spezifischen Bindemittelssystems in Abhängigkeit der Zusammensetzung der angreifender Lösung stark variieren kann:



- Sulfatbeständiger Portlandzement zeigt sich widerstandsfähig gegenüber einem Angriff mit Natriumsulfat-Lösung, da die Menge an gebildetem Ettringit klein ist. Bei einem Angriff durch Magnesiumsulfat-Lösung bietet er gegenüber einem gewöhnlichen Portlandzement keine wesentlichen Vorteile, da die Schädigung durch einen Calciumentzug aus dem C-S-H eintritt. Bei einem Angriff durch Schwefelsäure ist die Widerstandsfähigkeit ebenfalls nicht erhöht.
- Der Einsatz von grösseren Anteilen an Kalksteinmehl verringert den Sulfatwiderstand beim Angriff durch Natriumsulfat-Lösung, da der Kalk eine Karbonat-Quelle für die Thaumasitbildung darstellt. Dasselbe trifft auf einen Angriff durch Magnesiumsulfat-Lösung zu, zumal bei einem hohen Anteil (≥20%) an Kalksteinmehl in der Regel die Porosität und Permeabilität erhöht sind. Einzig bei einem Angriff durch Schwefelsäure kann der Einsatz von Kalksteinmehl ein Vorteil sein, da die Pufferkapazität erhöht wird.
- Mikrosilika, Flugasche, Metakaolin und Hochofenschlacke haben generell einen ähnlichen Einfluss auf den Sulfatwiderstand. Sie haben den Vorteil, dass sie in der Regel die Permeabilität verringern. Dadurch dringt das Sulfat langsamer ein. Bei einem Angriff durch Natriumsulfat-Lösung wird dadurch ein Vorteil erzielt. Weil aber die Menge an vorhandenem Portlandit reduziert ist, einerseits durch den Verdünnungseffekt der Zusatzstoffe und andererseits durch das Binden von Portlandit in C-S-H, ist der Widerstand bei einem Angriff durch Magnesiumsulfat-Lösung reduziert; das C-S-H wird viel schneller angegriffen, was zu einem Festigkeitsverlust führt. Die Resultate bezüglich eines Angriffs durch Schwefelsäure sind so widersprüchlich, dass keine allgemeinen Schlussfolgerungen möglich sind. Bei Flugasche und Hochofenschlacke gilt es zu bedenken, dass ihre Zusammensetzung und damit ihre Wirkung bei einem Sulfatangriff schwanken können.
- Bei jedem Bindemittelsystem führt die Reduktion des w/b zu einer Verbesserung des Sulfatwiderstandes.

Wie bei jedem beschleunigten Prüfverfahren stellt sich auch beim Sulfatwiderstand die Frage der Übertragbarkeit der Ergebnisse aufs Bauwerk. Die grundsätzlichen Unterschiede zwischen Laborprüfung und Bauwerk sind:

- Am Bauwerk herrschen meistens dynamische Verhältnisse verbunden mit einer Auslaugung.
- Die Zusammensetzung der sulfathaltigen Lösungen ist komplex und in der Regel viel schwächer mineralisiert als bei den Laborprüfungen.
- Schäden treten vor allem lokal an Schwachstellen auf und äussern sich als Verlust von Haftung und Festigkeit.

Je nach Art des Angriffes weist jeder Zement unterschiedliche Stärken oder Schwächen auf. Abhängig von der Rezeptur führt die Verwendung eines als sulfatresistent klassierten Zementes nicht zu einem sulfatbeständigen Beton. Deshalb ist die Definition von sulfatresistenten Zementen nicht zielführend. Wegen des massgeblichen Einflusses der Betonrezeptur erscheint es deshalb als zweckmässig, die Sulfatbeständigkeit über die Expositionsklassen mit entsprechenden Anforderungen an den Beton zu definieren.

Ob der Weg zur "Sulfatbeständigkeit" über die Klassifikation weitere Zemente als "sulfatbeständig" führt oder über Anforderungen an Beton für die Expositionsklassen XA, ist letztlich ein strategischer Entscheid.

Im ersten Fall müssten in der SN EN 197-1:2000 neue Zemente als sulfatbeständig klassiert werden. Ein Beton, der aus sulfatbeständigem Zement hergestellt würde, müsste aber immer noch mit dem Verfahren nach SIA 262/1 geprüft werden. Im zweiten Fall wäre die Prüfung ebenfalls notwendig, aber die Wahl der Zemente wäre offen und würde in dieser Hinsicht auch zukünftigen Zemententwicklungen Rechnung tragen. In einem ersten Schritt müsste der NA3 der SN EN 201-6:2000 um die Expositionsklassen XA erweitert werden. In einem zweiten Schritt könnten im NA5 der EN 206-1:2000 Grenzwerte für die Prüfung eingeführt werden. Das zweite Szenario würde dem Ansatz entsprechen, der bei den Expositionsklassen XC, XD und XF gewählt wurde. Obwohl es zum Beispiel beim Chloridwiderstand grosse zementspezifische Unterschiede gibt, werden die Anforderungen nicht über den Zement sondern über den Beton definiert.

Ein grundsätzliches Problem bei beiden Szenarien ist die Prüfung des Sulfatwiderstandes nach SIA 262/1. Die bisherigen Erfahrungen mit der Prüfung zeigen, dass sowohl bezüglich Reproduzierbarkeit als auch Aussagekraft erhebliche Probleme bestehen. In einem laufenden ASTRA-Projekt (Dauer: Juni 2008 bis Juni



2010) werden die bei der Prüfung ablaufenden Prozesse beleuchtet und die Aussagekraft des Verfahrens untersucht. Es ist damit zu rechnen, dass die Prüfung modifiziert werden muss. Eine allfällige Modifikation müsste in einem Folgeprojekt validiert und die Modifikation anschliessend in der SIA 262/1 verankert werden.

Auch nach einer möglichen Modifikation der Normen, der nationalen Anhänge sowie des Prüfverfahrens wird es immer noch Beton geben, der durch Sulfatangriff geschädigt werden wird. Dies ist auch der Bewehrungskorrosion, chloridinduziert oder karbonatisierungsbedingt, oder bei Frost-Tausalz bedingten Schäden so. Das Ziel der laufenden Bestrebungen ist es, Rahmenbedingungen zu schaffen, welche die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Betonschäden durch Sulfatangriff minimieren.

7. Literatur

Al-Amoudi O.S.B., Maslehuddin M., Saadi M.M., Effect of magnesium sulfate and sodium sulfate on the durability performance of plain and blended cements. ACI Materials Journal, 1995, 92, 15-24.

ASTM C 1012, Standard test method for length change of hydraulic-cement mortars exposed to a sulfate solution, ASTM International, 2004.

Bensted J., Thaumasite - direct, woodfordite and other possible formation routes. Cement and Concrete Composites, 2003. 25, 873-877.

Breitenbücher R., Heinz D., Lipus K., Paschke J., Thielen G., Urbonas L., Wisotzky F., Sachstandbericht - Sulfatangriff auf Beton. DAfStb, Heft 554, Berlin, 2006.

Cao H.T., Bucea L., Ray A., Yozghatlian S., The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements. Cement and Concrete Composites, 1997, 19, 161-171.

CEN/TR 15697, Zement - Prüfung der Leistungsfähigkeit hnsichtlich des Sulfatwiderstandes - Bericht zum Stand der Technik. DIN-Fachbericht, 2008.

Chang Z., Song X., Munn R., Marosszeky M., Using limestone aggregates and different cements for enhancing resistance of concrete to sulphuric acid attack. Cement and Concrete Research, 2005, 35, 1486-1494.

Cohen M.D., Mather B., Sulfate attack on concrete - Research needs. ACI Materials Journal, 1991, 88, 62–69.

Corr D.J., Monteiro P.J.M., Kurtis K.E., Kiureghian A.D., Sulfate Attack of Concrete: Reliability Analysis, ACI Materials Journal, 2001, 98, 99-104.

De Belie N., Monteny J., Beeldens A., Vincke E., Van Gemert D., Verstraete W., Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes. Cement and Concrete Research, 2004, 34, 2223-2236.

Faucon P., Adenot F., Jacquinot J.F., Petit J.C., Cabrillac R., Jorda M., Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation. Cement Concrete Research 1998, 28, 847-857.

Faucon P., Adenot F., Jorda M., Cabrillac R., 'Behaviour of crystallized phases of Portland cement upon water attack', Materials and Structures, 1997, 30, 480-485.

Faucon P., Le Bescop P., Adenot F., Bonville P., Jacquinot J.F., Pineau F., Felix B., Leaching of cement: study of the surface layer. Cement Concrete Research, 1996, 26, 1707-1715.

Ganjian E., Pouya H.S., Effect of magesium and sulfate ions on durability of silica fume blended mixes exposed to the seawater tital zone. Cement and Concrete Research, 2005, 35, 1332-1343.



Ganjian E., Pouya H.S., The effect of Persian Gulf tidal zone exposure on durability of mixes containing silica fume and blast furnace slag. Construction and Building Materials, 2009, 23, 644-652.

Gollop R.S., Taylor H.F.W., Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack III. Sulfate-resisting Portland cement: Reactions with sodium and magnesium sulfate solutions. Cement and Concrete Research, 1995, 25, 1581-1590.

Gollop R.S., Taylor H.F.W., Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. IV. Reactions of a slag cement paste with sodium and magnesium sulfate solutions. Cement and Concrete Research, 1996, 26, 1013-1028.

Gollop R.S., Taylor H.F.W., Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. V. Comparison of different slag blends. Cement and Concrete Research, 1996, 26, 1029-1044.

Gollop, R.S., Taylor, H.F.W., Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary portland cement paste. Cement and Concrete Research, 1992, 22, 1027-1038.

Grube H., Rechenberg W., Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wässer. Beton, 1987a, 11, 446-451.

Grube H., Rechenberg W., Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wässer (Fortsetzung)', Beton 1987b, 12, 495-498.

Haga K., Shibata M., Hironaga M., Tanaka S., Nagasaki S., Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. Cement Concrete Research, 2005. 35 (5), 943-950.

Haga K., Sutou S., Hironaga M., Tanaka M., Nagasaki S., Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste. Cement Concrete Research 2005b, 35, 1764-1775.

Higgins D.D., Increased sulphate resistance of ggbs concrete in the presence of carbonate. Cement Concrete Composites, 2002, 26, 913-919.

Hobbs D.W.,. Taylor M.G, Nature of the thaumasite sulfate attack mechanism in field concrete. Cement and Concrete Research, 2000, 30, 529-533.

Holzer L., and Romer M., Corrosion of concrete: Assessing the mechanisms. Proceedings of the 7th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Delft, 1999, 67-79.

Irassar E.F., Di Maio A., Batic O.R., Sulfate attack on concrete with mineral admixtures. Cement and Concrete Research, 1996, 26, 113-123.

Irassar E.F., Sulfate attack on cementitious materials containg limestone filler - a review., Cement and Concrete Research, 39 (2009) 241-254.

Juel I., Herfort D., Gollop R., Konnerup-Madsen J., Jakobsen H.J., Skibsted J., A thermodynamic model for predicting the stability of thaumasite. Cement Concrete Composite, 2003, 25, 867-872.

Kamali S., Moranville M., Leclercq S., Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: experiments and modelling. Cement Concrete Research, 2008, 38, 575-585.

Kollmann H., Strübel G., Untersuchungen über Ausblühungs- und Treiberscheinungen durch Sulfate, Teil 1. Betonwerk und Fertigteil-Technik, 1978. 10, 609-613.

Kollmann H., Untersuchungen über Ausblühungs- und Treiberscheinungen durch Sulfate, Teil 2. Betonwerk und Fertigteil-Technik, 1979, 11, 671-677.

Lea F.M., The Chemistry of Cement and Concrete, Arnold, London, 1970.

Lee S.T., Moon H.Y., Swamy R.N., Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss. Cement Concrete Composites, 2005, 27, 65-76.



Lipus K., Puntke S., Sulfatwiderstand unterschiedlich zusammengesetzter Betone. Betontechnolgische Berichte VDZ, 2003, 169-180.

Lothenbach B., Le Saout G., Gallucci E., Scrivener K., Influence of limestone on the hydration of Portland cements. Cement Concrete Research, 2008, 38, 848-860.

Lothenbach B., Wieland, E., A thermodynamic approach to the hydration of sulphate resisting Portland cement. Waste Management, 2006, 26, 706-719.

Lukas W., Betonzerstörung durch SO₃ - Angriff unter Bildung von Thaumasit und Woodfordit. Cement and Concrete Research, 1975. 5, 503-518.

Mainguy M., Tognazzi C., Torrenti J.M., Adenot F., Modelling of leaching in pure cement paste mortar. Cement Concrete Research, 2000, 30, 83-90.

Maltais Y., Samson E., Marchand J., Predicting the durability of Portland cement systems in aggressive environments - laboratory validation. Cement Concrete Research, 2004, 34, 1579-1589.

Marchand J., Samson E., Maltais Y., Beaudoin J.J., Theoretical analysis of the effect of weak sodium sulfate solutions on the durability of concrete. Cement and Concrete Composites, 2002, 24, 317-329.

Mehta P.K., Sulfate attack on concrete—a critical review. In: Materials science of concrete III, American Ceramic Society, 1993, 105–130.

Metha P.K., Mechanism of sulfate attack on Portland cement concrete-another look. Cement and Concrete Research, 1983, 13, 401-406.

Metha, P.K., Sulphate resistance of blended cements. Proceedings of the International Workshop on the use of fly ash, silica fume and other siliceous Materials in Concrete, Concrete 88, 1988, 337-351.

Monteiro P.J.M., Kurtis K.E., Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack. Cement and Concrete Research, 2003, 33, 987-993.

Monteny J., De Belie N., Vincke E., Verstraete W., Taerwe L., Chemical and microbiological tests to simulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete. Cement and Concrete Research, 2001, 31, 1359-1365.

Monteny J., Vincke E., Beeldens A., De Belie N., Taerwe L., Van Gemert D., Verstraete W., Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. Cement and Concrete Research, 2000, 30, 623-634.

Mori T., Nonaka T., Tazaki K., Koga M., Hikosaka Y., Noda S., Interactions of nutrients, moisture and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipes. Water Research, 1992, 26, 29-37

Neville A., The confused world of sulfate attack on concrete. Cement and Concrete Research, 2004, 34, 1275-1296.

Pfiffner M., Holzer L., Schädigungsmechanismen der Betonkorrosion inTunnelbauwerken. BUNDESAMT FÜR STRASSEN, Forschungsauftrag ASTRA 1999 / 145, 2001.

Planel D., Sercombe J., Le Besop P., Adenot F., J.M., T., Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack: kinetics and size effect. Cement Concrete Research, 2006, 36, 137-143.

Romer M., Holzer L., Pfiffner M., Swiss tunnel structures: concrete damage by formation of thaumasite. Cement and Concrete Composites, 2003, 25, 1111-1117.

Santhanam M, Cohen M., Olek J., Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars. Cement and Concrete Research, 36, 2006, 2132-2137.



Santhanam M., Cohen M.D., and Ole, J., Sulfate attack research - whither now? Cement and Concrete Research, 2001, 31, 845-851.

Schmidt T., Lothenbach B., Romer M., Scrivener K., Rentsch D., Figi R., A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation. Cement and Concrete Research, 2008, 38, 337-349.

Schmidt T., Sulfate Attack and the role of internal carbonate on the formation of thaumasite. EPFL, Switzerland, Thèse No 3853, 2007.

Sibbick R.G., Crammond N.J., Metcalf D., The microscopical characterisation of thaumasite. Cement and Concrete Composites, 2003, 25, 831-837.

Skalny J., Marchand J., Odler I., Sulfate attack on concrete. Modern concrete technology, ed. A. Bentur and S. Mindess. 2002, 10, London: Spon Press. p. 217.

Taylor H.F.W., Famy C., Scrivener K.L., Delayed ettringite formation. Cement Concrete Research, 2001, 31, 683-693.

Taylor, H.F.W., Cement Chemistry. 1997 (London: Thomas Telford).

Tian B., Cohen M.D., Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?. Cement Concrete Research, 2000, 30, 117–123.

Torres S.M., Kirk C.A., Lynsdale C.J., Swamy R.N., Sharp J.H., Thaumasite-ettringite solid solutions in degraded mortars. Cement and Concrete Research, 2004, 34, 1297-1305.

Torres S.M., Sharp J.H., Swamy R.N., Lynsdale C.J., Huntley S.A., Long term durability of Portlandlimestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack. Cement and Concrete Composites 2003, 25, 947-954.

Wee T.H., Zhu J., Chua H.T., Wong S.F., Resistance of blended cement pastes to leaching in destilled water at ambient and higher temperatures. ACI Materials Journal 2001, 98, 184-193.

Yokozeki K., Watanabe K., Sakata N., Otsuki N., Modeling of leaching from cementitious materials used in underground environment. Applied Clay Science, 2004, 26, 293-308.