

Sulfatwiderstand unterschiedlich zusammengesetzter Betone

Sulfate resistance of concretes with different compositions

Übersicht

Nach der in Deutschland gültigen Betonnorm DIN EN 206-1/DIN 1045-2 sind bei einem möglichen Sulfatangriff der Expositionsklassen XA2 (bis 3 000 mg Sulfat/l) und XA3 (> 3 000 mg Sulfat/l) HS-Zemente einzusetzen. Seit 1996 können bei einer Exposition bis 1 500 mg Sulfat/l anstelle von HS-Zementen auch Zement/Flugasche-Gemische verwendet werden. Die den Regelungen zugrunde liegenden Untersuchungen und Prüfverfahren wurden bei 20 °C Raumtemperatur durchgeführt. Die besonders bei Gründungsbauwerken auftretenden niedrigeren Temperaturen werden dadurch jedoch nicht erfasst. Ausgehend von der Beobachtung einer speziellen Form des Sulfatangriffs, der schädigenden Thaumasitbildung, geriet insbesondere während der letzten drei Jahre das Verhalten von Betonen und Mörteln bei einem Sulfatangriff in Verbindung mit niedrigen Temperaturen in die Diskussion. Die Untersuchungen, über die hier berichtet wird, hatten zum Ziel, die Erkenntnisse zum Sulfatwiderstand bei niedrigen Temperaturen zu verbessern. Insbesondere sollte das Verhalten von Zement/Flugasche-Gemischen geprüft und Ursachen einer möglichen schädigenden Thaumasitbildung untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden Prüfkörper aus unterschiedlich zusammengesetzten Mörteln und Betonen einem definierten Sulfatangriff (Sulfatlagerung) ausgesetzt. Die fallweise beobachteten Schädigungen äußerten sich sowohl als Dehnungen und Rissbildungen als auch in Form von Gefügeveränderungen. Diese wurden in Abhängigkeit von den eingesetzten Zementen und Zementbestandteilen erfasst und ausgewertet. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass HS-Zemente nach DIN 1164 nicht nur bei 20 °C, sondern auch bei niedriger Temperatur (hier 8 °C) die Eigenschaft „hoher Sulfatwiderstand“ aufweisen. Solche HS-Zemente eignen sich also für Bauwerke, die einem möglichen Sulfatangriff (Expositionsklasse XA1 bis XA3 nach DIN EN 206-1) ausgesetzt sind, unabhängig von der zu erwartenden Umgebungstemperatur. Zement/Flugasche-Gemische zeigten bei niedriger Temperatur einen deutlich verringerten Sulfatwiderstand, im Vergleich zu Prüfungen bei 20 °C. Die Bedeutung dieses Ergebnisses für die Baupraxis muss jedoch noch weiter untersucht werden. Eine schädigende Thaumasitbildung wurde bei niedriger Temperatur nur bei den Mörteln und Betonen festgestellt, die auch bei 20 °C keinen ausreichenden Sulfatwiderstand aufwiesen. Die typischen Thaumasitschäden traten nur da auf, wo zuvor eine Schädigung durch sekundäre Ettringitbildung stattgefunden hatte. Mörtel und Betone aus HS-Zementen, auch in Kombination mit Kalksteinmehl- und/oder Flugaschezusatz, blieben in allen Untersuchungen ungeschädigt.

Abstract

According to the concrete standard DIN EN 206-1/DIN 1045-2, which applies in Germany, high sulfate-resisting cements have to be used for possible sulfate attack of the exposure classes XA2 (up to 3 000 mg sulfate/l) and XA3 (> 3 000 mg sulfate/l). Since 1996 it has also been permissible to use cement/fly ash mixtures instead of high sulfate-resisting cements for exposure up to 1 500 mg sulfate/l. The investigations and test methods on which the regulations are based were carried out at a room temperature of 20 °C. However, this does not cover the lower temperatures which may occur, especially with foundation structures. Based on the observation of a specific type of sulfate attack – the damaging formation of thaumasite – there has been a debate, especially during the last three years, about the behaviour of concretes and mortars during sulfate attack in conjunction with low temperatures. The investigations which are reported here were aimed at improving the understanding of sulfate resistance at low temperatures. In particular, the intention was to test the behaviour of cement/fly ash mixtures and investigate causes of possible damaging thaumasite formation. Test pieces made of mortars and concretes with different compositions were therefore exposed to a specific sulfate attack (sulfate storage). The damage observed in some cases was apparent not only as expansion and cracking but also in the form of changes to the microstructure. These were recorded and evaluated in relation to the cements and cement constituents used. The results of the investigation showed that high sulfate-resisting cements complying with DIN 1164 exhibit the property of “high sulfate resistance” not only at 20 °C but also at low temperature (in this case 8 °C). Such high sulfate-resisting cements are therefore suitable for structures which are exposed to possible sulfate attack (exposure classes XA1 to XA3 as defined in DIN EN 206-1), regardless of the expected ambient temperature. Cement/fly ash mixtures exhibited significantly reduced sulfate resistance at low temperature when compared to tests at 20 °C. However, the significance of this result for building practice must be investigated further. Damaging thaumasite formation at low temperature was detected only in the mortars and concretes which did not exhibit adequate sulfate resistance even at 20 °C. The typical thaumasite damage occurred only where there had been previous damage through secondary ettringite formation. Mortars and concretes made with high sulfate-resisting cements, including in combination with added limestone meal and/or fly ash, remained undamaged in all investigations.

1 Einleitung

Sulfathaltige Wässer, Böden und Gase stellen eine potenzielle Gefährdung für die Dauerhaftigkeit von Betonbauwerken dar. Kommt es zu einem Sulfatangriff und hat der Beton oder Mörtel keinen ausreichenden Widerstand gegenüber den angreifenden Sulfationen, sind Schädigungen die Folge. Diese reichen von Trei-

1 Introduction

Water, soils and gases which contain sulfate represent a potential threat to the durability of concrete structures. If a sulfate attack occurs and the concrete or mortar does not have sufficient resistance to the attacking sulfate ions then damage results. This damage ranges from expansion phenomena to weakening of the microstruc-

erscheinungen bis hin zu Entfestigungen. Um solch schädigende Reaktionen zu vermeiden, enthalten die Regelwerke in Deutschland Festlegungen zur Herstellung und zum Einsatz von Beton mit hohem Sulfatwiderstand. Darin werden sowohl Expositionsclassen für das angreifende Medium als auch entsprechende betontechnologische Maßnahmen vorgegeben. In DIN 4030 (1991), DIN EN 206-1/ DIN 1045-2 und DIN 1164 (2000) sowie in der Anwendungsrichtlinie des DAfStb für Steinkohlenflugasche [1-4] findet man die für Deutschland gültigen Regelungen (Tafel 1). Das in den Normen verankerte Sicherheitskonzept schreibt sowohl die Verwendung von Zement mit hohem Sulfatwiderstand als auch zusätzlich die Herstellung von dichtem Beton mit hohem Diffusionswiderstand vor. Der geforderte Widerstand beruht damit auf einem chemischen und einem physikalischen Anteil.

Nach DIN 1164 gelten als Zemente mit hohem Sulfatwiderstand:

- CEM I-HS, Portlandzement mit einem rechnerischen Aluminategehalt von höchstens 3 M.-% und einem Al_2O_3 -Gehalt von höchstens 5 M.-%
- CEM III/B-HS + CEM III/C-HS, Hochofenzement mit mindestens 66 M.-% Hüttensand und höchstens 34 M.-% Portlandzementklinker.

Durch die Umsetzung der beschriebenen Maßnahmen in die Praxis treten Schäden durch Sulfatangriff in Deutschland praktisch nicht mehr auf. Ähnliches gilt für die meisten anderen europäischen Länder.

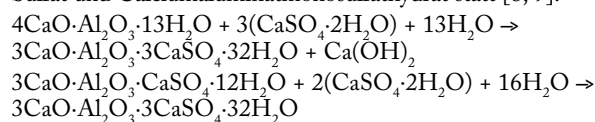
In Großbritannien wurde hingegen während der letzten 15 Jahre in über 80 Fällen eine spezielle Sulfatschädigung an Betonbau- und Mauerwerken festgestellt, die so genannte Thaumasisitform des Sulfatangriffs (im Englischen TSA „thaumasite form of sulfate attack“). Vereinzelt wurden solche Schäden auch aus anderen Ländern, z.B. in Nordamerika oder Skandinavien bekannt. Im Allgemeinen sind Betonfundamente von Brücken und Gebäuden betroffen, die im Erdboden einem starken Sulfatangriff ausgesetzt waren. Die im Erdreich vorherrschenden mittleren Temperaturen liegen in Deutschland und den benachbarten Ländern bei etwa 9 °C. Auch unter Berücksichtigung der jahreszeitlichen Schwankungen bleiben die Temperaturen im Erdboden meist deutlich unter 20 °C, der Temperatur, bei der üblicherweise die Laborprüfungen zum Sulfatwiderstand durchgeführt werden. Angestoßen durch die in Großbritannien beobachteten Thaumasisit-Schäden, wurden in der jüngeren Vergangenheit von einigen Laboratorien auch Untersuchungen zum Sulfatwiderstand von Mörteln und Betonen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt [5-7].

Am Forschungsinstitut der Zementindustrie fanden solche Untersuchungen während der letzten zweieinhalb Jahre mit folgenden Schwerpunkten statt: Zum einen sollte geprüft werden, ob niedrige Temperaturen (hier 8 °C) Einfluss auf den Sulfatwiderstand, insbesondere bei Mörteln und Betonen aus Zement/Flugasche-Gemischen haben. Zum anderen sollten die möglichen Ursachen und Mechanismen einer schädigenden Thaumasisitbildung bei Mörtel und Beton, in Abhängigkeit von den eingesetzten Zementen und ihren Zementbestandteilen untersucht werden. Diese Untersuchungen wurden über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungseinrichtungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert.

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Schädigende Reaktionen bei äußerem Sulfatangriff

Die Eigenschaft hoher Sulfatwiderstand von CEM I-HS Zementen beruht im Wesentlichen darauf, dass der Klinker kein oder nur geringe Mengen an Aluminat enthält. Bei einem Sulfatangriff stehen daher als wesentliche Reaktionspartner für das Sulfat nur die Hydrationsprodukte des Calciumaluminats zur Verfügung. Die bei einer Sulfatschädigung ablaufenden Reaktionen finden zwischen den Sulfationen und hydratisiertem Calciumaluminathydrat bzw. zwischen Sulfat und Calciumaluminatmonosulfathydrat statt [8, 9]:



Als Reaktionsprodukt entsteht dabei Ettringit. Da dieser Ettringit nicht während des „Erstarrens“ im Beton oder Mörtel gebildet

wird. To avoid these damaging reactions the regulations in Germany contain provisions concerning the production and use of concretes with high sulfate resistance. They specify exposure classes for the attacking medium as well as appropriate concrete technology measures. The regulations that apply in Germany (Table 1) are to be found in DIN 4030 (1991), DIN EN 206-1/DIN 1045-2 and DIN 1164 (2000) as well as in the application guidelines for coal fly ash issued by the DAfStb (German Association for Reinforced Concrete) [1-4]. The safety strategy on which the standards are based provides both for the use of cement with high sulfate resistance and also for the production of dense concrete with high diffusion resistance. The required resistance therefore has a chemical component and a physical component.

According to DIN 1164 the following count as cements with high sulfate resistance:

- CEM I-HS, Portland cement with a maximum calculated aluminate content of 3 wt.% and a maximum Al_2O_3 content of 5 wt.%
- CEM III/B-HS + CEM III/C-HS, blastfurnace cements containing at least 66 wt.% granulated blastfurnace slag and not more than 34 wt.% Portland cement clinker.

Implementation of the described measures has meant that in practice there is virtually no longer any damage by sulfate attack in Germany. A similar situation applies to the majority of other European countries.

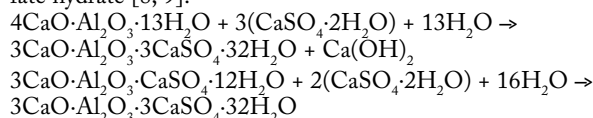
In Great Britain, on the other hand, over 80 cases of a special type of sulfate damage to concrete and masonry structures were detected over the last 15 years – the thaumasite form of sulfate attack (TSA). Such damage has also been known in isolated instances in other countries, such as North America or Scandinavia. In general it has affected concrete foundations of bridges and buildings which are exposed to severe sulfate attack in the ground. The average temperatures prevailing in the soil in Germany and adjacent countries are around 9 °C. Even taking into account the seasonal fluctuations the temperatures in the soil usually remain significantly below 20 °C, the temperature at which the laboratory tests of sulfate resistance are usually carried out. Prompted by the thaumasite damage observed in Great Britain investigations have also been carried out by some laboratories in the recent past into the sulfate resistance of mortars and concretes at low temperatures [5-7].

Such investigations have been carried out during the last two and a half years at the Research Institute of the Cement Industry focusing on the following aspects. The intention was firstly to check whether low temperatures (in this case 8 °C) affect the sulfate resistance, especially for mortars and concretes made from mixtures of cement and fly ash, and secondly to investigate the possible causes and mechanisms of harmful thaumasite formation in mortar and concrete as a function of the cements used and their cement constituents. These investigations were supported by the “Otto von Guericke” AiF (Federation of Industrial Research Associations).

2 Current state of knowledge

2.1 Harmful reactions during external sulfate attack

The high sulfate resistance property of CEM I-HS cements is based essentially on the fact that the clinker contains little or no aluminate. During a sulfate attack the only significant reaction partners available for the sulfate are the hydration products of the calcium aluminate. The reactions occurring during sulfate damage take place between the sulfate ions and hydrated calcium aluminate hydrate or between sulfate and calcium aluminate monosulfate hydrate [8, 9]:



Ettringite is produced as the reaction product. This ettringite was not formed in the concrete or mortar during the “setting”, but only afterwards, i.e. as a “secondary” product, so it is also referred to as secondary ettringite. In principle the aluminate ferrite phase exhibits analogous reactions to the aluminate phase. The reactions to form calcium aluminate ferrite hydrate and monosulfate even-

Tafel 1: Maßnahmen zur Herstellung von Beton mit hohem Widerstand gegen einen Angriff sulfathaltiger Wässer

Expositionsklasse / Sulfatkonzentration [mg SO ₄ ^{2-/l}]	Angriffsgrad	Betontechnische Maßnahme
< 200	nicht angreifend	keine
XA1/200 bis 600	schwach	Wasserzementwert ≤ 0,60; Mindestbetondruckfestigkeitsklasse C25/30
XA2/600 bis 1 500	mäßig	Wasserzementwert ≤ 0,50; Mindestbetondruckfestigkeitsklasse C35/40; HS-Zement oder Mischung aus CEM II/A-T, CEM II/B-T oder CEM III/A mit mind. 10 M.-% Flugasche bzw. CEM I, CEM II/A-S, CEM II/B-S oder CEM II/A-LL mit mind. 20 M.-% Flugasche, dabei w/(z+0,4f)
XA2/1 500 bis 3 000	mäßig	Wasserzementwert ≤ 0,50; Mindestbetondruckfestigkeitsklasse C35/40; HS-Zement
XA3/ > 3 000	stark	Wasserzementwert ≤ 0,45; Mindestbetondruckfestigkeitsklasse C35/40; HS-Zement; Schutz des Betons

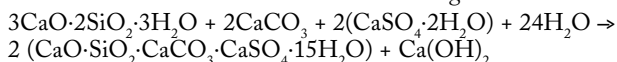
Table 1: Measures for the production of concrete with high sulfate resistance against attack by water containing sulfate

Exposure class / sulfate concentration [mg SO ₄ ^{2-/l}]	Degree of attack	Concrete technology measures
< 200	not aggressive	none
XA1/200 to 600	weak	water/cement ratio ≤ 0,60; minimum compressive strength class C25/30
XA2/600 to 1 500	moderate	water/cement ratio ≤ 0,50; minimum compressive strength class C35/40; SR-cement or mixture of CEM III/A-T, CEM III/B-T or CEM III/A with minimum 10 % by mass fly ash or even CEM I, CEM III/A-S, CEM III/B-S or CEM III/A-LL with minimum 20 % by mass fly ash, using w/(c+0,4f)
XA2/1 500 to 3 000	moderate	water/cement ratio ≤ 0,50; minimum compressive strength class C35/40; SR-cement
XA3/ > 3 000	strong	water/cement ratio ≤ 0,45; minimum compressive strength class C35/40; SR-cement; protection of the concrete

wurde, sondern erst im Nachhinein, also „sekundär“, spricht man auch von sekundärem Ettringit. Die Aluminatferritphase zeigt grundsätzlich analoge Reaktionen zu der Aluminatphase. Die Reaktionen zu Calciumaluminatferrithydrat und Monosulfat, bis hin zu Ettringit sind jedoch deutlich langsamer, wodurch in diesem Fall das Auftreten von sekundärem Ettringit deutlich vermindert ist.

Bei einem Sulfatangriff können die Sulfationen auch mit Calciumhydroxid (Portlandit) zu sekundärem Gips reagieren. Die sekundäre Gipsbildung ist in der Praxis jedoch von geringerer Bedeutung, da höhere Sulfatkonzentrationen als bei der Ettringitbildung benötigt werden oder zusätzlich Magnesiumionen vorhanden sein müssen [9, 10].

Sulfationen können auch zur Bildung von Calciumsilicatcarbonatsulfathydrat (Thaumasit) beitragen. Als Reaktionspartner für das Sulfat wird bei dieser Reaktion nicht Aluminat, sondern reaktives Siliziumdioxid und Carbonat benötigt:



Weiterhin ist diese Reaktion nur möglich, wenn ausreichend Wasser vorhanden ist und die Temperatur unterhalb von etwa 15 °C liegt. Dies ist der Grund, weshalb insbesondere Betonbauteile von Thaumasit Schäden betroffen sind, die sich im Erdreich befinden. Das für die Reaktion benötigte Carbonat kann sowohl in fester Form als calciumcarbonathaltiger Zement- oder Gesteinskörnungsbestandteil zur Verfügung stehen als auch durch carbonathaltiges Wasser oder Luft-CO₂ eingetragen werden. Das für eine Thaumasitbildung ebenfalls erforderliche Siliziumdioxid (SiO₂) liegt in der Zementsteinmatrix von Betonen und Mörteln in Form von Calciumsilicathydraten oder als noch nicht reagierte Klinker-, Hüttensand- oder Steinkohlenflugaschepartikel vor. Da Thaumasit auch bei reinen Portland-Zementsteinproben gefunden wurde, bedeutet dies, dass mit Calciumsilicathydraten prinzipiell eine SiO₂-Quelle für die Reaktion zur Verfügung steht. Die Reaktion von Calciumsilicathydrat hin zu Thaumasit bedingt eine Entfestigung des Zementsteins. Bei den beobachteten Schadensfällen hat man daher anstelle eines festen Betongefüges nur noch eine weiche Masse vorgefunden [11, 12].

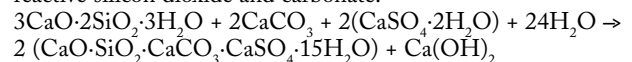
2.2 Wirksamkeit von Zement/Flugasche-Gemischen

Bis 1500 mg Sulfat/l im angreifenden Wasser ist nach der Betonnorm alternativ zu HS-Zementen auch der Einsatz von Zement/Flugasche-Gemischen möglich (Tafel 1). Diese Regelung wurde 1996

tually ending with ettringite are, however, significantly slower, so that in this case the occurrence of secondary ettringite is significantly reduced.

During a sulfate attack the sulfate ions can also react with calcium hydroxide (portlandite) to form secondary gypsum. However, in practice the secondary gypsum formation is of lesser importance as higher sulfate concentrations are required than for ettringite formation or else additional magnesium ions must be present [9, 10].

Sulfate ions can also contribute to the formation of calcium silicate carbonate sulfate hydrate (thaumasite). In this reaction the requisite reaction partners for the sulfate are not aluminate but reactive silicon dioxide and carbonate:



Furthermore, this reaction is possible only if sufficient water is present and the temperature is below about 15 °C. This is the reason why concrete components located in the soil are particularly affected by thaumasite damage. The carbonate required for the reaction can either be available in solid form as a constituent of the cement or aggregate which contains calcium carbonate or can be introduced by water which contains carbonate or by CO₂ in the air. The silicon dioxide (SiO₂) also necessary for thaumasite formation is present in the hardened cement paste matrix of concretes and mortars in the form of calcium silicate hydrates or as still unreacted clinker, blastfurnace slag or coal fly ash particles. Thaumasite has also been found in pure Portland cement samples so this means that in principle calcium silicate hydrates provide a source of SiO₂ for the reaction. The reaction of calcium silicate hydrate to form thaumasite causes weakening of the hardened cement paste. This meant that in the cases of damage observed only a soft mass was found instead of a strong concrete microstructure [11, 12].

2.2 Effectiveness of mixtures of cement and fly ash

According to the concrete standard it is possible to use mixtures of cement and fly ash (Table 1) as alternatives to high sulfate-resisting cements for levels of up to 1500 mg sulfate/l in the corrosive water. This regulation was first introduced in 1996 through the application guideline "Use of coal fly ash complying with DIN EN 450 in concrete construction" issued by the German Committee for Reinforced Concrete. The basis for this procedure is the increase in sulfate resistance, established in many investigations, when coal fly

durch die Anwendungsrichtlinie „Verwendung von Steinkohlenflugasche nach DIN EN 450 im Betonbau“ des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton erstmals eingeführt. Grundlage für diese Vorgehensweise ist die in vielen Untersuchungen festgestellte Erhöhung des Sulfatwiderstands bei Verwendung von Steinkohlenflugasche [13-17]. Bekanntermaßen existieren aber auch Untersuchungen, die diesen Zusammenhang in Frage stellen [9, 18]. Für diese Diskrepanz ist verantwortlich, dass die Wirkung von Steinkohlenflugasche auf den Sulfatwiderstand von einer Vielzahl von Einflüssen abhängt [19]. Neben dem Diffusionswiderstand des Betons sind die chemische Zusammensetzung der Flugasche, der Alkaligehalt der Porenlösung und die Kornfeinheit der Flugasche von Bedeutung.

Die grundlegenden Untersuchungen zum Sulfatwiderstand und zur Sulfatwiderstandsprüfung von Betonen und Mörteln aus Zement/Flugasche-Gemischen wurden, genauso wie die entsprechenden Untersuchungen von Betonen und Mörteln aus HS-Zementen, unter den üblichen Laborbedingungen bei 20 °C durchgeführt. Ohne Berücksichtigung blieb dabei, dass bei tieferen Temperaturen sowohl die Reaktivität verändert sein kann als auch andere Reaktionswege möglich sind, wie beispielsweise die Thaumasisbildung. Erst während der letzten Jahre wurden Untersuchungen zum Sulfatwiderstand von Betonen und Mörteln auch bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Ergebnisse zeigen, dass gerade bei Zement/Flugasche-Gemischen ein verringerter Sulfatwiderstand die Folge sein kann [20, 21, 22].

3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, die Erkenntnisse zum Sulfatwiderstand bei niedrigen Temperaturen zu verbessern. Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen dabei zwei Aspekte. Zum einen sollte das Verhalten von Zement/Flugasche-Gemischen geprüft und damit der Frage nachgegangen werden, ob der Sulfatwiderstand von Betonen und Mörteln aus normgerechten Zement/Flugasche-Gemischen durch niedrige Temperaturen beeinflusst wird. Zum anderen sollte untersucht werden, welche Ursachen und Mechanismen zu einer schädigenden Thaumasisbildung in Mörtel und Betonen führen können. In diesem Zusammenhang sollte geprüft werden, welche Zemente und Bindemittelgemische, insbesondere auch Zement/Flugasche-Gemische, gegenüber einer schädigenden Thaumasisbildung ausreichend widerstandsfähig sind und welche nicht.

4 Untersuchte Stoffe und Prüfverfahren

Zur Herstellung von Mörtel- und Betonprüfkörpern wurden bei den Untersuchungen fünf verschiedene Zemente, drei Portlandzemente, ein Portlandkalksteinzement und ein Hochofenzement eingesetzt. Die eingesetzten Zemente bestanden nur aus genormten Hauptbestandteilen und Sulfatträger und waren frei von Nebenbestandteilen. Bei der Auswahl der Portlandzemente wurde darauf geachtet, dass diese unterschiedliche Aluminatgehalte aufwiesen. Bei einem der Portlandzemente und dem Hochofenzement handelte es sich um HS-Zemente nach DIN 1164.

Zur Herstellung der Zement/Flugasche-Gemische wurden zwei Steinkohlenflugaschen nach DIN EN 450 ausgewählt, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, physikalischen und mineralogischen Eigenschaften sowie ihrer puzzolanischen Aktivität unterschieden. Darüber hinaus wurde eine durch das Deutsche Institut für Bautechnik bauaufsichtlich zugelassene Braunkohlenflugasche in die Untersuchungen einbezogen. Die Flugaschen wurden in Masseanteilen von 20 M.-%, 30 M.-% und 40 M.-% eingesetzt.

Für die Untersuchungen zur Thaumasisbildung wurden Mörtel aus Zement/Kalksteinmehl-Gemischen hergestellt. Zwei Kalksteinmehle mit unterschiedlichen Calciumcarbonat-Gehalten sowie ein chemisch reines Calciumcarbonatpulver wurden zu 5 M.-% und 15 M.-% eingesetzt. Mischungen mit 15 M.-% entsprachen Portlandkalksteinzementen (CEM II/A-LL) und Mischungen mit 5 M.-% Kalksteinmehl entsprachen Zementen mit einer nach der Zementnorm maximal erlaubten Menge an Nebenbestandteil. Die Betone wurden aus den „kalksteinfreien“ Zementen und calciumcarbonathaltigen Gesteinskörnungen hergestellt. Als Gesteinskörnung wurden neben Quarz drei Kalksteinsplitt mit unterschiedlichen Calciumcarbonatgehalten verwendet.

ash is used [13-17]. It is known, however, that investigations also exist that cast doubt on this relationship [9, 18]. This discrepancy occurs because the effect of coal fly ash on sulfate resistance depends on a large number of influencing factors [19]. The chemical composition of the fly ash, the alkali content of the pore solution and the fineness of the fly ash are also important in addition to the diffusion resistance of the concrete.

The basic investigations into the sulfate resistance and the testing of sulfate resistance of concretes and mortars made from mixtures of cement and fly ash were, like the corresponding investigations of concretes and mortars made with high sulfate-resisting cements, carried out under the usual laboratory conditions at 20 °C. This did not take account of the fact that the reactivity can be changed and other reaction paths, such as the formation of thaumasite, are possible at lower temperatures. Only in recent years have investigations into the sulfate resistance of concretes and mortars also been carried out at low temperatures. The results show that the consequence can be reduced sulfate resistance, especially with mixtures of cement and fly ash [20, 21, 22].

3 Aim and extent of the investigations

The aim of the investigations was to improve the understanding of sulfate resistance at low temperatures. The investigations focused on two aspects. The intention was firstly to check the behaviour of mixtures of cement and fly ash and hence examine the question as to whether the sulfate resistance of concretes and mortars made with mixtures of cement and fly ash complying with the standards is effected by low temperatures, and secondly to investigate the causes and mechanisms that can lead to harmful thaumasite formation in mortars and concretes. In this connection the intention was to check which cements and mixtures of binders, especially mixtures of cement and fly ash, are sufficiently resistant to harmful thaumasite formation and which are not.

4 Test methods and materials investigated

Five different cements – three Portland cements, one Portland limestone cement and one blastfurnace cement – were used in the investigations for producing mortar and concrete test pieces. The cements used consisted only of standardized main constituents and sulfate agent and were free from secondary constituents. When the Portland cements were selected it was borne in mind that they contained different levels of aluminate. One of the Portland cements and the blastfurnace cement were high sulfate-resisting cements complying with DIN 1164.

Two coal fly ashes complying with DIN EN 450, with differing chemical compositions, physical and mineralogical properties and pozzolanic activities, were selected for producing the mixtures of cement and fly ash. A lignite fly ash with building inspectorate approval from the German Institute for Construction Technology was also included in the investigations. The fly ashes were used in proportions of 20 wt.%, 30 wt.% and 40 wt.%.

Mortars made from mixtures of cement and limestone meal were produced for investigating the thaumasite formation. Two limestone meals containing different levels of calcium carbonate as well as a chemically pure calcium carbonate powder were used in proportions of 5 wt.% and 15 wt.%. Mixtures containing 15 wt.% corresponded to Portland limestone cements (CEM II/A-LL), and mixtures containing 5 wt.% limestone meal corresponded to cements with the maximum quantity of secondary constituent permitted in the cement standard. The concretes were produced from “limestone-free” cements and aggregates containing calcium carbonate. Not only quartz but also three limestone chippings containing different levels of calcium carbonate were used as the aggregates.

4.1 Test pieces

Test pieces complying with DIN 1164 (1958) in the form of flat prisms (1 cm x 4 cm x 16 cm) and standard prisms (4 cm x 4 cm x 16 cm) were produced for the mortar tests. The water/cement ratio (water/cement) was generally 0.60. Test pieces with water/cement ratios of 0.40, 0.50 or 0.70 were also investigated at the same time. Standard prisms (4 cm x 4 cm x 16 cm) were produced for the concrete test pieces. The cement content was 600 kg/m³ and the

4.1 Prüfkörper

Für die Mörtelversuche wurden Prüfkörper nach DIN 1164 (1958) in Form von Flachprismen (1 cm x 4 cm x 16 cm) und Standardprismen (4 cm x 4 cm x 16 cm) hergestellt. Der Wasserzementwert (w/z) betrug im Allgemeinen 0,60. Parallel dazu wurden teilweise auch Prüfkörper mit Wasserzementwerten von 0,40, 0,50 oder 0,70 untersucht. Für die Betonprüfkörper wurden Standardprismen (4 cm x 4 cm x 16 cm) hergestellt. Der Zementgehalt betrug 600 kg/m³ und der Wasserzementwert 0,50. Die Gesteinskörnung wurde in den Korngrößen 0,125 mm bis 8 mm zugegeben.

4.2 Untersuchungsmethoden

Für die Untersuchungen des Sulfatwiderstands wurde ein Teil der Prüfkörper in sulfathaltiger Lösung und ein anderer Teil in Vergleichslösung gelagert. Die Beurteilung erfolgte dann aus dem Vergleich der Dehnungen der Prüfkörper nach Sulfat- und Vergleichslagerung.

Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden überwiegend in Anlehnung an das Wittekindt-Verfahren durchgeführt [23]. Die Mörtelflachprismen (w/z = 0,60) wurden dazu 1 Tag in der Form und 13 Tage unter Wasser bei 20 °C vorgelagert. Im Anschluss erfolgte die Lagerung in einer Natriumsulfatlösung (Prüflösung) bzw. in Wasser (Vergleichslösung). Da der Sulfatwiderstand bei niedrigen Temperaturen untersucht werden sollte, fanden zahlreiche Versuche bei einer niedrigeren Lagerungstemperatur (8 °C) als den üblichen 20 °C statt. Prüfkörper einer Versuchsreihe wurden parallel in unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen gelagert: 1 500 mg/l, 3 000 mg/l, 16 000 mg/l und 29 800 mg/l. Die höchste Konzentration entspricht der Vorgehensweise nach Wittekindt. Die Dehnungen der Prüfkörper wurden – solange noch intakt – nach 7, 28, 56, 91, 140, 180 und 360 Tagen Sulfatlagerung gemessen. Gleichzeitig wurde der Zustand der Prüfkörper optisch begutachtet und Schädigungen notiert.

Zur Bestimmung des dynamischen E-Moduls wurden mit einem Ultraschall-Messgerät Resonanzfrequenzmessungen an wasser- und sulfatgelagerten Standardprismen durchgeführt. Bei einem Teil der Standardprismen wurde darüber hinaus nach dem MNS-Verfahren die einaxiale Zugfestigkeit bestimmt [21].

Die Beurteilung von Schädigungsabläufen und die Bestimmung von Reaktionsprodukten erfolgte durch Gefügeuntersuchungen. Dazu wurden mittels der Pulverdiffraktometrie Phasenanalysen und mittels der Rasterelektronenmikroskopie, kombiniert mit energiedispersiver Röntgenanalyse, Elementanalysen durchgeführt.

5 Untersuchungsergebnisse

5.1 Mörtelversuche

5.1.1 Portlandzemente

Bild 1 zeigt Messergebnisse von Flachprismen aus Portlandzement. Sowohl mit w/z = 0,60 als auch mit w/z = 0,40 war das Dehnungsverhalten der Prüfmörtel bei 8 °C und 20 °C Lagerung sehr ähnlich. Die Längen der mit w/z = 0,60 hergestellten Prüfkörper waren nach 91 Tagen aufgrund von gebildeten Rissen und Abplatzungen nicht mehr messbar. Nach 180 Tagen waren die Prüfkörper dann vollständig zerfallen (siehe Abschnitt 5.2).

Die hohen Dehnungswerte der mit w/z = 0,60 hergestellten Prüfkörper bestätigen, dass Portlandzemente nicht grundsätzlich geeignet sind, Mörtel und Betone mit hohem Sulfatwiderstand herzustellen. Nur durch eine deutliche Reduzierung des Wasserzementwerts (hier auf 0,40) konnte der physikalische Widerstand durch eine hohe Dichtigkeit der Prüfkörper soweit verbessert werden, dass kaum Sulfationen in das Gefüge eindringen und schädigende Reaktionen auslösten.

5.1.2 HS-Zemente

Im Vergleich zu den unter 5.1.1 dargestellten Dehnungen von Portlandzementmörteln sind die Prüfkörper aus HS-Portlandzement auch nach langer Lagerung in Sulfatlösung nur wenig gedehnt und nicht geschädigt. Vergleichbar verhielten sich auch die Prüfmörtel aus Hochofenzement (CEM III/B-HS). Die Messergebnisse in Bild 2 zeigen dieses Verhalten auch für Mörtel, die mit einem üblich hohen Wasserzementwert von 0,70 hergestellt wurden.

water/cement ratio was 0.50. The aggregate was added in the sizes 0.125 mm to 8 mm.

4.2 Investigative methods

For the sulfate resistance investigations some of the test pieces were stored in a solution containing sulfate and some in a reference solution. The assessment was then made by comparing the expansions of the test pieces after sulfate storage and reference storage.

The Wittekindt procedure was used for most of the investigations described here [23]. The flat mortar prisms (water/cement = 0.60) were first stored for 1 day in the mould and then for 13 days under water at 20 °C. This was followed by storage in a sodium sulfate solution (test solution) or in water (reference solution). The sulfate resistance was to be investigated at the low temperatures so many of the tests were carried out at a lower storage temperature (8 °C) than the normal 20 °C. In one test series some test pieces were also stored in parallel at different sulfate concentrations: 1 500 mg/l, 3 000 mg/l, 16 000 mg/l and 29 800 mg/l. The highest concentration corresponds to the Wittekindt procedure. The expansions of the test pieces – provided they were still intact – were measured after 7, 28, 56, 91, 140, 180 and 360 days' sulfate storage. At the same time the state of the test pieces was examined visually and any damage noted.

Resonance frequency measurements were carried out with an ultrasonic test unit on standard prisms stored in water and sulfate to determine the dynamic modulus of elasticity. The uniaxial tensile strength was also determined on some of the standard prisms using the MNS method [21].

The microstructure was examined to assess the course of damage and determine the reaction products. Powder diffractometry was used for the phase analysis, and the elemental analysis was carried out using scanning electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray analysis.

5 Investigative results

5.1 Mortar tests

5.1.1 Portland cements

Figure 1 shows the test results for flat prisms made with Portland cement. The expansion behaviour of the test mortars was very similar at 8 °C and 20 °C storage both for water/cement = 0.60 and for water/cement = 0.40. The lengths of the test pieces produced with water/cement = 0.60 could no longer be measured after 91 days because of the cracking and the spalling. After 180 days the test pieces had completely disintegrated (see Section 5.2).

The high expansion values of the test pieces produced with water/cement = 0.60 confirm that Portland cements are not fundamentally suitable for producing mortars and concretes with high sulfate resistance. Only by a significant reduction in the water/cement ratio (in this case to 0.40) was it possible to improve the physical resistance to such an extent by making the test piece highly impermeable that hardly any sulfate ions penetrated into the microstructure and caused harmful reactions.

5.1.2 High sulfate-resisting cements

In contrast to the expansions of the Portland cement mortars described in 5.1.1 the test pieces made with high sulfate-resisting Portland cement expanded only slightly and were undamaged, even after long storage in the sulfate solution. The test mortars made with blastfurnace cement (CEM III/B-HS) behaved similarly. The test results in Figure 2 show the same behaviour for mortars produced with the unusually high water/cement ratio of 0.70.

As with the Portland cements complying with EN 197-1, no significant differences in expansion behaviour between storage at high and low temperatures occurred with the high sulfate-resisting cements complying with DIN 1164 that were tested. The test pieces with water/cement = 0.60 showed little (CEM I-HS) or no (CEM III/B-HS) damage even after two years' storage in sulfate solution containing 29 800 mg sulfate/l, see Figure 3.

5.1.3 Mixtures of Portland cement and fly ash

Test pieces made with mixtures of Portland cement and fly ash and of Portland limestone cement and fly ash exhibited significantly

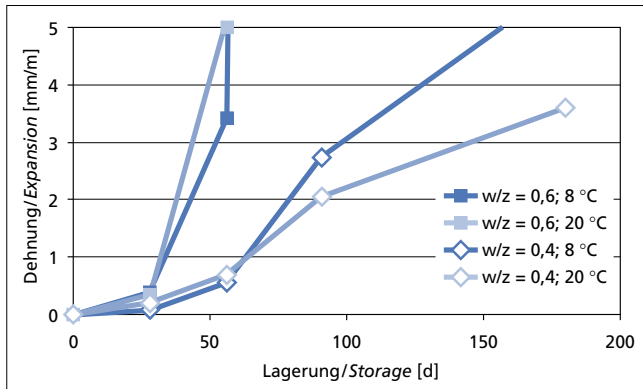


Bild 1: Dehnungsverhalten von Mörtelflachprismen aus Portlandzement (11 M.-% Aluminat) bei Lagerung in Natriumsulfatlösung (29 800 mg Sulfat/l). Die Prüfkörper wurden mit Wasserzementwerten von 0,60 und 0,40 hergestellt und bei 8 °C bzw. 20 °C gelagert.
Figure 1: Expansion behaviour of flat mortar prisms made from Portland cement (11 wt.% aluminate) after storage in sodium sulfate solution (29 800 mg sulfate/l). The test pieces were made with water/cement ratios of 0.60 and 0.40 and stored at 8 °C and 20 °C

Analog den Portlandzementen nach EN 197-1, tritt auch bei den geprüften HS-Zementen nach DIN 1164 kein signifikanter Unterschied im Dehnungsverhalten zwischen Lagerung bei hoher und niedriger Temperatur auf. Die Prüfkörper mit $w/z = 0,60$ waren auch nach zwei Jahren Lagerung in Sulfatlösung mit 29 800 mg Sulfat/l nur wenig (CEM I-HS) oder gar nicht geschädigt (CEM III/B-HS), siehe Bild 3.

5.1.3 Portlandzement/Flugasche-Gemische

Prüfkörper mit Portlandzement/Flugasche- und Portlandkalksteinzement/Flugasche-Gemischen zeigten bei 8 °C einen deutlich geringeren Sulfatwiderstand als bei 20 °C und konnten das HS-Kriterium der Schnellprüfverfahren nicht erfüllen (Bild 4). Aber auch bei 20 °C waren die Dehnungen in einigen Versuchsreihen so hoch, dass den Gemischen kein ausreichender Sulfatwiderstand bescheinigt werden konnte. Bild 5 zeigt das Dehnungsverhalten von Prüfkörpern mit Portlandzement/Flugasche-Gemischen bei 8 °C Lagerung. Danach hat kein Gemisch, auch nicht bei einem Flugasche-Anrechnungsfaktor von $k = 0,4$ oder einem geringen Wasserzementwert von 0,40, das Prüfkriterium der Schnellprüfverfahren für hohen Sulfatwiderstand bestanden. Der Dehnungsverlauf zeigt das typische Verhalten infolge einer Treibschädigung. Bild 6 zeigt das Erscheinungsbild von Prüfmörteln aus Portlandzement und solchen aus Portlandzement/Flugasche-Gemisch nach 180-tägiger Lagerung (Sulfat = 29 800 mg/l, $w/z = 0,40$) bei 8 °C. Sowohl die Prüfkörper mit dem reinen Portlandzement als auch die mit dem flugaschehaltigen Gemisch wiesen starke Schädigungen auf. Vergleichbare Ergebnisse zeigten auch die Untersu-

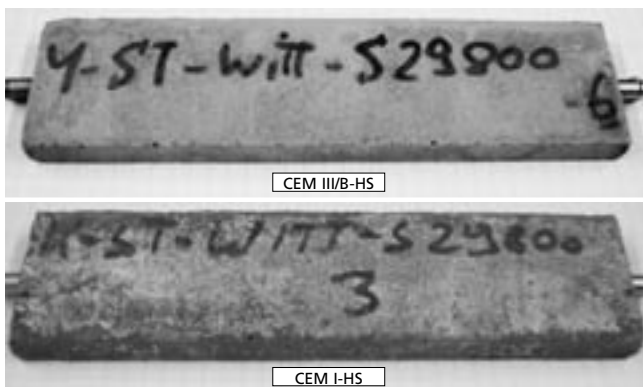


Bild 3: Mörtelflachprismen ($w/z = 0,60$) nach 2 Jahren Lagerung in Natriumsulfatlösung (29 800 mg Sulfat/l), Lagertemperatur 8 °C
Figure 3: Flat mortar prisms [$w/c = 0.60$] after 2 years storage in sodium sulfate solution (29 800 mg sulfate/l), storage temperature 8 °C

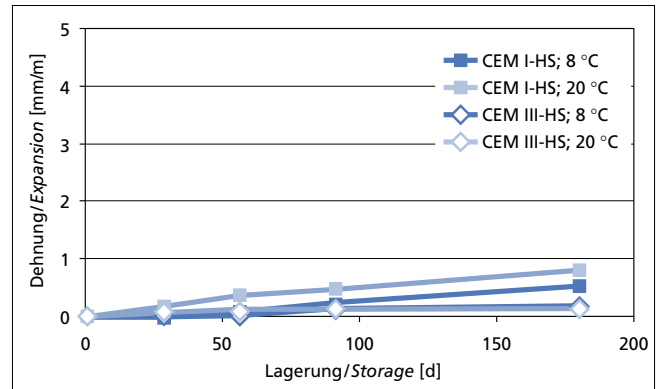


Bild 2: Dehnungsverhalten von Mörtelflachprismen aus HS-Portland- und HS-Hochofenzement bei Lagerung in Natriumsulfatlösung (29 800 mg Sulfat/l). Die Prüfkörper wurden mit einem Wasserzementwert von 0,70 hergestellt und bei 8 °C bzw. 20 °C gelagert.
Figure 2: Expansion behaviour of flat mortar prisms made from SR Portland cement and SR blastfurnace cement at storage in sodium sulfate solution (29 800 mg sulfate/l). The test pieces were made with a water/cement ratio of 0.70 and stored at 8 °C and 20 °C.

lower sulfate resistance at 8 °C than at 20 °C and were not able to fulfil the high sulfate resistance criterion of the rapid test method (Figure 4). But even at 20 °C the expansions in some test series were so high that the mixtures were not able to demonstrate adequate sulfate resistance. Figure 5 shows the expansion behaviour of test pieces made with mixtures of Portland cement and fly ash during 8 °C storage. According to this no mixture, not even with a fly ash allowance factor of $k = 0.4$ or a low water/cement ratio of 0.40, passed the rapid test method's test criterion for high sulfate resistance. The expansion behaviour exhibits the typical pattern resulting from expansion damage. Figure 6 shows the appearance of test mortars made from Portland cement and those made from mixtures of Portland cement and fly ash after 180 days' storage (sulfate = 29 800 mg/l, water/cement = 0.40) at 8 °C. The test pieces made with plain Portland cement as well as those made with the mixture containing fly ash exhibited severe damage. The investigations with mixtures of Portland limestone cement and fly ash also showed comparable results. In all cases the phase analysis confirmed the presence of secondary ettringite. Thaumasite was detected in varying proportions. Test mortars were also exposed to a concentration of 1 500 mg sulfate/l in long-term trials in order to examine the influence of the sulfate concentration in the test solution in greater detail. The investigations so far indicate that even under these conditions the mortars made with mixtures of Portland limestone cement and fly ash do not exhibit high sulfate resistance at 8 °C.

5.1.4 Mixtures of high sulfate-resisting cement and fly ash

The test pieces made with mixtures of high sulfate-resisting Portland cement and fly ash and of high sulfate-resisting blastfurnace cement and fly ash fulfilled the high sulfate resistance criterion of the Wittekindt rapid test both at 20 °C and at 8 °C. The expansions after 56 days, and also after longer storage periods, were virtually equally low for the mixtures containing fly ash (20 wt.% and 40 wt.%) and those that did not contain fly ash (Figure 7). Even after half a year's storage the test pieces still exhibited no detectable damage. This also applied to test pieces from supplementary investigations which were produced with a water/cement ratio of 0.70.

5.1.5 High sulfate-resisting cements with limestone meal

Test pieces were produced with mixtures of high sulfate-resisting blastfurnace cement and limestone meal and of high sulfate-resisting Portland cement and limestone meal. The proportions of limestone meal were 5 wt.% and 15 wt.%. None of the test pieces exhibited any expansion phenomena either at 20 °C or at 8 °C. According to the Wittekindt test all the mixtures of high sulfate-resisting cement and limestone fulfilled the high sulfate resistance criterion. Particular attention was paid to possible weakening by

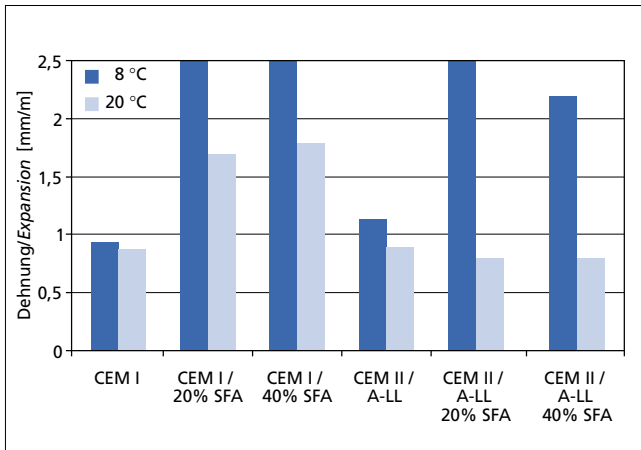


Bild 4: Dehnungsverhalten von Mörtelflachprismen aus Portlandzement/Steinkohlenflugasche- und Portlandkalksteinzement/Steinkohlenflugasche-Gemischen nach 56 Tagen Lagerung in Natriumsulfatlösung (29 800 mg Sulfat/l). Die Prüfkörper wurden mit einem Wasserzementwert von 0,60 hergestellt und bei 8 °C bzw. 20 °C gelagert.

Figure 4: Expansion behaviour of flat mortar prisms made from Portland cement/pulverized fly ash and Portland limestone cement/pulverized fly ash mixes after 56 days storage in sodium sulfate solution (29 800 mg sulfate/l). The test pieces were made with a water/cement ratio of 0.60 and stored at 8 °C and 20 °C.

chungen mit Portlandkalksteinzement/Flugasche-Gemischen. Die Phasenanalyse belegte in allen Fällen die Entstehung von sekundärem Ettringit. Thaumasil konnte in unterschiedlichen Anteilen nachgewiesen werden. Um den Einfluss der Sulfatkonzentration in der Prüflösung näher zu erfassen, wurden Prüfmörtel zusätzlich in Langzeitversuchen einer Konzentration von 1 500 mg Sulfat/l ausgesetzt. Die bisherigen Untersuchungen deuten an, dass die Mörtel mit Portlandkalksteinzement/Flugasche-Gemischen bei 8 °C auch unter diesen Verhältnissen keinen hohen Sulfatwiderstand aufweisen.

5.1.4 HS-Zement/Flugasche-Gemische

Die Prüfkörper mit HS-Portlandzement/Flugasche- und HS-Hochofenzement/Flugasche-Gemischen erfüllten das HS-Kriterium der Wittekindt-Schnellprüfung sowohl bei 20 °C als auch bei 8 °C. Die Dehnungen nach 56 Tagen aber auch nach längeren Lagerungszeiten waren nahezu gleich gering bei den flugaschehaltigen (20 M.-% und 40 M.-%) und den nicht flugaschehaltigen

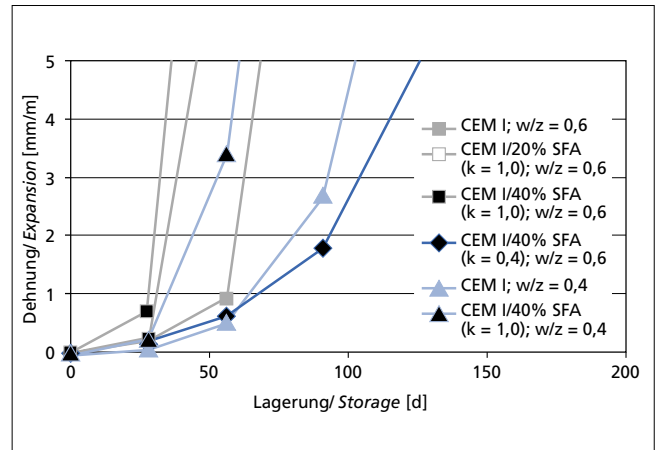


Bild 5: Dehnungsverhalten von Mörtelflachprismen aus Portlandzement (11 M.-% Aluminat) und Portlandzement/Steinkohlenflugasche-Gemischen. Die Lagerung erfolgte in Natriumsulfatlösung (29 800 mg Sulfat/l) bei 8 °C. Die Prüfkörper wurden mit einem Wasserzementwert von 0,60 und 0,40 hergestellt und die Flugasche auf den Wasserzementwert mit $k = 1,0$ bzw. $k = 0,4$ angerechnet.

Figure 5: Expansion behaviour of flat mortar prisms made from Portland cement (11 wt.% aluminate) and Portland cement/pulverized fly ash mixes. The storage liquid was sodium sulfate solution (29 800 mg sulfate/l) at 8 °C. The test pieces were made with water/cement ratios of 0.60 and 0.40 which were calculated using the fly ash factors $k = 1.0$ or $k = 0.4$.

thaumasite formation at low temperature. For this purpose the prisms stored for two years in 1 500 mg sulfate/l were examined visually at regular intervals and any conspicuous changes of microstructure were examined under a microscope and by phase analysis. No detrimental changes in the test pieces made with mixtures of blastfurnace cement and limestone meal could be detected even after two years (Figure 8, right). The test pieces made with mixtures of high sulfate-resisting Portland cement and limestone meal also appeared to be intact but, unlike the samples made with blastfurnace cement, the surfaces occasionally exhibited thin, pale, spots of coating (Figure 8, left). Phase analysis showed that this was predominantly thaumasite. However, the test pieces had not expanded and their strengths had not altered.

5.1.6 Mixtures of high sulfate-resisting cement and fly ash with limestone meal

Investigations were carried out on mixtures consisting of 45 wt.% cement, 15 wt.% limestone meal and 40 wt.% fly ash. The

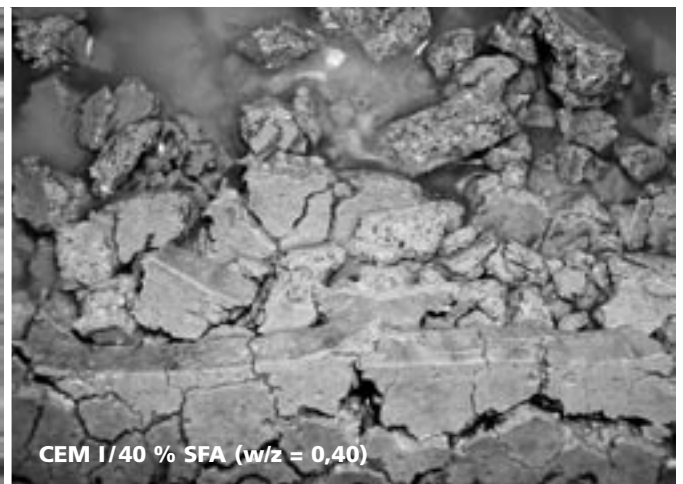
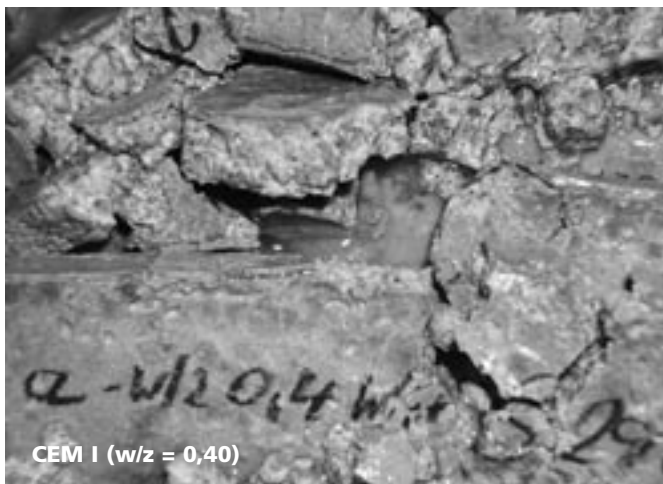


Bild 6: Mörtelflachprismen aus Portlandzement und Portlandzement/Flugasche-Gemisch ($w/z = 0,40$) nach 180 Tagen Lagerung in Natriumsulfatlösung (29 800 mg Sulfat/l), Lagerungstemperatur 8 °C

Figure 6: Flat mortar prisms made from Portland cement and Portland cement/pulverized fly ash mix ($w/c = 0.40$) after 180 days storage in sodium sulfate solution (29 800 mg sulfate/l), storage temperature 8 °C

Gemischen (Bild 7). Auch nach einem halben Jahr Lagerung waren die Prüfkörper noch ohne erkennbare Schädigungen. Dies gilt ebenso für Prüfkörper aus zusätzlichen Untersuchungen, die mit einem Wasserzementwert von 0,70 hergestellt wurden.

5.1.5 HS-Zemente mit Kalksteinmehl

Es wurden Prüfkörper mit HS-Hochofenzement/Kalksteinmehl- und HS-Portlandzement/Kalksteinmehl-Gemischen hergestellt. Der Kalksteinmehlanteil betrug 5 M.-% und 15 M.-%. Alle Prüfkörper zeigten weder bei 20 °C noch bei 8 °C Treiberscheinungen. Gemäß dem Wittekindt-Prüfverfahren erfüllten alle HS-Zement/Kalkstein-Gemische das HS-Kriterium. Besonderes Augenmerk galt einer möglichen Entfestigung durch Thaumasilbildung bei niedriger Temperatur. Hierzu wurden speziell die über zwei Jahre bei 1500 mg Sulfat/l gelagerten Prismen regelmäßig optisch begutachtet und auffällige Gefügeveränderungen mikroskopisch und phasenanalytisch untersucht. Bei den Prüfkörpern mit Hochofenzement/Kalksteinmehl-Gemischen konnten auch nach zwei Jahren keine negativen Veränderungen festgestellt werden (Bild 8 rechts). Auch die Prüfkörper mit HS-Portlandzement/Kalksteinmehl-Gemischen machten einen intakten Eindruck. Im Gegensatz zu den Proben mit Hochofenzement zeigten sich an vereinzelten Stellen der Oberflächen dünne helle, inselförmige Beläge (Bild 8 links). Nach Phasenanalyse, handelte es sich dabei überwiegend um Thaumasil. Die Prüfkörper waren jedoch nicht gedehnt und auch nicht in ihrer Festigkeit verändert.

5.1.6 HS-Zement/Flugasche-Gemische mit Kalksteinmehl

Untersucht wurden Gemische aus 45 M.-% Zement, 15 M.-% Kalksteinmehl und 40 M.-% Flugasche. Das Dehnungsverhalten der Prüfkörper ($w/z = 0,60$) bei 20 °C und 8 °C Lagerung gemäß dem Wittekindt-Verfahren ist in Bild 9 wiedergegeben. Obwohl nur 45 M.-% Zement eingesetzt wurden und die Flugasche und das Kalksteinmehl voll auf den Wasserzementwert angerechnet wurden ($k = 1,0$), waren die Prüfkörper auch nach einem halben Jahr Lagerung unverändert intakt. Die Prüfkörper mit den HS-Portlandzement-Gemischen zeigten bereits nach 28 Tagen eine Dehnung in Höhe des HS-Kriteriums, die sich jedoch über den weiteren Verlauf der Untersuchungen nicht steigerte. Thaumasil konnte bei keiner Probe festgestellt werden.

5.2 Bildung von sekundärem Ettringit und Thaumasil

Alle in den Versuchen eingesetzten Zemente waren frei von Calciumcarbonat als Nebenbestandteil. Eine mögliche Bildung von Thaumasil konnte damit nur auf Kohlendioxid aus der Umgebungsluft, dem Wasser der Prüflösung oder den gezielt zugegebenen Kalksteinmehlanteilen zurückgeführt werden. Es wurde

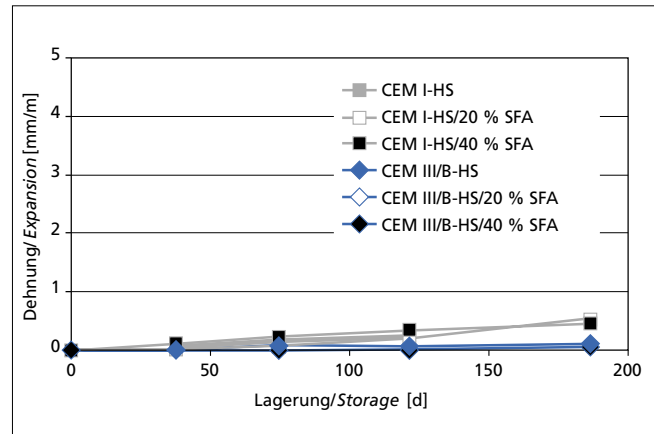


Bild 7: Dehnungsverhalten von Mörtelflachprismen aus HS-Zement und HS-Zement/Steinkohlenflugasche-Gemischen. Die Lagerung erfolgte in Natriumsulfatlösung (29800 mg Sulfat/l) bei 8 °C. Die Prüfkörper wurden mit einem Wasserzementwert von 0,60 hergestellt und die Flugasche auf den Wasserzementwert mit $k = 1,0$ angerechnet.

Figure 7: Expansion behaviour of flat mortar prisms made from SR cements and SR cement/pulverized fly ash mixes. The storage liquid was sodium sulfate solution (29800 mg sulfate/l) at 8 °C. The test pieces were made with a water/cement ratio of 0.60 which was calculated using the fly ash factor $k = 1.0$.

expansion behaviour of the test pieces (water/cement = 0.60) at 20 °C and 8 °C storage using the Wittekindt procedure is shown in Figure 9. Although only 45 wt.% cement was used and the full values of the fly ash and limestone meal were used when calculating the water/cement ratio ($k = 1.0$) the test pieces still remained intact after half a year's storage. The test pieces made with mixtures of high sulfate-resisting Portland cement showed an expansion equal to the criterion for high sulfate resistance after only 28 days, but this did not increase further during the course of the investigations. No thaumasite was detected in any of the samples.

5.2 Formation of secondary ettringite and thaumasite

All the cements used in the tests were free from calcium carbonate as a secondary constituent. This meant that any possible formation of thaumasite could be attributed only to carbon dioxide from the ambient air, the water of the test solution or the deliberately added fractions of limestone meal. More thaumasite was found in mortars made with Portland limestone cement and mixtures of Portland cement and limestone than in mortars that were free from calcium

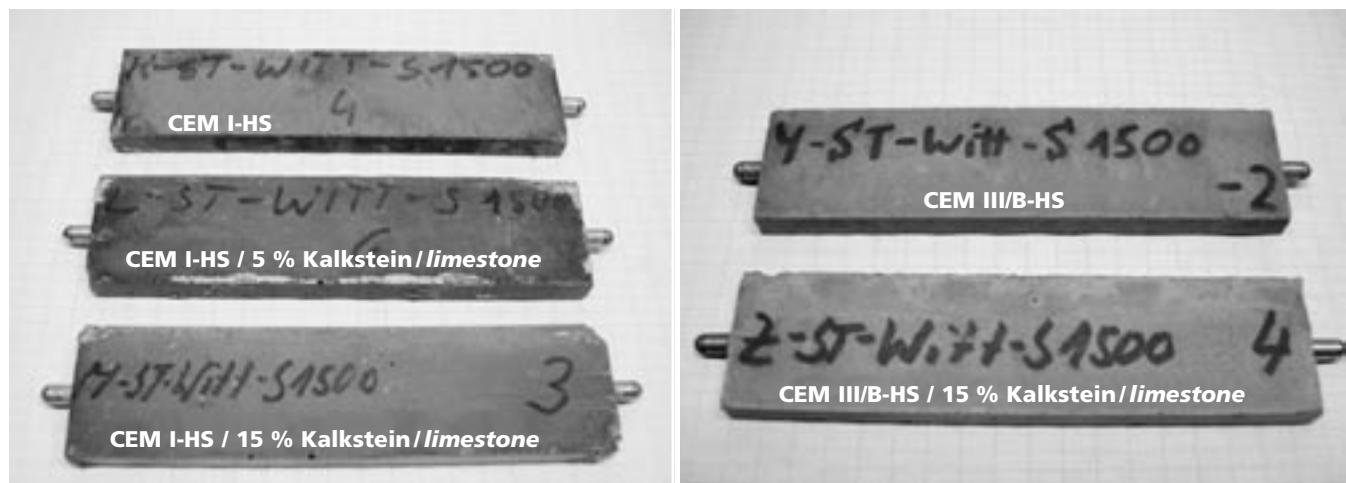


Bild 8: Mörtelflachprismen aus HS-Zement und HS-Zement/Kalksteinmehl-Gemischen ($w/z = 0,60$) nach zwei Jahren Lagerung in Natriumsulfatlösung (1500 mg Sulfat/l), Lagerungstemperatur 8 °C

Figure 8: Flat mortar prisms made from SR cements and SR cement/limestone meal mixes ($w/c = 0.60$) after 2 years storage in sodium sulfate solution (1500 mg sulfate/l), storage temperature 8 °C

bei Mörteln aus Portlandkalksteinzement und Portlandzement/Kalksteinmehl-Gemischen mehr Thaumasit gefunden als bei calciumcarbonatfreien Mörteln. Die Tatsache, dass auch bei einigen calciumcarbonatfreien Mörteln Thaumasit nachgewiesen wurde, bestätigt den möglichen Reaktionsweg über das Kohlendioxid der Luft und des Wassers.

Der in den Laborversuchen beobachtete Schadensverlauf entsprach fast ausnahmslos dem einer klassischen Treibschädigung. Bei 20 °C bildete sich überwiegend sekundärer Ettringit und teilweise sekundärer Gips. Bei Proben aus 8 °C-Versuchen konnte neben diesen beiden Phasen vielfach auch Thaumasit, teilweise sogar mehrheitlich Thaumasit, im Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Die genaue Beobachtung zeigte aber, dass sich auch in diesen Fällen zuerst sekundärer Ettringit und Gips bildeten und damit verbunden Treibschäden auftraten. Thaumasit entstand erst in deren Folge, quasi als tertiäres Reaktionsprodukt. Durch die Treibwirkung von sekundärem Ettringit und Gips wurde das Gefüge geschwächt und die zugängliche Oberfläche so stark vergrößert, dass sich Thaumasit verstärkt bilden konnte. Nur über eine zuvor stattgefunden Treibschädigung konnte sich Thaumasit somit in größerer Menge bilden. Ohne vorangegangene Treibschädigung bildete sich Thaumasit nur auf den Oberflächen der Prüfkörper mit sehr langsamer Bildungsgeschwindigkeit. Die nach ein oder zwei Jahren beobachteten dünnen Thaumasitbeläge waren aber mit keiner Schädigung der Prüfkörper verbunden.

5.3 Betonversuche

5.3.1 Portlandzemente mit calciumcarbonathaltiger Gesteinskörnung

Die Betonversuche dienten im Wesentlichen der Untersuchung des Widerstands gegenüber einer schädigenden Thaumasitbildung. Im Unterschied zu den Mörtelversuchen waren die eingesetzten Bindemittel grundsätzlich carbonatfrei. Calciumcarbonat wurde als Gesteinskörnung den Betonen zugegeben. Die Betone aus Portlandzementen zeigten, wie auch schon die entsprechenden Mörtel, nach langem bzw. intensivem Sulfatangriff Treiberscheinungen an den Oberflächen (Bild 10 links). Neben sekundärem Ettringit und Gips wurde bei 8 °C auch Thaumasit gefunden. Thaumasit umso mehr, je höher der Anteil an calciumcarbonathaltiger Gesteinskörnung war. Obwohl die drei Kalksteinsplittes zu verschiedenen Gesteinstypen gehörten und damit unterschiedlich zusammengesetzt waren, hatte dieser Parameter keinen erkennbaren Einfluss auf den Grad der Schädigung.

5.3.2 HS-Zemente mit calciumcarbonathaltiger Gesteinskörnung

Die Betonprüfkörper aus den HS-Zementen waren auch nach zwei Jahren Sulfatlagerung ohne Schädigung. Lediglich auf den Oberflächen der Prüfkörper aus CEM I-HS fanden sich vereinzelt dünne Belagsinseln aus Thaumasit (Bild 10 Mitte).

6 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Zur Bestimmung ihres Sulfatwiderstandes wurden unterschiedlich zusammengesetzte Mörtel- und Betonprismen im Labor unter variierten Bedingungen untersucht. Hierbei wurden in Anlehnung an das Wittekint- und das SVA-Schnellprüfverfahren Mörtelflachprismen und Standardprismen aus Beton mit $w/z = 0,60$ bzw. $0,50$ hergestellt, in Natriumsulfatlösung (29 800 mg Sulfat/l) gelagert und die Dehnung nach 56 bzw. 91 Tagen bestimmt. Mit dem Ziel den Temperaturverhältnissen der Baupraxis zu entsprechen, wurden die Versuche nicht nur wie in den Schnellprüfverfahren vorgesehen bei 20 °C, sondern auch bei 8 °C durchgeführt. Zusätzlich wurde damit begonnen, Mörtel- und Betonprismen über zwei Jahre in einer Prüflösung mit einer Sulfatkonzentration von 1 500 mg Sulfat/l zu lagern und auf ihre Schädigung hin zu untersuchen.

Im Einzelnen hat sich gezeigt:

- Prüfkörper mit HS-Portland- und HS-Hochofenzement erfüllten das HS-Kriterium der Schnellprüfung sowohl bei 20 °C als auch bei 8 °C. Auch bei einer Lagerung in einer praxisnahen Lösung von 1 500 mg Sulfat/l waren die Prüfkörper nach zwei Jahren nicht geschädigt.

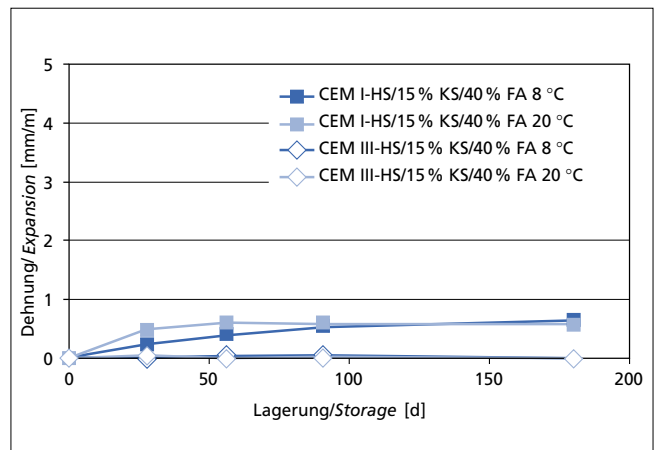


Bild 9: Dehnungsverhalten von Mörtelflachprismen aus HS-Zement/Kalksteinmehl/Steinkohlenflugasche-Gemischen. Die Lagerung erfolgte in Natriumsulfatlösung (29 800 mg Sulfat/l). Die Prüfkörper wurden mit einem Wasserzementwert von 0,60 hergestellt und die Flugasche auf den Wasserzementwert mit $k = 1,0$ angerechnet.

Figure 9: Expansion behaviour of flat mortar prisms made from SR cement/limestone meal/pulverized fly ash mixes. The storage liquid was sodium sulfate solution (29 800 mg sulfate/l). The test pieces were made with a water/cement ratio of 0.60 which was calculated using the fly ash factor $k = 1.0$.

carbonate. The fact that thaumasite was also detected in some calcium-carbonate-free mortars confirmed the possible reaction path via carbon dioxide from the air or the water.

The progress of damage observed in the laboratory tests corresponded almost without exception to that of classical expansion damage. Secondary ettringite and in some cases secondary gypsum were the predominant compounds formed at 20 °C. In samples from the 8 °C tests thaumasite was also often detected in the reaction product in addition to these two phases, and sometimes the thaumasite was predominant. However, accurate observation showed that even in these cases secondary ettringite and gypsum had formed first, and the associated expansion damage had already occurred. Thaumasite was only produced subsequently, as a type of tertiary product. The microstructure was weakened and the accessible surface area was so greatly increased by the expansive effect of the secondary ettringite and gypsum that increased thaumasite formation was possible. Thaumasite was only able to form in quite large quantities as a result of the expansion damage which had taken place previously. Without prior expansion damage thaumasite only formed very slowly on the surface of the test piece, and the thin coating of thaumasite observed after one or two years was not associated with any damage to the test pieces.

5.3 Concrete tests

5.3.1 Portland cements with aggregate containing calcium carbonate

The concrete tests were used essentially for examining the resistance to harmful thaumasite formation. In contrast to the mortar investigations the binders used were basically free from carbonate. Calcium carbonate was added to the concretes in the form of aggregate. The concretes made with Portland cements showed, like the corresponding mortars, expansion phenomena on the surfaces after long or intensive sulfate attack (Figure 10, left). Thaumasite was found at 8 °C in addition to the secondary ettringite and gypsum. The amount of thaumasite was greater the higher the proportion of aggregate containing calcium carbonate. The three lots of limestone chippings belonged to different types of rock, and therefore had different compositions, but this parameter had no detectable influence on the degree of damage.

5.3.2 High sulfate-resisting cement with aggregate containing calcium carbonate

The concrete test pieces made with the high sulfate-resisting cements were undamaged even after two years' sulfate storage, al-



Bild 10: Betonprismen mit calciumcarbonathaltiger Gesteinskörnung ($w/z = 0,50$) nach 400 Tagen Lagerung in Natriumsulfatlösung (29 800 mg Sulfat/l), Lagerungstemperatur 8 °C

Figure 10: Concrete prisms made with aggregates containing calcium carbonate ($w/c = 0.50$) after 400 days storage in sodium sulfate solution (29 800 mg sulfate/l), storage temperature 8 °C

- Die Prüfkörper mit HS-Zement/Flugasche-Gemischen erfüllten unter beiden Prüftemperaturen ebenfalls das HS-Kriterium der Schnellprüfungen und waren nach der zweijährigen Lagerung ohne Schädigung.
- Prüfkörper mit HS-Zement zeigten bei allen Prüfungen auch dann noch einen hohen Sulfatwiderstand, wenn ein Teil des Zements durch 5 M.-% bzw. 15 M.-% Kalksteinmehl ausgetauscht wurde.
- Prüfkörper mit Zement/Kalksteinmehl/Flugasche-Gemischen wiesen bei Verwendung von HS-Zement einen hohen Sulfatwiderstand auf und blieben auch nach zwei Jahren Lagerung (1 500 mg Sulfat/l, 8 °C) ohne Schädigung.
- Prüfkörper mit üblichem Portland- und Portlandkalksteinzement wiesen bei allen Prüfungen keinen hohen Sulfatwiderstand auf.
- Prüfkörper mit üblichem Portlandzement bzw. Portlandkalksteinzement und Flugasche zeigten bei 8 °C einen deutlich geringeren Sulfatwiderstand als bei 20 °C und erfüllten das HS-Kriterium der jeweiligen Schnellprüfverfahren nicht. Die Langzeituntersuchungen bei 8 °C mit einer Lösung von 1 500 mg Sulfat/l sind für die Mischungen aus Portland- und Portlandkalksteinzementen mit Flugaschen noch nicht so weit abgeschlossen, dass daraus Folgerungen für die Praxis abgeleitet werden können.

Sulfatschäden können infolge unterschiedlicher Wechselwirkungen entstehen. Der klassische Schaden ist ein Treibschaden und geht auf die Bildung von sekundärem Ettringit und sekundärem Gips zurück. Neben Treibschäden kann ein Sulfatangriff auch eine schädigende, das Gefüge entfestigende Thaumasitbildung bei niedrigen Temperaturen (< 15 °C) hervorrufen, wenn zur Reaktion Carbonat in gelöster Form vorliegt. In den Laboruntersuchungen konnte beobachtet werden, dass Treibschädigungen klar dominieren. Bei 20 °C bildete sich infolge des Sulfatangriffs überwiegend sekundärer Ettringit und nur teilweise sekundärer Gips. Bei 8 °C konnte neben diesen beiden Phasen in vielen Versuchen auch Thaumasit in zum Teil erheblichen Mengen in den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden. Die genaue Beobachtung zeigte jedoch, dass sich auch in diesen Fällen zunächst sekundärer Ettringit und Gips ausbildeten und damit zuerst eine Treibschädigung stattfand. Thaumasit entstand erst in deren Folge, innerhalb des bereits geschädigten Gefüges. Allerdings konnte auch ohne vorherige Treibschäden eine Thaumasitbildung beobachtet werden. Diese fand jedoch nur an der Oberfläche der Prüfkörper statt und lief im Vergleich zur sekundären Ettringitbildung sehr viel langsamer ab. Solche oberflächlichen, oft nur partiell auftretenden Thaumasitbildungen wurden nur bei wenigen Langzeitversuchen beobachtet und setzten nicht unbedingt die Anwesenheit von Kalksteinmehl oder carbonathaltigen Gesteinskörnungen voraus.

Aus den vorliegenden Untersuchungen kann gefolgert werden, dass eine technisch relevante Gefügestärkung nur bei nicht ausreichendem Widerstand gegen treibenden Sulfatangriff auftreten kann. Eine oberflächlich auftretende Thaumasitbildung, ohne zusätzliche Treibschäden, hat im Normalfall für das Bauteil keine dauerhaftigkeitsrelevante Bedeutung.

though spots of thin thaumasite coating were found occasionally on the surfaces of the test pieces made with CEM I-HS cement (Figure 10, centre)

6 Summary and evaluation of the results

Mortar and concrete prisms with different compositions were investigated in the laboratory under varying conditions to determine their sulfate resistance. Flat mortar prisms and standard concrete prisms with $w/c = 0.60$ and 0.50 were produced following the procedures in the Wittekindt and SVA rapid test methods. The prisms were stored in sodium sulfate solution (29 800 mg sulfate/l) and the expansions were measured after 56 and 91 days. The tests were carried out not only at 20 °C, as provided for in the rapid test methods, but also at 8 °C to match the temperature conditions found in building practice. Mortar and concrete prisms have also been stored for up to two years in a test solution with a sulfate concentration of 1 500 mg sulfate/l, to monitor the long-term performance.

In particular, it was apparent that:

- Test pieces made with high sulfate-resisting Portland cement and high sulfate-resisting blastfurnace cements fulfilled the high sulfate resistance criterion of the rapid test both at 20 °C and at 8 °C. The test pieces were not damaged even after two years' storage in a solution containing 1 500 mg sulfate/l which resembles practical conditions.
- The test pieces made with mixtures of high sulfate-resisting cement and fly ash also fulfilled the high sulfate resistance criterion of the rapid tests at both test temperatures and were undamaged after the two-year storage.
- Test pieces made with high sulfate-resisting cement still showed a high sulfate resistance in all tests even when part of the cement was replaced by 5 wt.% or 15 wt.% limestone meal.
- Test pieces made with cement/limestone meal/fly ash mixtures exhibited a high sulfate resistance when high sulfate-resisting cement was used, and also remained undamaged after two years' storage (1 500 mg sulfate/l, 8 °C).
- Test pieces made of normal Portland cement and Portland limestone cement did not exhibit high sulfate resistance in any of the tests.
- Test pieces made with normal Portland cement or Portland limestone cement and fly ash exhibited significantly lower sulfate resistance at 8 °C than at 20 °C and did not fulfil the high sulfate resistance criteria of the relevant rapid test methods. Long-term observation of mixtures of Portland cement and Portland limestone cement with fly ash stored at 8 °C in a solution containing 1 500 mg sulfate/l are not yet sufficiently finalized to allow practical conclusions to be drawn.

Sulfate damage can be caused by various interactions. The classical damage is expansion damage attributed to the formation of secondary ettringite and secondary gypsum. In addition to expansion damage, sulfate attack can also cause damaging formation of thaumasite, which weakens the microstructure, at low temperatures (< 15 °C) if carbonate is available for the reaction in dissolved form. In the laboratory investigations it was observed that expan-

Die in England beschriebenen Thaumasischäden an Brückenfundamenten sind darauf zurückzuführen, dass infolge der Oxidation sulfidhaltigen Gesteins während der Bauausführung ein kombinierter Schwefelsäure/Sulfatangriff ausgelöst wurde, gegen den keine betontechnologischen Maßnahmen vorgesehen waren [24]. Die Oxidation von sulfidhaltigem Gestein (hier: Pyrit), das zur Verfüllung im Bereich der Fundamente verwendet worden war, führte zur Bildung von Schwefelsäure und hohen Konzentrationen an Sulfat. In Kombination mit den sonstigen Gegebenheiten ermöglichte dieser Angriff eine Entfestigung durch Säureangriff und Treiberscheinungen mit ausgeprägter Thaumasisbildung.

Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen ist ferner zu folgern, dass Betone und Mörtel mit HS-Zementen nach DIN 1164 auch bei niedrigen Temperaturen einen hohen Sulfatwiderstand aufweisen. Unabhängig von der Umgebungstemperatur eignen sich HS-Zemente somit für Bauwerke, die einem Sulfatangriff (Expositionsklasse XA1 bis XA3 nach DIN EN 206-1) ausgesetzt sind. Dies gilt auch für Gemische aus HS-Zement und Flugasche. Gemische aus Portlandzement/Flugasche und Portlandkalksteinzement/Flugasche zeigten bei niedriger Temperatur im Laborversuch im Vergleich zu Prüfungen bei 20 °C einen deutlich verringerten Sulfatwiderstand. Erste Untersuchungen unter praxisnahen Bedingungen (1 500 mg Sulfat/l bis zu zweijähriger Lagerung) scheinen dies zu bestätigen. Weitere Untersuchungen unter praxisnahen Bedingungen werden zurzeit durchgeführt.

Die Untersuchungen zur Thaumasisbildung und zum Sulfatwiderstand bei niedrigen Temperaturen wurden überwiegend aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungseinrichtungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert (AiF-FV-Nr.12399 N).

sion damage was clearly dominant. At 20 °C secondary ettringite was the predominant material formed as a result of the sulfate attack, and secondary gypsum was only formed in some cases. In addition to these two phases, thaumasite was also detected in the reaction products in many of the tests at 8 °C, in some cases in considerable quantities. Careful observation showed, however, that even in these cases secondary ettringite and gypsum had been formed in the first place, so that expansive damage took place first. Thaumasite was only produced later within the already damaged microstructure. Thaumasite formation was also observed without previous expansive damage. However, this took place only on the surface of the test pieces and occurred very much more slowly than the formation of secondary ettringite. Such superficial thaumasite formation, which was often only partial, was only observed in a few long-term tests and did not necessarily require the presence of limestone meal or aggregates containing carbonate.

From these investigations it can be concluded that industrially relevant weakening of the microstructure can only occur where there is inadequate resistance to expansive sulfate attack. Superficial thaumasite formation, without additional expansion damage, normally has no significant relevance to the durability of the component.

The thaumasite damage to bridge foundations described in England can be attributed to the fact that because of the oxidation of sulfate-containing rock during construction, there was a combined sulfuric acid/sulfate attack against which no concrete technology measures had been provided [24]. The oxidation of the sulfide-containing rock (in this case pyrites) which had been used for backfilling the foundations led to the formation of sulfuric acid and high concentrations of sulfate. In combination with the other factors this attack resulted in weakening through acid attack and expansion phenomena accompanied by marked thaumasite formation.

It can also be concluded from these test results that concretes and mortars made with high sulfate-resisting cements complying with DIN 1164 also exhibit a high sulfate resistance at low temperatures. Regardless of the ambient temperature, high sulfate-resisting cements are therefore suitable for structures which are exposed to sulfate attack (exposure classes XA1 to XA3 as defined in DIN EN 206-1). This also applies to mixtures of high sulfate-resisting cement and fly ash. Mixtures of Portland cement and fly ash, and of Portland limestone cement and fly ash, exhibited significantly reduced sulfate resistance at low temperature in the laboratory trial when compared to tests at 20 °C. First investigations under realistic conditions (1 500 mg sulfate/l, up to two-year storage) seem to confirm this. Further investigations under realistic conditions are currently being carried out.

The investigations into thaumasite formation and sulfate resistance at low temperature were predominantly supported by funds from the BMWA (Federal Ministry for Economic Affairs and Labour) through the AiF (“Otto von Guericke” Federation of Industrial Research Associations) (AiF-FV No. 12399 N).

Literatur / Literature

- [1] Norm DIN 4030-1: Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase. Deutsches Institut für Normung e.V., Juni 1991
- [2] DIN-Fachbericht 100, Beton – Zusammenstellung von DIN EN 206-1 und DIN 1045-2. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 2001
- [3] Norm DIN 1164: Zement mit besonderen Eigenschaften. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, November 2000
- [4] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb): DAfStb-Richtlinie „Verwendung von Flugasche nach DIN EN 450 im Betonbau“, 1996
- [5] Mulenga, D. M.; Stark, J.; Nobst, P.: Thaumasite formation in concrete and mortars containing fly ash. Proceedings of the First Int. Conf. on Thaumasite in Cementitious Materials, BRE (2002), ISBN 1 86081 557 X
- [6] Crammond, N. J.: The Thaumasite Form of Sulfate Attack; Proceedings of the First Int. Conf. on Thaumasite in Cementitious Materials, BRE (2002), ISBN 1 86081 557 X
- [7] Lipus, K.; Sylla, H.-M.: Investigations in Germany of the thaumasite form of sulfate attack. Proceedings of the First Int. Conf. on Thaumasite in Cementitious Materials, BRE (2002), ISBN 1 86081 557 X
- [8] Bensted, J.: The standardisation of sulphate-resisting cements Part I + Part II. World Cement (1995) H. 7 und H. 8
- [9] Gollop, R. S.; Taylor, H.F.W.: Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary Portland cement Paste. Cement & Concrete Research 22 (1992) 6, pp. 1027–38
- [10] 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 25 (1995) 7, pp. 1581–1590
- [11] Report of the Thaumasite Expert Group: The Thaumasite form of sulfate attack: Risks, diagnosis, remedial works and guidance on new constructions; Department of the Environment, Transport and the regions, London, 1999
- [12] Lukas, W.: Betonzerstörung durch SO₃-Angriff unter Bildung von Thaumasit und Woodfordit. Cement and Concrete Research 5 (1975), pp. 503–517
- [13] Schubert, P.; Lühr, H.-P.: Zum Sulfatwiderstand flugaschehaltiger Mörtel und Betone. Betonwerk + Fertigteil-Technik 45 (1979) H. 3, pp. 177–182
- [14] Mehta, P. K.: Effect of fly ash composition on sulfate resistance of cement. Journal of the ACI 83 (1986) No. 6, pp. 994–1000

-
- [15] Matthews, J. D.: The sulfate resistance of pfa in concrete; Building Research Establishment Report BRE/131/1 (1991)
- [16] Hårdtl, R.: Veränderungen des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluss auf die Betoneigenschaften. Schriftenreihe des DAfStb, Heft 448, 1995
- [17] Brameshuber, W.; Pierkes, R.; Wiens, U.: Untersuchungen zum Langzeitverhalten von flugaschehaltigen Mörteln in Sulfatlösung; Aachen: Institut für Bau-forschung (1999) – Forschungsbericht No. F 729
- [18] Verein Deutscher Zementwerke e.V., Forschungsinstitut der Zementindustrie: Tätigkeitsbericht 1996–1999 und Tätigkeitsbericht 1999–2001
- [19] Wischers, G.; Sprung, S.: Verbesserung des Sulfatwiderstands von Beton durch den Zusatz von Steinkohlenflugasche – Sachstandsbericht Mai 1989. beton 40 (1990) H. 1, S. 17–21 und H. 2, S. 62–66
- [20] VGB-Forschungstiftung: Thaumaitbildung in Flugaschebetonen VGBProjekt Nr. 199 (2001)
- [21] Mulenga, D. M.; Nobst, P.; Stark, J.: Praxisnahes Prüfverfahren zum Sulfatwiderstand von Beton und Mörtel mit und ohne Flugasche. Beitrag zum 37. Forschungskolloquium des DAfStb, Weimar (1999), pp. 197–213
- [22] Lipus, K.: Sulfatwiderstand. 41. Forschungskolloquium des DAfStb, Düsseldorf (2002), pp. 142–154
- [23] Wittekindt, W.: Sulfatbeständige Zemente und ihre Prüfung; Zement-Kalk-Gips 13 (1960) H. 2, S. 565–572
- [24] Longworth, T. I.: Contribution of construction activity to aggressive ground conditions causing the thaumasite form of sulfate attack to concrete in pyritic ground; Proceedings of the First Int. Conf. on Thaumait in Cementitious Materials, BRE (2002), ISBN 1 86081 557 X.