

Verbesserung des Sulfatwiderstands von Beton durch Zusatz von Steinkohlenflugasche – Sachstandsbericht Mai 1989 –

Von Gerd Wischers und Siegbert Sprung, Düsseldorf

Übersicht

Bei höherer Konzentration können von außen in den Beton eindringende Sulfationen durch Treiben und Entfestigung zu mangelnder Dauerhaftigkeit führen. Die chemisch-mineralogischen Schadensmechanismen sind sehr komplex, jedoch wirkt sich das Entstehen von größeren Mengen an langstengeligem, eisenarmem Ettringit besonders stark schädigend aus. Maßnahmen, die die Entstehungsmöglichkeiten dieser Ettringitmodifikation mindern oder gar verhindern, verbessern in hohem Maße den Sulfatwiderstand des Betons. Dazu zählen insbesondere ein dichter Beton mit niedrigem Sulfationendiffusionskoeffizient, ein Zement mit niedrigem C_3A -Gehalt sowie eine kalkärmere Porenlösung im Beton. Steinkohlenflugasche leistet dazu offenbar nur dann einen nennenswerten Beitrag, wenn sie neben der Verbesserung der Betondichtigkeit der Porenlösung im Beton durch puzzolanische Reaktion Kalk entzieht und zur Bildung von eisenreicherem Ettringit beiträgt. Nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse scheint es fraglich, ob dadurch auch bei Verwendung von Portlandzement mit mittlerem oder hohem C_3A -Gehalt ein so hoher Sulfatwiderstand erreicht werden kann wie bei Verwendung von Portlandzementen mit hohem Sulfatwiderstand, die C_3A -frei oder C_3A -arm sind. Dieser Frage wird derzeit in einem größeren Forschungsvorhaben nachgegangen.

1 Einleitung

Die jahrzehntelange Dauerhaftigkeit von Beton wird durch eine Reihe von wesentlichen Merkmalen gekennzeichnet. Hierzu zählen z. B. die Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Angriffen, gegen Frost- und Frost-Tausalz-Beanspruchungen, gegen Carbonatisieren und gegen das Eindringen von Chloriden. Chemische Angriffe können durch Bestandteile in Wässern, Böden und Gasen hervorgerufen werden. Generell ist dabei zwischen Stoffen zu unterscheiden, die den Zementstein im Beton ganz oder teilweise lösen oder die mit einzelnen Hydratphasen treibend wirkende Reaktionsprodukte bilden. So hat z. B. die Frage des Sulfatwiderstands die Zementhersteller und -anwender schon seit fast 200 Jahren beschäftigt. Ausgangspunkt der ersten Überlegungen war die Suche

nach portlandzementähnlichen Bindemitteln oder nach Portlandzementen zur Herstellung von Beton für Meerwasserbauwerke.

Heute ist bekannt, daß die Sulfatwiderstandsfähigkeit von Beton im wesentlichen darauf beruht, daß der Beton ein möglichst diffusionsdichtes Gefüge besitzt und daß der Zementstein aufgrund seiner Zusammensetzung nicht oder nur wenig mit eindringendem Sulfat chemisch unter Bildung treibender Reaktionsprodukte reagiert. Aufgrund einer großen Anzahl von Untersuchungen hat sich jedoch herausgestellt, daß die Angriffsmechanismen außerordentlich komplex sind. Daher ist bei der Beurteilung der Sulfatwiderstandsfähigkeit eine Reihe von Gesichtspunkten zu beachten, um im Einzelfall eine optimale Lösung zu erzielen oder um unnötigen Aufwand zu vermeiden. Hierzu zählen unter anderem die Art des angreifenden Mediums, die Konzentration des Sulfats in angreifenden Wässern, Böden und Gasen, die Bindungsform des Sulfats im angreifenden Medium, dessen Konzentration, der Gehalt an begleitenden Ionen (Cl^- , OH^- , HCO_3^- , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), der pH-Wert, die Umgebungsbedingungen (Austauschgeschwindigkeit von Wässern an der Betonoberfläche, Häufigkeit der Benetzung, Temperatur, Temperaturwechsel sowie im Fall von Gasen die relative Luftfeuchtigkeit), die Art und Zusammensetzung des Zements (C_3A -Gehalt, Gehalt an latenthdraulischen, puzzolanischen Hauptbestandteilen und Füllern, Gehalt des Sulfatträgers) sowie die Betoneigenschaften (Zusammensetzung, Bedingungen bei Herstellung und Einbau, Nachbehandlung).

In den folgenden Ausführungen sollen anhand heute bekannter Untersuchungsergebnisse der Stand der Erkenntnisse zusammengefaßt und damit die in Normen festgelegten Regeln verglichen werden. Weiterhin wird aufgezeigt, wo trotzdem noch weiterer Forschungsbedarf besteht.

2. Beurteilung des Sulfatwiderstands

Sulfathaltige Wässer, Böden und Gase greifen üblichen Beton mehr oder weniger stark an. Übersteigt der Angriffsgrad eine bestimmte Schwelle, so ist für eine jahrzehntelange Dauerhaftigkeit die Herstellung von Beton mit hohem Sulfatwiderstand erforderlich. Solche Betone müssen durch geeignete Maßnahmen eine hohe Dichtigkeit und Festigkeit aufweisen, ferner ist hierzu ein Zement mit hohem Sulfatwiderstand zu verwenden [1, 2, 3].

Trotz entsprechender Zielsetzung bei allen bisher durchgeführten Forschungsarbeiten mit Hunderten von Versuchsreihen [4] gibt es bis heute kein allgemein anerkanntes Prüfverfahren, mit dem man den Sulfatwiderstand von Portlandzement und von Zementen mit zusätzlichen Hauptbestandteilen eindeutig beurteilen kann. Das gilt im übrigen auch für andere Bereiche der Dauerhaftigkeit, z. B. für den Frostwiderstand. Die Problematik besteht darin, daß der Nachweis für das Erreichen der Zielgröße „Dauerhaftigkeit“ im Prinzip einen entsprechend langen Prüfzeitraum erfordern würde. Ein praktikables Prüfverfahren muß jedoch in Wochen oder Monaten ein Ergebnis liefern. Daher sind alle bisher vorgeschlagenen Prüfverfahren ihrem Wesen nach Schnellprüfverfahren.

Kennzeichnende Merkmale solcher Schnellprüfverfahren sind häufig eine starke Überhöhung des Angriffsgrads durch die Wahl hoch-

konzentrierter Salzlösungen oder eine bewußte Schwächung der Widerstandsfähigkeit des Prüfkörpers beispielsweise durch eine erhöhte Gefügeporosität bei hohen Wasserzementwerten und/oder die Wahl kleiner Prüfkörperabmessungen.

Von den Ergebnissen solcher Schnellprüfungen wird anschließend auf das Langzeitverhalten geschlossen. Diese Extrapolation ist dann ganz besonders problematisch, wenn die Angriffsart keine kontinuierlich anwachsende Veränderung bewirkt, sondern nach Monaten oder Jahren scheinbarer Wirkungslosigkeit auf einmal größere Schädigungen hervorruft. Das ist bei Treibreaktionen, z. B. auch durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion, insbesondere aber bei Sulfateinwirkung der Fall [5]. Obwohl dadurch die Aussagekraft der Prüfverfahren erheblich eingeschränkt ist, liefern sie dennoch Hinweise, die wenigstens eine relative Beurteilung ermöglichen. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn unterschiedliche Verfahren parallel angewendet werden und sich dabei stets gleiche oder ähnliche Relationen ergeben. Trotz dieser Einschränkungen haben solche Schnellverfahren teilweise auch Eingang in die Normen gefunden, so z. B. in den USA als ASTM C 452 und ASTM C 1012, in der UdSSR mit dem Flachprismenverfahren und in einigen anderen osteuropäischen Ländern.

Neben Laboruntersuchungen an Zementmörtel, z. B. in [6 und 7], sind an zahlreichen Orten der Welt auch umfangreiche Langzeitversuche durchgeführt worden, bei denen größere Prüfkörper aus Beton unterschiedlicher Zusammensetzung und mit sehr verschiedenartigen Zementen meist im Freien sulfathaltigen Wässern und Böden ausgesetzt und danach jahrzehntelang beobachtet wurden [8 bis 14]. Auf das Verhalten dieser Betonprüfkörper wirkten sich zusätzlich die jeweiligen Gegebenheiten des Auslagerungsortes aus, insbesondere die Temperatur, die Salzkonzentration, der Wechsel von Austrocknung und Wiederbefeuchtung sowie von Frost und Normaltemperatur.

Unabhängig davon, daß Untersuchungsergebnisse häufig wegen unterschiedlicher Ausgangsbedingungen nicht oder nur qualitativ miteinander verglichen werden können, hat sich jedoch besonders aufgrund solcher Langzeit-Auslagerungsversuche, teilweise ergänzt durch parallele umfangreiche Laboruntersuchungen, ein gesichertes Wissen herauskristallisiert, durch welche Maßnahmen man einen auf den Angriffsgrad abgestimmten, jahrzehntelang zuverlässig wirkenden Sulfatwiderstand von Beton erreichen kann. Diese Erkenntnisse haben ihren Niederschlag in zahlreichen nationalen Normen gefunden, in der Bundesrepublik Deutschland in DIN 4030, DIN 1045 und DIN 1164 [15 bis 17].

Alle Festlegungen in diesen Normen sind aber deskriptiver Natur, d. h. sie beschreiben die erforderlichen betontechnologischen Maßnahmen und die Kriterien für Zement mit hohem Sulfatwiderstand durch Anforderungen an die mengenmäßigen Anteile einzelner Bestandteile und/oder an deren chemisch-mineralogische Zusammensetzung. Das in den letzten Jahren propagierte Performance-Konzept für Normen läßt sich derzeit auch in diesem Bereich nicht verwirklichen, weil es aussagekräftige Prüfverfahren mit absoluten Grenzwerten nicht gibt. Das ist im wesentlichen auf die sehr kom-

plexen Zusammenhänge bei der Einwirkung von Sulfaten auf Zementstein und Beton zurückzuführen.

Ein Vergleich der nationalen Normen oder internationaler Empfehlungen hinsichtlich eines hohen Sulfatwiderstands von Zement und Beton läßt erkennen, daß die Festlegungen zu gleichen, weitgehend gleichen oder zumindest ähnlichen Maßnahmen führen [18]. Hierbei können allerdings die Festlegungen in einzelnen Punkten weit auf der „sicheren Seite“ liegen.

3 Wirkung von Sulfat auf Zementstein und Beton

3.1 Angreifendes Medium

Sulfate können in Wässern, Böden und Gasen enthalten sein. Sie dringen von außen in den Beton ein und reagieren chemisch mit Bestandteilen des Zementsteins. Dabei entstehen Reaktionsprodukte mit einem höheren Raumbedarf, was unter bestimmten Bedingungen zu Volumenvergrößerungen und Gefügeschäden durch Treibrisse führt. Je nach Sulfatkonzentration geht von Wässern oder wäßrigen Lösungen in der Regel der stärkere Angriff aus. Der Angriffsgrad von Böden wird demgegenüber als wesentlich milder eingestuft. Er hängt im wesentlichen vom Durchfeuchtungsgrad und der Durchlässigkeit für Wasser ab [1].

Schwefelhaltige Gase können auf Beton chemisch zunächst als Säure einwirken. Nach deren Neutralisation entsteht Sulfat. Der Angriffsgrad ist jedoch in der Regel gering und daher ohne praktische Bedeutung. Ausnahmen sind z. B. die unmittelbare Einwirkung von Abgasen oder die bakteriell geförderten Reaktionen in Abwasserleitungen [1 und 19].

3.2 Reaktionen des Sulfats

Zu einem „treibenden“ Angriff auf Zementstein kann es kommen, wenn größere Mengen an wasserlöslichen Sulfaten, wie z. B. Natriumsulfat (Na_2SO_4), Magnesiumsulfat (MgSO_4) oder Calciumsulfat (CaSO_4), in den Beton eindringen. Andere Salze haben in der Regel eine nur geringe praktische Bedeutung. Die Salze können beim Austrocknen des Betons ohne weitere Reaktion kristallisieren und bereits rein physikalisch aufgrund des dabei entstehenden Kristallisationsdrucks Dehnungen hervorrufen.

Die chemischen Reaktionen verlaufen außerordentlich komplex und lassen sich weder durch Reaktionsgleichungen zutreffend beschreiben noch in ihrem quantitativen Umsatz vorausberechnen. Das ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß das anstehende Wasser häufig alle drei Salze in gelöster Form und in unterschiedlichen Konzentrationen enthält und daß auf der anderen Seite der Zementstein als Mehrstoffsystem mehrere Reaktionspartner bietet. Einige der möglichen Reaktionen sind in Tafel 1 zusammengestellt (siehe z. B. [20]). Daraus geht hervor, daß gelöstes Calciumsulfat im wesentlichen nur mit Aluminhydraten (z. B. C_4AH_{19}) oder mit Monosulfat ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) unter Bildung von Ettringit ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$), gegebenenfalls über die Zwischenstufe Monosulfat, reagiert, wenn Sulfat in den Zementstein eindringt. Die

Tafel 1 Reaktionen von angreifenden Sulfaten mit Bestandteilen des Zements und die dabei vorwiegend entstehenden Reaktionsprodukte

Angreifendes Medium	Reaktionspartner im Zementstein	Reaktionsprodukt
CaSO_4	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$
Na_2SO_4	Ca(OH)_2 $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$
MgSO_4	Ca(OH)_2 $3 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ Mg(OH)_2 $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$

Löslichkeit von Calciumsulfat in Wasser ist jedoch begrenzt (ca. 1,34 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$) und damit der Angriffsgrad verhältnismäßig gering.

Die Reaktionen von Natriumsulfat und von Magnesiumsulfat sind demgegenüber wesentlich komplexer. Als Reaktionspartner für Na_2SO_4 kommen im Zementstein Calciumhydroxid, Aluminathydrat und Monosulfathydrat in Frage. Die Reaktionsprodukte können Gips, Monosulfat und Ettringit sein, wobei die Reaktionen direkt oder unter Bildung von Zwischenprodukten ablaufen können. Hierbei spielen die Konzentration des Na_2SO_4 und der pH-Wert eine wesentliche Rolle.

MgSO_4 -haltige Lösungen verhalten sich sehr ähnlich. Bei höheren Konzentrationen kann MgSO_4 aber nicht nur mit Ca(OH)_2 , sondern teilweise auch mit dem Calciumoxid aus den Silikathydraten unter Bildung von Gips reagieren. Hierdurch tritt eine beschleunigte Gefügeschwächung ein, die mit Festigkeitsverlusten, Treiben und einer hierdurch verstärkten Diffusionsgeschwindigkeit von Sulfat verbunden ist. Dem wirkt die Abscheidung von Magnesiumhydroxid (Mg(OH)_2) auf der Betonoberfläche teilweise entgegen.

Insgesamt geht aus der Betrachtung der großen Anzahl von möglichen Reaktionen des Sulfats mit dem Zementstein hervor, daß sich bereits aufgrund des unterschiedlichen Reaktionsablaufs zwischen Zementstein und Ca-, Na- und Mg-Sulfatlösungen bei gleicher Konzentration unterschiedliche Angriffsgrade ergeben können. Das zeigt bereits deutlich, wie problematisch die Übertragbarkeit von Lagerungsversuchen im Labor mit in der Regel Einkomponentenlösungen auf das Verhalten von Zement und Beton in der Praxis sein kann.

3.3 Angriffsgrad von Lösungen

Dieser Vergleich wird zusätzlich noch dadurch erschwert, daß der Angriffsgrad von Lösungen außer durch unterschiedliche Reaktionsmechanismen in erster Linie von der Sulfatkonzentration bestimmt wird. Darüber hinaus können andere Bestandteile der Lö-

sung (Lösungsgenossen) sowie die Temperatur den chemischen Angriff entweder abschwächen oder verstärken, und zwar außerdem in deutlicher Abhängigkeit von der verwendeten Zementart. Da in natürlichen Gewässern meist unterschiedliche Gemische aus den vorgenannten Sulfaten sowie anderen Salzen vorliegen, läßt sich der Einfluß der Lösungsgenossen auf den Sulfatangriff schon alleine aus Praktikabilitätsgründen nicht berücksichtigen, d. h., in den Normen wird der Angriffsgrad in der Regel nur in Abhängigkeit von der insgesamt vorliegenden Sulfationenkonzentration beurteilt und mit Sicherheitsabstrichen in Stufen eingeteilt. Eine Ausnahme von dieser Regel weisen die deutschen Normen allerdings für Meerwasser auf, dem trotz hoher Sulfationenkonzentration ein geringerer Angriffsgrad zugebilligt wird, weil das im Meerwasser enthaltene Magnesium und Hydrogencarbonat bei den in Nord- und Ostseewasser vorliegenden Konzentrationen offenbar eine Abdichtung bewirkt und dadurch bei dichtem Beton die Sulfatdiffusion behindert [13, 21 bis 23].

Sulfatgehalte im Grundwasser von über 3000 mg/l — teilweise auch erst über 6000 mg/l — werden in den Regelwerken bereits durchweg als „sehr stark“ angreifend angesehen. Um die Dauerhaftigkeit von Betonkonstruktionen zu gewährleisten, wird daher bei so hohen Sulfatkonzentrationen neben der Verwendung von HS-Zement und besonderen betontechnologischen Maßnahmen zusätzlich ein Schutz der Betonoberfläche vorgeschrieben. Bei den Laborverfahren zur Prüfung der Sulfatwiderstandsfähigkeit werden demgegenüber Sulfatkonzentrationen in der Lösung eingestellt, die diesen Wert um ein Vielfaches mit Konzentrationswerten von rd. 29700 bis hinauf zu 73700 mg SO_4/l überschreiten.

Aus Untersuchungen geht hervor, daß mit zunehmender Sulfatkonzentration prinzipiell die Geschwindigkeit des Angriffs und der schädigenden Wirkung ansteigt. Allerdings läßt sich auch feststellen, daß die Konzentrationsabhängigkeit des Angriffs bei gegebener Temperatur wiederum von der Art der gelösten Sulfate abhängt [24 bis 27]. Der Sulfatangriff verstärkt sich, wenn z. B. bei einer Lösung mit Ammoniumsulfat zusätzlich ein lösender Angriffsmechanismus vorliegt [28]. Außerdem zeigen Untersuchungen, daß je nach Art und Konzentration des Sulfats in der Lösung die Sulfatwiderstandsfähigkeit verschiedener Zementarten unterschiedlich beurteilt wird. Dabei scheint die Reihenfolge der Zemente in einer Beurteilungsskala auch davon abzuhängen, wie hoch der Zementgehalt des Prüfmörtels ist [25].

Von großer Bedeutung für die Beurteilung der Dauerhaftigkeit von Beton in der Praxis ist neben Art und Konzentration des Sulfats in der Lösung auch die Anwesenheit anderer Lösungsbestandteile. Natürliche Wässer oder Abwässer enthalten neben Sulfaten häufig Alkalichloride, deren Wirkung allerdings noch nicht abschließend einzustufen ist. Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, daß sich Chloride bei Konzentrationen von weniger als etwa 2 g/l meistens indifferent verhalten, daß jedoch bei höherer Konzentration von 20 bis 30 g/l mit einer Verstärkung des Angriffs bei gleicher Sulfatkonzentration zu rechnen ist, siehe z. B. [21, 26, 29]. Hierbei sind die Auswirkungen je nach Salzkombination und geprüfter Zementart wiederum sehr unterschiedlich. Hochkonzentrierte Lösungen oder Salzlaugen mit Salzgehalten von ≥ 50 g/l stellen in der Praxis

einen Sonderfall dar und erfordern eine gesonderte Beurteilung, siehe z. B. [30, 31].

Hydrogencarbonat (HCO_3^-) im Meerwasser [21] oder eine Carbonatisierung des Betons vor der Einwirkung von Sulfatlösungen [29] können den durch eine bestimmte Sulfatkonzentration vorgegebenen Angriffsgrad abschwächen. Ursache hierfür ist eine durch Calcitablagerungen erschwerte Sulfatdiffusion in den Beton. Eine ähnliche Wirkung können Ablagerungen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ an der Oberfläche haben [21]. Bei Laboruntersuchungen hat sich darüber hinaus herausgestellt, daß der Angriffsgrad einer Na_2SO_4 -Lösung merklich vermindert werden kann, wenn der pH-Wert und damit die OH^- -Konzentration der angreifenden Lösung durch Zusatz von NaOH auf Werte um 11 angehoben wird [26].

3.4 Schädigende Reaktionen im Zementstein und Beton

Sulfatangriff bzw. Sulfatwiderstandsfähigkeit hängen nicht nur von der Art und Konzentration des Sulfats in Wässern oder Böden sowie von der Konzentration der sie begleitenden Stoffe, sondern darüber hinaus auch davon ab, mit welcher Geschwindigkeit und in welcher Menge Sulfationen in den Beton einzudringen vermögen und in welcher Geschwindigkeit und an welchen Stellen sie mit den Bestandteilen des hydratisierten oder auch noch unhydratisierten Zements reagieren können.

Sofern im Beton kein Lösungstransport vorliegt (z. B. infolge Verdunstens), dringen die Sulfationen in die praktisch in den Poren des Betons stehende Flüssigkeit durch Diffusion ein, und sie können sich durch Diffusion auch lokal konzentrieren. Der Diffusionswiderstand hängt zunächst rein physikalisch von der Porenstruktur ab. Je geringer die gesamte Porosität und insbesondere je feiner die Poren sind, desto größer ist der Diffusionswiderstand. Neuere Untersuchungen rechtfertigen die Annahme, daß darüber hinaus die chemisch-mineralogische Beschaffenheit der Porenwandungen die Diffusion bestimmter Ionen beeinflusst [32]. Kieselsäurereichere Calciumsilikathydrate, wie sie für Zemente mit Hüttensand oder Puzzolanen charakteristisch sind, sollen danach die Diffusionsgeschwindigkeit negativ geladener Chloridionen und vermutlich auch negativ geladener Sulfationen merklich mindern. Man nimmt an, daß die Diffusion solcher Ionen durch Sorption an den Porenwänden behindert wird. Hierbei ist allerdings in Betracht zu ziehen, daß Hydratationsprodukte aus solchen Zementen bei gleicher Gesamtporosität auch eine insgesamt feinere Porenstruktur aufweisen.

Andere Untersuchungen führten zu der Schlußfolgerung, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Sulfationen in den Zementstein auch davon abhängt, wie schnell die OH^- -Ionen aus dem Zementstein herausdiffundieren. Zementstein aus hüttensand- oder puzzolanhaltigen Zementen mit einer geringeren OH^- -Konzentration in der Porenlösung sollen daher auch aus chemischen Gründen weniger Sulfat aufnehmen können, da die Gegendiffusion von OH^- -Ionen nur in abgeschwächter Form abläuft [33].

Die Reaktionsprodukte, die durch eindringendes Sulfat im Zementstein des Betons entstehen können, sind im wesentlichen Monosulfat, Ettringit und sekundär gebildeter Gips. Die Gipsbildung ist nur

möglich, wenn durch eine sehr hohe Sulfatzufuhr die SO_4^{2-} -Konzentration der Lösung auf Werte ansteigt, die die maximale Löslichkeit von Sulfationen in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -haltigen Lösungen von rd. 1300 mg SO_4^{2-} / l überschreiten [15, 16, 34].

Ursache für das Treiben ist der Druck, der sich bei der Kristallisation von Salzen oder durch die Kristallisation und das Wachstum von Reaktionsprodukten in einem festen Gefüge aufbaut. Hierbei führt in erster Linie die nachträgliche Bildung von eisenarmem Ettringit und von Gips zum Treiben [15, 35, 36]. Auch die Bildung von Monosulfat aus Aluminathydrat ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{H}_{13}$) soll bei geringerer Sulfatzufuhr bereits eine Dehnung zur Folge haben [37]. Aus anderen Untersuchungen ging wiederum hervor, daß das Treiben nicht durch die Ettringitneubildung selbst, sondern durch eine Wasseraufnahme hervorgerufen werden soll, die zu einem Aufquellen des bereits vorhandenen Ettringits führt [38]. Dem stehen jedoch neuere Untersuchungsergebnisse entgegen, wonach für das Zustandekommen des Sulfattreibens eine Wasseraufnahme von außen nicht unbedingt erforderlich ist [39, 40, 41].

Die Neubildungsmöglichkeit von Ettringit hängt bei gegebener Sulfatdiffusion weitgehend von der Zusammensetzung des Klinkeranteils im Zement und von der Zusammensetzung der Porenlösung ab. Bei der Hydratation C_3A -freier oder C_3A -armer Portlandzemente (HS-Zement) mit C_3A -Gehalten von weniger als 3 Gew.-% entsteht zwar auch Ettringit, dieser Ettringit führt aber nicht zum Treiben. Untersuchungen haben gezeigt, daß die in diesem Fall vorwiegend vorliegenden eisenhaltigen Aluminathydratphasen des Zementsteins mit eindringendem Sulfat unter Bildung eines eisenhaltigen Ettringits reagieren, der im Gegensatz zu eisenarmem Ettringit kurzstengelig und nicht orientiert kristallisiert. Die hierbei eintretenden Volumenänderungen sind offenbar so gering, daß hierdurch bei ausreichend hoher Festigkeit kein gefügezerstörendes Treiben eintritt. Maßgebend für die Sulfatwiderstandsfähigkeit scheint nicht der absolute C_3A -Gehalt des HS-Klinkers, sondern das Verhältnis von $\text{C}_3\text{A}/\text{C}_4\text{AF}$ zu sein. Je kleiner der Zahlenwert wird, desto stärker vermindert sich die Neigung zum Treiben [39, 40].

Neben dem Eisengehalt spielt auch die Zusammensetzung der Porenlösung eine große Rolle für die Geschwindigkeit der Ettringitbildung und des Kristallwachstums. Aufgrund einer Reihe von Untersuchungen ist davon auszugehen, daß sich eisenarmer und treibender Ettringit nur in Gegenwart von gelöstem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bildet. Bei einem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Mangel entstehen im Zementstein kalkarme Aluminathydrate, wie z. B. Gehlenithydrat (C_2ASH_6) und Hydrogranat ($\text{C}_3\text{A}(\text{F})\text{H}_6$), die mit eindringendem Sulfat nicht ohne weiteres zu Ettringit reagieren [36]. Alkalien neben $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in der Lösung fördern die Ettringitbildung und vor allem dessen Wachstumsgeschwindigkeit [42]. Bei hohen Alkalikonzentrationen soll jedoch aufgrund der geringeren Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die Ettringitbildung zugunsten einer Bildung von Monosulfat zurückgedrängt werden [43].

Die Abhängigkeit der Ettringitbildung vom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt in der Porenlösung des Zementsteins wird daher auch als einer der Gründe dafür angesehen, daß hüttensandhaltige Zemente wegen des Verbrauchs von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei der Hydratationsreaktion chemisch sulfatwiderstandsfähiger sind als reine Portlandzemente mit üblichen

C_3A -Gehalten und erhöhtem $Ca(OH)_2$ -Gehalt in der Porenlösung [44]. Ein weiterer maßgebender Gesichtspunkt ist jedoch auch die Feststellung, daß dichter Zementstein aus Hochofenzement einen so hohen Diffusionswiderstand aufweist, daß ein Eindringen von Sulfationen und damit eine Reaktion mit den reaktionsfähigen Aluminhydratphasen weitgehend unterbleibt [45].

Ähnliche Schlußfolgerungen werden auch für die Verwendung von Puzzolanen, wie z. B. Flugaschen, als Zumahlstoff im Zement oder als Zusatzstoff im Beton gezogen. Im Gegensatz zu Hüttensand dürfte jedoch die hierdurch erzielbare Verbesserung der Gefügedichtigkeit die überwiegend maßgebende Rolle spielen. Darüber hinaus sollen aber auch die Calciumsilikathydrate, die bei der puzzolanischen Reaktion entstehen, eine für Sulfationen schwer durchlässige Schicht auf der Oberfläche der noch nicht hydratisierten Klinkerpartikel bilden, die eine weitere Reaktion zwischen Sulfat und Ettringit behindert [36]. Von Bedeutung ist weiterhin, daß der von der Zusammensetzung des Klinkeranteils abhängige C_3A -Anteil solcher Zemente durch Zumahlstoffe verdünnt und auch hierdurch die Ettringitbildung von der Menge her eingeschränkt wird.

Außer den bisher genannten Einflüssen spielt auch die Temperatur eine große Rolle für die Geschwindigkeit, die Art sowie die Menge der entstehenden, treibend wirkenden Reaktionsprodukte. Danach kann die Dehnung unter sonst gleichen Bedingungen zunehmen, wenn Prüfkörper nicht bei 20 °C, sondern z. B. bei Temperaturen von 10 °C gelagert werden. Bei noch tieferen Temperaturen zeigten Prüfkörper aus PZ-HS ähnlich hohe Dehnmaße wie solche aus normalem PZ. Bei 40 °C waren auch bei normalem PZ keine Anzeichen für eine Sulfatdehnung zu beobachten.

Diesen Erkenntnissen scheint auch nicht die Beobachtung zu widersprechen, wonach sich der chemische Angriff von Meerwasser bei Auslagerung von Beton im Mittelmeer wegen der dort im Jahresmittel höheren Wassertemperaturen merklich im Vergleich zur kälteren Nord- und Ostsee verstärkt, denn Nord- und Ostseewasser dürfte aufgrund der niedrigeren Wassertemperatur mehr Hydrogencarbonat als Mittelmeerwasser enthalten. Hierdurch kann die durch Calcit ausfällung bedingte Oberflächenversiegelung des Betons offenbar entscheidend verbessert und die Sulfatdiffusion in gefügedichtem Beton so weit vermindert werden, daß — unabhängig von der Zementzusammensetzung — ein hoher Sulfatwiderstand gegeben ist. Dem entspricht die häufig gemachte Feststellung, wonach Beton nur in der Wasserwechselzone eher durch Frost als durch einen chemischen Angriff geschädigt werden kann.

Mobile Sulfationen können im Beton bei niedrigen Temperaturen auch ohne Treiben und äußere Volumenvergrößerung Schäden hervorrufen, z. B. durch die Bildung von Thaumasit. Thaumasit benötigt zu seiner Bildung neben Calcium, Aluminat und Sulfat auch noch Silicat und Kohlenstoffdioxid. Ob Ettringit oder Thaumasit entsteht — es gibt auch Mischreihen —, ist primär eine Frage der Lagerungsbedingungen; so entsteht bei niedrigen Temperaturen (etwa + 5 °C) bevorzugt Thaumasit, der das erforderliche Silicat unter anderem den festigkeitsbildenden Calciumsilicathydraten entzieht und so ohne Treiben zu einer Entfestigung des Betons führt [47, 48].

4 Festlegungen in Normen

Maßnahmen, die die Porosität des Betons mindern und damit seine Dichtigkeit verbessern, wie z. B. ein Senken des Wasserzementwerts, erhöhen im allgemeinen auch die Betonfestigkeit. Solche Maßnahmen steigern generell den chemischen Widerstand und damit auch den Sulfatwiderstand des Betons beträchtlich. Bis heute ist nicht eindeutig geklärt, ob hierfür primär die größere Dichtigkeit oder die höhere Festigkeit maßgebend ist. Man nimmt jedoch allgemein an, daß auch eine höhere Festigkeit den Sulfatwiderstand des Betons erheblich verbessert. Darüber hinaus kommt es darauf an, durch die Auswahl geeigneter Zemente auch den Ablauf von chemischen Reaktionen zwischen eindringendem Sulfat und Zementstein zu unterdrücken. Erst beide Maßnahmen zusammen führen zu dem erwarteten Sulfatwiderstand des Betons.

Auf diesem Prinzip bauen die in der Bundesrepublik Deutschland im Hinblick auf den chemischen Widerstand gültigen Normen DIN 4030, DIN 1045 und DIN 1164 auf. Darin sind die auf den jeweiligen Angriffsgrad abgestimmten Maßnahmen festgelegt, mit denen ein ausreichend hoher Sulfatwiderstand des Betons und damit der Betonkonstruktion sichergestellt werden kann. Die nachfolgenden Ausführungen berücksichtigen den derzeitigen Beratungsstand der in Überarbeitung befindlichen DIN 4030 sowie die Neuauflage der DIN 1045, Fassung Juli 1988. Auf zukünftige Änderungen der DIN 1164 wird hingewiesen. Tafel 2 gibt zusammengefaßt den derzeitigen Stand wieder.

In Abhängigkeit von der Sulfationenkonzentration des auf den Beton in großer Menge fortwährend über Jahrzehnte einwirkenden Wassers unterscheidet die deutsche Normung vier Angriffsgrade,

Tafel 2 Maßnahmen für hohen Sulfatwiderstand von Beton in Abhängigkeit vom Angriffsgrad (Wasser) nach DIN 1045, DIN 4030 und DIN 1164

Sulfationen-konzentration	Angriffs-grad	Betontechnische Maßnahmen
SO_4^{2-} -mg/l	—	—
unter 200	nicht angreifend	keine besonderen Maßnahmen
200 bis 600	schwach angreifend	Wasserzementwert $\leq 0,60$; größte Wassereindringtiefe nach DIN 1048 $e_{\max} \leq 5,0$ cm
600 bis 3000	stark angreifend	Wasserzementwert $\leq 0,50$; größte Wassereindringtiefe nach DIN 1048 $e_{\max} \leq 3,0$ cm; Zement mit hohem Sulfatwider- stand ¹⁾)
über 3000	sehr stark angreifend	Maßnahmen wie für stark angreifend; zusätzlich Schutz des Betons durch Abdichtung

¹⁾ Bei Meerwasser ist die Verwendung von Zement mit hohem Sulfatwiderstand nicht erforderlich.

nämlich eine Sulfatkonzentration, unterhalb der der Angriff so gering ist, daß keine besonderen Maßnahmen erforderlich sind, und eine Sulfatkonzentration, oberhalb der der Angriff so groß ist, daß der Beton vor dem Zutritt dieses Wassers durch Abdichtung geschützt werden muß. Der dazwischenliegende Bereich von 200 bis 3000 mg/l ist bei 600 mg/l nochmals unterteilt worden. In dem unteren, nur schwach angreifenden Bereich genügt es, einen halbwegs dichten und festen Beton herzustellen, was durch die Begrenzung des Wasserzementwerts auf höchstens 0,60 sowie durch den Nachweis, daß die Wassereindringtiefe maximal 5,0 cm beträgt, gewährleistet ist. Bei starkem Sulfatangriff (600 bis 3000 mg/l SO_4) muß ein wesentlich dichter und fester Beton hergestellt werden, was durch die Begrenzung des höchstzulässigen Wasserzementwerts auf 0,50 und der größten Wassereindringtiefe auf 3,0 cm erreicht wird. Außerdem muß bei starkem Sulfatangriff Zement mit hohem Sulfatwiderstand (HS-Zement) verwendet werden.

Normen und Vorschriften anderer Länder oder Empfehlungen von internationalen Organisationen weichen von diesem Normungskonzept zum Teil etwas ab [18]. Das betrifft sowohl die Unterteilung des Angriffsgrads in noch mehr Stufen oder Klassen als auch eine weitergehende Unterteilung der betontechnischen Maßnahmen durch kleinere Abstufungen des höchstzulässigen Wasserzementwerts und durch Zemente mit verschieden hohem Sulfatwiderstand. So sieht z. B. die USA-Norm ASTM C 150-86¹⁾ einen Portlandzement mit mäßigem und einen mit hohem Sulfatwiderstand vor, und die 1987 erschienene italienische Norm UNI 9156²⁾ unterscheidet für Portland-, Puzzolan- und Hochofenzement zwischen mäßigem, hohem und höchstem Sulfatwiderstand. Vergleicht man die Festlegungen für Zement mit hohem Sulfatwiderstand in DIN 1164 mit den vorgenannten Normen, dann sind die deutschen Anforderungen schärfer als die für hohen Sulfatwiderstand in ASTM C 150, und sie liegen zwischen denen für hohen und höchsten Sulfatwiderstand nach UNI 9156.

In den deutschen Normungsgremien, jedoch auch in speziellen Ausschüssen des Vereins Deutscher Zementwerke und im Forschungsinstitut der Zementindustrie ist in der Vergangenheit immer wieder die Frage erörtert worden, ob es zweckmäßig und sachgerecht wäre, den chemischen Angriff auf Beton in eine größere Zahl von Angriffsgraden zu unterteilen und gewissermaßen als Ergänzung hierzu auch die Maßnahmen stärker zu differenzieren. Insbesondere letzteres schien hinsichtlich möglichst einfacher und leicht überschaubarer Regelungen für die Betonbaupraxis problematisch, so daß einfacheren, jedoch stets auf der sicheren Seite liegenden Festlegungen der Vorzug gegeben wurde [17]. Dafür sprachen auch die in Abschnitt 1 genannten Schwierigkeiten, auf sehr lange Zeiten zu extrapolieren. Schließlich erwies sich auch der finanzielle Aufwand für weiter auf der sicheren Seite liegende Maßnahmen als durchaus vertretbar. Wenn z. B. in der italienischen Norm UNI 9156 bei Portlandzement für hohen Sulfatwiderstand ein C_3A -Gehalt von maximal 5,0% und für höchsten Widerstand ein C_3A -Gehalt von

¹⁾ ASTM C 150-86 „Standard Specification for Portland Cement“

²⁾ UNI 9156 „Cementi resistenti ai solfati — Classificazione e composizione“

0% vorgeschrieben wird, so erscheint diese Festlegung wirtschaftlich wenig sinnvoll, da normaler Portlandzement stets mehr als 5% C_3A enthält und daher die Anforderungen nicht erfüllen würde und da zur Herstellung der HS-Zemente dann zusätzlich zwei weitere Klinkersorten gebrannt und vorgehalten werden müßten.

5 Zemente mit hohem Sulfatwiderstand

Ende der 50er und Anfang der 60er Jahre führte der Verein Deutscher Zementwerke umfangreiche Gemeinschaftsuntersuchungen mit zahlreichen Zementen in insgesamt elf Laboratorien durch. Ziel war es, ein aussagekräftiges Prüfverfahren zur Beurteilung des Sulfatwiderstands von Zement zu entwickeln. Dazu wurden sowohl Versuche mit kleinen Prüfkörpern ($1 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$) nach [6] und ($1 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) nach [7] als auch mit Mörtelprismen $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ und mit Betonbalken $10 \times 15 \times 70 \text{ cm}^3$ durchgeführt, die z. T. jahrelang ganz oder halb eingetaucht in Sulfatlösungen verschiedener Art und Konzentration lagerten.

Wegen der bereits in Abschnitt 1 beschriebenen, prinzipiellen Schwierigkeiten wurde das Ziel nicht erreicht, ebenso wie bei späteren gleichartigen Untersuchungen an anderen Stellen. Dennoch lieferten diese Untersuchungen eine geeignete Grundlage für eine Normung von Zementen mit hohem Sulfatwiderstand. Während in anderen Ländern auch zur damaligen Zeit bereits Zemente mit mittlerem und hohem Sulfatwiderstand genormt waren, entschied sich der Normausschuß, in die deutsche Zementnorm nicht das Prüfverfahren aufzunehmen, sondern darin die Eigenschaften von HS-Zementen und die an sie zu stellenden Anforderungen zu beschreiben. Hierbei handelte es sich um solche Zemente, die auch bei anderen in- und ausländischen Langzeituntersuchungen ihre Eignung erwiesen hatten. Dies waren Portlandzement mit einem rechnerischen Gehalt an C_3A von höchstens 3 Gew.-% und mit einem Gehalt an Al_2O_3 von höchstens 5 Gew.-% sowie Hochofenzement mit mindestens 70 Gew.-% Hüttensand und höchstens 30 Gew.-% Portlandzementklinker.

Wie die Ausführungen in Abschnitt 3 gezeigt haben, beruht die hohe Sulfatwiderstandsfähigkeit eines C_3A -armen Portlandzements in erster Linie darauf, daß überwiegend nur nicht treibend wirkender Ettringit entsteht, falls überhaupt nennenswerte Mengen an Sulfat in den Beton eindringen können. Im Fall hüttensandreicher Hochofenzemente, die sich in der Praxis als HS-Zemente bewährt haben, ist davon auszugehen, daß neben der besonders hohen, durch niedrige Wasserzementwerte und gute Nachbehandlung erzielbaren Gefügedichtigkeit des Zementsteins, die in erster Linie die Sulfatdiffusion behindert, vor allem auch die Verminderung der $Ca(OH)_2$ -Konzentration in der Porenlösung dazu beiträgt, eine Ettringitbildung zu unterbinden [44, 45, 49]. Darüber hinaus wird der effektive C_3A -Gehalt des Zements, der aus dem Klinkeranteil stammt, bei einer Zumahlung von mehr als 65 Gew.-% Hüttensand im ungünstigsten Fall auf wenigstens 6 Gew.-% vermindert. Die hohe Sulfatwiderstandsfähigkeit solcher Zemente wird auch dann nicht beeinträchtigt, wenn zu ihrer Herstellung Al_2O_3 -reiche Hüttensande verwendet werden und der Hüttensandanteil eine hohe Mahlfineinheit aufweist [45, 50, 51, 52]. Neuere Untersuchungen haben er-

geben, daß der hohe Sulfatwiderstand von Hochofenzement bereits gegeben ist, wenn der Hüttensandgehalt mindestens 65 Gew.-% beträgt, und zwar auch dann, wenn der C_3A -Gehalt des Klinkers und der Al_2O_3 -Gehalt des Hüttensands hoch sind [52]. Ein hoher Sulfatwiderstand von Hochofenzement läßt sich ferner mit noch niedrigeren Hüttensandgehalten erreichen, wenn der Klinker C_3A -arm und der Hüttensand Al_2O_3 -arm sind. Da dies sowohl das Brennen eines besonderen Klinkers als auch die Auswahl eines besonderen Hüttensands bedingt, wurde dieser sehr spezielle Sonderzement nach eingehender Beratung — auch aus wirtschaftlichen Gründen — nicht in das deutsche Normenwerk aufgenommen. Gleiches gilt für Sulfathüttenzement, der zudem schon seit längerer Zeit aus anderen Gründen in der Bundesrepublik Deutschland nicht mehr hergestellt wird.

Traßzement wies bei den vorgenannten, umfangreichen Untersuchungen in der Regel einen gegenüber üblichem Portlandzement besseren Sulfatwiderstand auf. Ein so hoher Widerstand wie bei den beiden genormten HS-Zementen wurde allerdings mit Traßzement nicht immer erreicht [14]. Daher wurde er bei der deutschen Normung für Zement mit hohem Sulfatwiderstand nicht berücksichtigt. Die Zementnorm DIN 1164 begrenzt den Traßgehalt auf höchstens 40 Gew.-%, d. h. bei dieser Menge Zumahlstoff kann der C_3A -Gehalt des gesamten Zements auf über 8 Gew.-% ansteigen, wenn ein C_3A -reicher Klinker verwendet wird. Auch das Senken des $Ca(OH)_2$ -Gehalts durch eine puzzolanische Reaktion ist anscheinend nicht so ausgeprägt, daß die Bildung von Ettringit in ausreichendem Maß unterdrückt wird. Es ist denkbar, daß puzzolanhaltige Zemente einen hohen Sulfatwiderstand aufweisen, wenn der darin enthaltene Klinker C_3A -arm ist. Die italienische Norm UNI 9156 stuft dementsprechend den Sulfatwiderstand von Puzzolanzement dann als sehr hoch ein, wenn der C_3A -Gehalt des verwendeten Klinkers höchstens 5 Gew.-% beträgt.

6 Einfluß von Steinkohlenflugasche auf den Sulfatwiderstand

Steinkohlenflugasche wird in der Bundesrepublik Deutschland zur Herstellung flugaschehaltiger Zemente, insbesondere jedoch als Betonzusatzstoff verwendet. In beiden Fällen muß die Flugasche ein Prüfzeichen des Instituts für Bautechnik besitzen und fortwährend bauaufsichtlich überwacht werden [53]. Die für die Erteilung des Prüfzeichens und bei der Überwachung erforderlichen Prüfungen erstrecken sich weniger auf die Wirksamkeit der Flugasche, sondern dienen mehr dem Nachweis, daß sie nicht schädigend und relativ gleichmäßig ist.

Mehrfach ist anhand von Untersuchungen und Beobachtungen dargelegt worden, daß Flugasche den Sulfatwiderstand des Betons zu steigern vermag, siehe hierzu [54 bis 67]. Vereinzelt ist vermutet worden, daß sich durch entsprechende Mengen Flugasche in Beton aus Portlandzement — unabhängig von dessen C_3A -Gehalt — ein so hoher Sulfatwiderstand erreichen läßt, wie er für normgemäße Betone aus HS-Zement kennzeichnend ist. Aufgrund der bis heute bekannten Ergebnisse von Untersuchungen lassen sich hierzu die in Tafel 3 aufgeführten Einflüsse angeben, für die die im folgenden dargelegten Zusammenhänge gelten.

Tafel 3 Einflüsse der Steinkohlenflugasche auf den Sulfatwiderstand von Beton

Sulfatwiderstand und Steinkohlenflugasche
<ul style="list-style-type: none">● Gefügedichtigkeit<ul style="list-style-type: none">— Zusatzmenge— Kornverteilung— Puzzolanische Aktivität— Nachbehandlung● Chemische Wechselwirkungen<ul style="list-style-type: none">— Sekundäre Ettringit- und Gipsbildung— $\text{Ca}(\text{OH})_2$-Bindung der Flugasche— Mengenverhältnis Klinker/Flugasche— Lösungszusammensetzung— Puzzolanität und C_3A-Gehalt● Betonfestigkeit

6.1 Gefügedichtigkeit von Zementstein und Beton

Bei den heute durch den Gewinnungsprozeß meist sehr feinststoffarmen Zuschlagstoffen läßt sich die Dichtigkeit von Betonen mit weniger als 300 kg/m^3 Zement durch Zusatz von Flugasche zum Teil deutlich verbessern [68 bis 72]. Das gilt insbesondere dann, wenn es sich um eine ausreichend große Zusatzmenge, z. B. 60 bis 100 kg/m^3 , einer sehr feinen und reaktionsfähigen Flugasche handelt und wenn eine lange feuchte Nachbehandlung eine verstärkte Bildung puzzolanischer Hydratationsprodukte ermöglicht. Auch wenn der Beton jahrelang vor dem Austrocknen bewahrt wird, bleiben noch große Mengen an Calciumhydroxid ungebunden zurück. Das ist einerseits von Vorteil für den Korrosionsschutz der Bewehrung, andererseits stehen Calciumhydroxid sowie auch andere Bestandteile des Zementsteins nach wie vor für Reaktionen mit eindringendem Sulfat zur Verfügung [67, 71, 73].

Die aus Puzzolanen entstehenden Hydratationsprodukte sind kiesel-säurereich [73]. Wie bereits erwähnt, nimmt man heute an, daß Porenwandungen aus solchen Hydratationsprodukten die Diffusion bestimmter negativ geladener Ionen durch Sorptionseffekte aufgrund der gelartigen Morphologie der Hydratationsprodukte oder aufgrund der Tatsache vermindern können, daß sie als dichte Überzüge den Zutritt von Sulfationen zu aluminathaltigen Phasen erschweren [20, 32, 67].

Daraus geht insgesamt hervor, daß sich durch einen nennenswerten Zusatz von sehr feiner, reaktionsfähiger Flugasche sehr dichte Betone herstellen lassen, die aufgrund überwiegend physikalischer Effekte einen relativ hohen Diffusionswiderstand aufweisen, und daß hierdurch die Mobilität von Sulfationen eingeschränkt wird.

6.2 Chemische Reaktionen

Sofern nur Portlandzementklinker und Flugasche verwendet werden, beträgt der Anteil der Flugasche, bezogen auf die Summe von

Klinker plus Flugasche, sowohl bei flugaschehaltigen Zementen als auch bei Zugabe in den Betonmischer weniger als 30, in der Regel aber weniger als 40 Gew.-%. Wird ein Klinker mit mittlerem C_3A -Gehalt verwendet, dann beträgt bei diesem Mengenverhältnis der C_3A -Gehalt, bezogen auf die Summe von Klinker plus Flugasche, mehr als 6 Gew.-%, bei C_3A -reichem Klinker sogar mehr als 8 Gew.-%. Daraus geht hervor, daß die chemischen Voraussetzungen für eine sekundäre Gips- und Ettringitbildung in nahezu gleichem Umfang wie bei Verwendung normaler Portlandzemente erhalten bleiben. Sofern sich das C_3A des Klinkeranteils durch eindringende Sulfationen in eisenarmen Ettringit umwandeln kann, weist dieser Beton daher keinen hohen Sulfatwiderstand auf. Das gilt gleichermaßen für die Bildung von sekundärem Gips bei hoher Sulfatzufuhr.

Die Entstehung von eisenarmem, treibendem Ettringit erfordert eine hohe $Ca(OH)_2$ -Konzentration in der Porenlösung. Reaktionsfreudige Flugasche bindet zwar $Ca(OH)_2$ bei der puzzolanischen Reaktion, könnte auf diese Weise die Ettringitbildung behindern und dadurch den Sulfatwiderstand verbessern. Es bleibt aber die Frage, ob dafür im Einzelfall die praktisch eintretende Senkung der $Ca(OH)_2$ -Konzentration ausreicht. Das hängt von mehreren Faktoren ab, nämlich von der bei der Hydratation des Klinkers freigesetzten Menge an $Ca(OH)_2$, von der Reaktivität der puzzolanischen Bestandteile der Flugasche, vom CaO -Gehalt der Flugasche und vom Mengenverhältnis Flugasche zu Klinker. Eine deutliche Verbesserung des Sulfatwiderstands wäre demnach nur zu erwarten, wenn das Mengenverhältnis groß und die Flugasche gleichzeitig sehr reaktiv und kalkarm ist. Flugaschegehalte von 30 Gew.-% reichen hierfür offenbar noch nicht aus [55]. Eine Steigerung des Flugascheanteils würde jedoch wiederum andere Gebrauchseigenschaften des Betons wie z. B. die Festigkeit, das Carbonatisierungsverhalten und die Frostwiderstandsfähigkeit beeinträchtigen. Außerdem ist eine hohe Reaktivität nur von sehr feinen Flugaschen mit einem hohen Anteil puzzolanischer Bestandteile zu erwarten. Grobe Flugaschen mit einem größeren Anteil kristalliner Phasen sind demgegenüber wenig reaktiv [74]. Bei der Erteilung eines Prüfzeichens werden diese Eigenschaften nicht berücksichtigt, d. h. ein Prüfzeichen gibt keine Auskunft darüber, ob die jeweilige Flugasche den Anforderungen im Hinblick auf den Sulfatwiderstand gerecht werden kann.

Während deutsche Steinkohlenflugaschen in der Regel kalkarm sind, enthalten ausländische Flugaschen CaO -Anteile, die manchmal deutlich über 5 Gew.-% hinausgehen. Ausländische Untersuchungen haben daher auch ergeben, daß diese Flugaschen unter sonst gleichen Bedingungen den Sulfatwiderstand im Vergleich zum Beton ohne Flugasche beträchtlich verschlechtern. Im Einzelfall kann Flugasche somit den Sulfatwiderstand deutlich beeinflussen, und zwar sowohl verbessern als auch verschlechtern, oder ihn praktisch nicht nennenswert verändern [67]. Nach der italienischen Norm UNI 9156 müssen Puzzolanzemente mit hohem und sehr hohem Sulfatwiderstand daher zuerst den Puzzolanitätstest bestehen, bevor sie für diese Zwecke eingesetzt werden können. Ferner ist zusätzlich der zulässige C_3A -Gehalt des Klinkers begrenzt. Mit dem Puzzolanitätstest wird nachgewiesen, daß unter den Bedingungen bei der Prüfung — + 40 °C, 14 Tage — der $Ca(OH)_2$ -Gehalt in der

Lösung unter die Sättigungskonzentration fällt. Die italienische Norm sichert einen hohen Sulfatwiderstand dieser Zemente also auf zwei verschiedenen Wegen ab, nämlich durch Senken des C_3A -Gehalts im Klinker und zusätzlich durch den Nachweis einer aufgrund hoher puzzolansicher Aktivität $Ca(OH)_2$ -armen Porenlösung. Während ein ansteigender Kalkgehalt der Flugasche den Sulfatwiderstand des Betons verschlechtert, deuten andere Untersuchungen darauf hin, daß ein ansteigender Eisengehalt den Sulfatwiderstand verbessert [60]. Das könnte dadurch möglich sein, daß der Etringit bei einer höheren Eisenkonzentration unregelmäßig gerichtet und kurzstengelig kristallisiert und daher keinen so großen, gerichteten Kristallisationsdruck ausüben kann. Aus diesen Zusammenhängen wurden Vorschläge abgeleitet, um den Einfluß von Flugasche auf den Sulfatwiderstand mit einer Maßzahl zu bewerten. In diese Maßzahl gehen die Reaktivität und der Eisengehalt positiv, der Kalkgehalt negativ ein [60, 63]. Trotz dieser Klassifizierung der Flugaschequalität wurde in den US-Regelwerken an dem Grundsatz festgehalten, daß zur Betonherstellung Portlandzemente mit einer vom Sulfatgehalt des angreifenden Mediums abhängigen Sulfatwiderstandsfähigkeit verwendet werden müssen.

6.3 Betonfestigkeit

Wird einem Beton gegebener Zusammensetzung zusätzlich Flugasche zugegeben, so verbessert das in der Regel die Betonfestigkeit, insbesondere wenn es sich um relativ zementarme Betone handelt [72]. Wird ein Teil des Zements durch Flugasche ersetzt, so erreicht man innerhalb einer begrenzten Spannweite eine gleiche Betonfestigkeit allerdings nur durch eine mehrfache Menge des ersetzten Zements. Mit flugaschehaltigen Zementen lassen sich die gleichen Betonfestigkeiten erzielen wie mit anderen Zementen gleicher Festigkeitsklasse, doch bedürfen die Betone generell einer langen Nachbehandlung, weil die puzzolansiche Reaktion meist erst nach Wochen einsetzt und dann bei Feuchtlagerung Monate und Jahre anhält.

Die Frage, ob und gegebenenfalls in welchem Maße die Betonfestigkeit den Sulfatwiderstand erhöht, ist noch nicht geklärt. Da Maßnahmen zur Verbesserung der Festigkeit auch stets die Dichtigkeit erhöhen, läßt sich im Einzelfall nicht ohne weiteres entscheiden, ob ein verbesserter Sulfatwiderstand vermehrt auf die Wirkung der erhöhten Festigkeit oder der erhöhten Dichtigkeit zurückzuführen ist. Nach vorherrschender Auffassung kommt jedoch insbesondere der Dichtigkeit bei chemischen Angriffen eine besondere Bedeutung zu.

7 Zusammenfassung und Folgerungen

7.1 Obwohl auch die übrige Zusammensetzung sulfathaltiger Wässer den Angriffsgrad auf Beton mit beeinflußt, beurteilt man den Sulfatangriff ausschließlich nach der Sulfationenkonzentration. Nach den deutschen und auch zahlreichen ausländischen Normen oder anderen Regelwerken (Stand Mitte 1988) gilt eine Sulfationenkonzentration oberhalb 600 mg/l als stark angreifend.

7.2 Bei starkem Sulfatangriff kann nur ein Beton mit hohem Sulfatwiderstand eine jahrzehntelange Dauerhaftigkeit sicherstellen. Solche Betone müssen insbesondere eine hohe Dichtigkeit aufweisen. Ferner ist hierzu ein Zement mit hohem Sulfatwiderstand zu verwenden.

7.3 Es gibt bis heute kein allgemein anerkanntes Prüfverfahren, mit dem der Sulfatwiderstand von Zementen oder Gemischen aus Zement und feinstkörnigen Zusatzstoffen zuverlässig ermittelt werden kann. Das ist darauf zurückzuführen, daß es sich bei solchen Prüfverfahren stets um Schnellprüfverfahren handelt, bei denen aus Ergebnissen, die nach einer Versuchsdauer von Wochen oder Monaten erzielt werden, auf das Verhalten von Jahrzehnten geschlossen wird.

7.4 Festlegungen über Zemente mit hohem Sulfatwiderstand sind daher in den deutschen Normen, aber auch in den meisten ausländischen Regelwerken stets beschreibender Natur, bei denen man sich sowohl auf die Ergebnisse der zuvor genannten Laborversuche, insbesondere jedoch auf Langzeitversuche an größeren Betonprobekörpern sowie auf die bisherigen Erfahrungen in der Praxis stützt.

7.5 Dementsprechend sind in die deutsche Zementnorm DIN 1164 bislang nur Portlandzemente mit sehr niedrigem C_3A -Gehalt von ≤ 3 Gew.-% und Hochofenzement mit sehr hohem Hüttensandgehalt von ≥ 70 Gew.-% als Zement mit hohem Sulfatwiderstand (HS-Zement) aufgenommen worden. Andere Zementarten, wie z. B. Portlandzement mit einem C_3A -Gehalt ≤ 8 Gew.-%, Traßzement oder Hochofenzement mit niedrigerem Hüttensandgehalt, jedoch dafür C_3A -armem Klinker, weisen ebenfalls einen verbesserten Sulfatwiderstand auf, der allerdings nicht immer und bei allen Untersuchungen so hoch war wie bei den beiden zuvor genannten HS-Zementen.

7.6 Für eine verbesserte oder hohe Sulfatwiderstandsfähigkeit von Zement und Beton kommen völlig verschiedenartige Wirkungsmechanismen in Betracht. Ein mangelnder Widerstand infolge Treibens wird insbesondere durch die nachträgliche (sekundäre) Bildung von parallelen, langstengeligen Ettringitkristallen hervorgerufen, ferner in geringerem Maß auch durch sekundäre Gipsbildung. Temperaturen von unter 20°C können bei gleicher Sulfatkonzentration den Sulfatangriff auf Beton bei der Lagerung in Laborprüflösungen verstärken, nicht dagegen in Meerwasser. Bei bestimmten Lagerungsbedingungen kann sich anstelle von Ettringit auch Thaumait bilden, der weniger treibt, sondern eher zu einer Entfestigung führt.

7.7 Alle Maßnahmen zur Verbesserung der Sulfatwiderstandsfähigkeit sind einzeln oder in Kombination darauf gerichtet, die für die Bildung der vorgenannten Reaktionsprodukte notwendigen Voraussetzungen in einem Teilbereich völlig oder zumindest weitestgehend zu unterbinden. Das gilt vor allem im Hinblick auf eine sekundäre Ettringitbildung.

So sollen eine hohe Dichtigkeit und ein hoher Diffusionswiderstand des Betons das Eindringen der Sulfationen und deren Mobilität im Beton verhindern. Dazu dienen ein niedriger Wasserzementwert

und ein wasserundurchlässiger Beton, der für einen schwachen Sulfatangriff als alleinige Maßnahme bereits ausreicht.

Zusätzlich zu diesen betontechnischen Maßnahmen scheinen auch kieselsäurereiche Hydratationsprodukte die Diffusion und Mobilität von Sulfat- und Chloridionen durch Sorptionseffekte und/oder die Abschirmung von reaktionsfähigen Klinkerbestandteilen deutlich zu vermindern. Kieselsäurereiche Hydratationsprodukte entstehen bei der Hydratation von Hüttensand, Puzzolanen und Flugasche. Insbesondere die puzzolanische Reaktion verläuft jedoch sehr langsam und erfordert eine mehrmonatige feuchte Lagerung. Der hohe Sulfatwiderstand von hüttensandreichem Hochofenzement beruht zu einem beträchtlichen Teil auf dem durch kieselsäurereichere Silikathydrate und calciumärmere Aluminathydrate des Zementsteins gegebenen hohen Diffusionswiderstand gegen Sulfationen.

7.8 Sekundärer Ettringit entsteht aus der Reaktion von Aluminathydraten mit den eindringenden Sulfationen. Ein verminderter C_3A -Gehalt im Zement verringert dementsprechend die Menge an treibendem Sekundärettringit. Der hohe Sulfatwiderstand von Portland-HS beruht in erster Linie darauf, daß er sehr wenig oder gar kein C_3A enthält.

Entsprechend ihrem zugegebenen Anteil vermindern Zusatzstoffe den C_3A -Gehalt des gesamten Zements allein infolge des Verdünnungseffekts. Doch ist bei einem Zement aus Klinker mit üblichem C_3A -Gehalt ein sehr hoher Anteil an Zusatzstoffen für einen hohen Sulfatwiderstand erforderlich. So reicht z. B. ein Anteil von bis zu 40 Gew.-% Puzzolan (Traßzement) bei Klinker mit üblichem C_3A -Gehalt (11 ± 3 Gew.-%) hierfür nicht aus.

7.9 Für die sekundäre Bildung von treibendem Ettringit ist neben den genannten Reaktionspartnern eine $Ca(OH)_2$ -reiche Porenlösung erforderlich. In $Ca(OH)_2$ -armen Lösungen entsteht deutlich weniger Ettringit. In Lösungen, die zwar $Ca(OH)_2$ -reich sind, jedoch zugleich Eisenionen enthalten, entsteht unregelmäßig gerichteter, kurzstengeliger Ettringit, dessen treibende Wirkung, wenn überhaupt, dann deutlich geringer ist.

Puzzolanische Stoffe, die bei ihrer Hydratation größere Mengen $Ca(OH)_2$ binden, können demnach zu einem Abbau der $Ca(OH)_2$ -Konzentration in der Porenlösung bis unterhalb der Sättigungsgrenze führen. Nach der italienischen Norm UNI 9156 weisen puzzolanhaltige Zemente dann hohen Sulfatwiderstand auf, wenn sie den Puzzolanitätstest bestehen und wenn sie außerdem aus einem Klinker mit vermindertem C_3A -Gehalt hergestellt wurden.

7.10 Ein Zusatz von Flugasche kann die Sulfatwiderstandsfähigkeit von Beton erheblich beeinflussen, und zwar sowohl positiv als auch negativ. Wenn der Flugaschezusatz die Dichtigkeit des Betons verbessert, so wirkt sich das immer positiv aus. Bei wenig reaktiver Flugasche ist die positive Wirkung im wesentlichen auf diesen mehr physikalischen Einfluß beschränkt; er unterscheidet sich dabei wenig von inerten Feinststoffen. Bei Flugasche mit höherer puzzolanischer Aktivität kann darüber hinaus ein durch die zusätzliche Bildung von Silikathydrat verbesserter Diffusionswiderstand gegen Sulfationen unterstellt werden. Reaktive Flugasche mit einem hohen Anteil an puzzolanisch reagierenden Bestandteilen kann außer-

dem die Zusammensetzung der Porenlösung so weit verändern, daß hierdurch eine sekundäre Ettringitbildung erschwert wird. Eine CaO-reiche Flugasche verschlechtert demnach den Sulfatwiderstand, während eine reaktive und kalkarme Flugasche den Sulfatwiderstand verbessert. Gleiches gilt für reaktionsfähige Flugaschen mit erhöhtem Eisengehalt.

7.11 Die in der Bundesrepublik Deutschland verwendeten Steinkohlenflugaschen sind meist CaO-arm, so daß eine Verschlechterung des Sulfatwiderstands hierdurch nicht zu erwarten ist. Die Reaktivität der deutschen Steinkohlenflugaschen ist aber sehr unterschiedlich. Sie wird für die Erteilung eines Prüfzeichens nicht bewertet. Ob und in welchem Maß Flugaschen Ca(OH)_2 zu binden vermögen oder ob sie Eisenionen an die Porenlösung abgeben, wird nicht geprüft, d. h. die Erteilung eines Prüfzeichens besagt nicht, ob die betreffende Flugasche überhaupt, und wenn ja, welche Verbesserung sie hinsichtlich des Sulfatwiderstands von Beton bewirken kann. Letzteres hängt im Einzelfall zudem von dem verwendeten Zement, der Betonzusammensetzung und anderen Einflußgrößen ab.

7.12 Es ist nicht auszuschließen, daß einzelne Flugaschen den Sulfatwiderstand von Beton durch Ca(OH)_2 -Bindung erheblich verbessern können. Es erscheint jedoch nahezu ausgeschlossen, daß selbst ein hoher Zusatz solcher Flugaschen mit jedem Portlandzement zu einer gleich hohen Sulfatwiderstandsfähigkeit des Betons führt wie die Verwendung von HS-Zementen. Eine solche Wirkung wäre nur dann denkbar, wenn außerdem der C_3A -Gehalt des Portlandzements begrenzt ist, z. B. auf ≤ 5 Gew.-%, wie dies die italienische Norm für Puzzolanzement mit sehr hohem Sulfatwiderstand vorschreibt.

7.13 Das Forschungsinstitut der Zementindustrie führt schon seit mehreren Jahren umfangreiche Forschungsarbeiten über die Konstitution der Flugasche, deren Eigenschaften und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften des Betons durch. In diese Untersuchungen wurde jetzt auch der Sulfatwiderstand einbezogen.

SCHRIFTTUM

- [1] DIN 4030: Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase. In Überarbeitung, Beratungsstand Juli 1988
- [2] DIN 1045: Beton und Stahlbeton; Bemessung und Ausführung. Fassung Juli 1988
- [3] DIN 1164: Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement. Fassung Dezember 1986
- [4] Biczok, J.: Concrete corrosion — concrete protection. 8. Aufl., Akademiai Kiado, Budapest 1972
- [5] Thorvaldson, T.: Chemical Aspects of the Durability of Cement Products. 3rd Intern. Symp. Chem. Cement, London 1952, S. 436/484
- [6] Koch, A., und H. Steinegger: Ein Schnellprüfverfahren für Zemente auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff. Zement-Kalk-Gips 13 (1960) H. 7, S. 317/324
- [7] Wittekind, W.: Sulfatbeständige Zemente und ihre Prüfung. Zement-Kalk-Gips 13 (1960) H. 12, S. 565/572

- [8] Eckhardt, A., und W. Kronsbein: Beton und Zement im Seewasser. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, H. 102; Verlag von Wilh. Ernst & Sohn, Berlin 1950
- [9] Hummel, A., und K. Wesche: Beton im Seewasser. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, H. 124; Verlag von Wilh. Ernst & Sohn, Berlin 1956
- [10] Seidel, K.: Über das Verhalten von Beton in chemisch angreifenden Wässern. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, H. 134; Verlag von Wilh. Ernst & Sohn, Berlin 1959
- [11] Wesche, K.: Der Einfluß der Zementsteinporen auf die Widerstandsfähigkeit von Beton im Seewasser. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, H. 168; Verlag von Wilh. Ernst & Sohn, Berlin 1965
- [12] Keil, F.: Zwanzig-Jahres-Bericht der Langzeit-Versuche über das Verhalten von Zement im Beton. beton 16 (1966) H. 1, S. 27/35, und H. 2, S. 77/83; ebenso Betontechnische Berichte 1966, Beton-Verlag, Düsseldorf 1967, S. 21/56
- [13] Locher, F. W.: Untersuchung des Betons von Uferschutzbauten auf Helgoland. beton 18 (1968) H. 2, S. 47/50, und H. 3, S. 82/84; ebenso Betontechnische Berichte 1968, Beton-Verlag, Düsseldorf 1969, S. 33/48
- [14] Schröder, H. T., O. Hallauer und W. Scholz: Beständigkeit verschiedener Betonarten in Meerwasser und in sulfathaltigem Wasser. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, H. 252; Verlag von Wilh. Ernst & Sohn, Berlin/München/Düsseldorf 1975
- [15] Locher, F. W.: Chemischer Angriff auf Beton. beton 17 (1967) H. 1, S. 17/19, und H. 2, S. 47/50; ebenso Betontechnische Berichte 1967, Beton-Verlag, Düsseldorf 1968, S. 19/34
- [16] Bonzel, J., und F. W. Locher: Über das Angriffsvermögen von Wässern, Böden und Gasen auf Beton — Anmerkungen in den Normentwürfen DIN 4030 E und DIN 1045 E. beton 18 (1968) H. 10, S. 401/404, und H. 11, S. 443/445; ebenso Betontechnische Berichte 1968, Beton-Verlag, Düsseldorf 1969, S. 127/144
- [17] Walz, K., und G. Wischers: Zum Entwurf der Neufassung der Zementnorm DIN 1164. beton 18 (1968) H. 1, S. 10/14; ebenso Betontechnische Berichte 1968, Beton-Verlag, Düsseldorf 1969, S. 21/32
- [18] CEMBUROU: Inventory of Standards and Regulations concerning Sulfate Resisting Cements in Force in Member Countries. Second Draft 1988
- [19] Klose, N.: Sulfidprobleme und deren Vermeidung in Abwasseranlagen. Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf 1981
- [20] Lea, F. M.: The Chemistry of Cement and Concrete. E. Arnold Ltd., London, 2. Aufl. 1956
- [21] Locher, F. W.: Influence of Chloride and Hydrocarbonate on the Sulfate attack. Proc. 5th Intern. Symp. Chem. Cem. Tokyo 1968, Bd. III, S. 328/335
- [22] Buenfeld, N. R., J. B. Newman und C. L. Page: The resistivity of mortars immersed in sea water. Cement and Concrete Res. 16 (1986) H. 4, S. 511/524
- [23] Buenfeld, N. R., und J. B. Newman: The development and stability of surface layers on concrete exposed to seawater. Cement and Concrete Res. 16 (1986) H. 5, S. 721/732
- [24] Schwiete, H.-E., U. Ludwig und G.-M. Därr: Einfluß von Natrium- und Magnesiumsulfat-Lösungen verschiedener Konzentration und Temperatur auf die Dauerhaftigkeit von Zementmörtel. Durability of Concrete — RILEM Symp. Prag 1969, Bd. II, C413/C430
- [25] Thorvaldson, T., Lamour, R. K., und V. A. Vigfusson: The expansion of Portland cement mortar bars during disintegration in sulfate solutions. The Engineering J. (Canada) 10 (1927) S. 199/206
- [26] Heller, L., und M. Ben-Yair: Effects of sulfate solutions on normal and sulfate resisting Portland cement. J. Appl. Chemistry 14 (1964) S. 20/30

- [27] Kollek, J. J., und A. W. Brown: The sulfate resistance of Portlandcement-pfa-concrete. Blue Circle Research (1976) Unpubl. Rep.
- [28] Forrester, J. A.: Co-operative tests on sulfate resistance of concrete. Behaviour of 1/2inch vibrated mortar cubes in various sulfate solutions and the behaviour of 4inch concrete cubes in ammonium sulfate solution. CACA DN/122 (1965)
- [29] van Aardt, J. H. P.: Deterioration of cement products in aggressive media. 4th Internat. Symp. Chem. Cem. Washington (1960) Vol. II, S. 835/853
- [30] Riedel, W., und Ch. Göring: Zementsteinkorrosion in Kalisalzlösungen. Wiss. Z. Hochsch. Arch. Bauw. Weimar 14 (1967) H. 4, S. 329/337
- [31] Riedel, W.: Die Korrosionsbeständigkeit von Zementen und Betonen in Magnesiumsulfat- und Magnesiumchloridlösungen. Wiss. Z. Hochsch. Arch. Bauw. Weimar 18 (1974) H. 5, S. 505/513
- [32] Roy, D. M.: Mechanism of cement paste degradation due to chemical and physical processes. Proc. 8th Intern. Congr. Chem. Cement, Sub-Theme 4.2, Vol. 1, S. 362/380, Rio de Janeiro 1986
- [33] Ludwig, U.: Durability of cement mortars and concretes. Proc. of the first Int. Conf. on Durability of Building Materials and Components, Ottawa 1987, STP691, Philadelphia, ASTM 1980, S. 269/281
- [34] Hansen, W. C.: The Chemistry of Sulfate-Resisting Portland Cements. S. 18/55 in Performance of Concrete, Toronto, University of Toronto Press 1968, Ed. E. G. E. Swenson
- [35] Mehta, P. K.: Expansion characteristics of calcium sulfoaluminate hydrates. J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) No. 4, S. 204/208
- [36] Lea, F. M.: The Chemistry of Cement and Concrete. Chemical Publishing Co., 3. Auflage, New York 1971
- [37] Chatterji, S.: Mechanism of Sulfate Expansion of Hardened Cement Paste. Proc. 5th Intern. Congr. Chem. Cem. Tokyo 1968, Vol. 3, S. 336/341
- [38] Mehta, P. K., und S. Wang: Expansion of Ettringite by Water Adsorption. Cement and Concrete Research 12 (1982) H. 1, S. 121/122
- [39] Odler, I., und S. Abdul-Maula: Untersuchungen der Reaktionen beim Sulfattreiben. Intern. Kolloquium Techn. Akad. Esslingen. „Werkstoffwissenschaften und Bausanierung“, 1983, S. 201/204
- [40] Gasser, M.: Untersuchungen über das Zustandekommen des Sulfattreibens. Dissertation Th. Clausthal, 1987
- [41] Wang, S., S. Ji, H. Wang und M. Zhon: The Experiments on Mechanism of Ettringite Expansion. Proc. Beijing Inter. Symp. Cem. and Concrete, China Building Ind. Press 1985, Vol. 3, S. 43/55. (Ref. in Cements Res. Progr., Amer. Ceram. Soc. 1986, S. 44/45)
- [42] Mehta, P. K.: Scanning electron micrographic studies of ettringite formation. Cement and Concrete Research 6 (1976) H. 1, S. 169/182
- [43] Ghorab, H. Y., und S. H. Abou El Fetouh: Neue Betrachtung der Hydrationsreaktion von Tricalciumaluminat mit Gips bei 30 °C. Teil II: Der Einfluß von Alkalien in Gegenwart von Kalk. Zement-Kalk-Gips 38 (1985) H. 6, S. 332/334
- [44] Hinrichs, W.: Untersuchungen zur Hydratation von Schlackenportlandzementen. Dissertation TH Clausthal 1987
- [45] Locher, F. W.: Zur Frage des Sulfatwiderstands von Hüttzementen. Zement-Kalk-Gips 19 (1966) H. 9, S. 395/401
- [46] Ludwig, U.: Effect of sodium- and magnesium sulfate solution of several concentrations and temperatures on the durability of cement mortars. Durability of Concrete, RILEM, Prag 1969, Vol IV, C89/C91
- [47] Ludwig, U., und S. Mehr: Destruction of historical buildings by the formation of ettringite and thaumasite. 8th Int. Congr. Chem. Cem. Rio de Janeiro 1986, Vol. V, S. 181/188

- [48] Sylla, H.-M.: Reaktionen im Zementstein durch Wärmebehandlung. *beton* 38 (1988) H. 11, S. 449/454; ebenso *Beton-technische Berichte* 1986—88, Beton-Verlag, Düsseldorf 1989, S. 199/214
- [49] Kollo, H.: Sulfatwiderstand — Ein Aspekt der Dauerhaftigkeit von Beton. *Beton-Informationen* (Veröff. demnächst)
- [50] Taneja, C. A.: Über den Einfluß des Tonerdegehalts und die Mahlfeinheit der Hochofenschlacke auf die Sulfatbeständigkeit von Hüttenzementen. *Zement-Kalk-Gips* 28 (1975) H. 2, S. 76/79
- [51] Bakker, R. F. M.: Über die Ursache des erhöhten Widerstands von Beton mit Hochofenzement gegen die Alkali-Kieselsäurereaktion und den Sulfatangriff. Dissertation RWTH Aachen, 1980
- [52] VDZ-Kommission „Sulfatwiderstand“. Hochofenzement mit hohem Sulfatwiderstand. *beton* 30 (1980) H. 12, S. 459/462
- [53] Richtlinie für die Erteilung von Prüfzeichen für Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff nach DIN 1045. Mittlg. IfBt, Berlin 1980, Nr. 2, S. 39/43
- [54] Schubert, P., und H. P. Lühr: Zum Sulfatwiderstand flugaschehaltiger Mörtel und Betone. *Betonwerk + Fertigteil-Technik* 45 (1979) Nr. 3, S. 177/182
- [55] Lukas, W.: Modellmäßige Vorstellung über den Mechanismus des Sulfatangriffs auf Proben aus verschiedenen Zementen. *Zement und Beton* 25 (1980) H. 1, S. 17/21
- [56] Lewandowski, R.: Einfluß unterschiedlicher Flugaschequalitäten und -zugabemengen auf die Betoneigenschaften. *Betonwerk + Fertigteil-Technik* 49 (1983) H. 1, S. 11/15, H. 2, S. 105/110, und H. 3, S. 152/158
- [57] Verwendung von Steinkohlenflugaschen im Betonbau. Mittlg. IfBt, Berlin 1984, Nr. 5, S. 154
- [58] Kalousek, G. L., L. C. Porter und E. J. Benton: Concrete for long-time service in sulfate environment. *Cem. + Concr. Res.* 2 (1972) No. 1, S. 79/89
- [59] Dikeou, J. T.: Fly ash increases resistance of concrete to sulfate attack. *Water Resources Techn. Publ. Res. Rep. 23*, U. S. Bureau of Reclamation, 1970
- [60] Dunstan, E. R.: A possible Method for identifying Fly Ashes that will improve the Sulfate Resistance of Concrete. *Cement, Concrete and Aggregate*, 2 (1980) No. 1, S. 20/30
- [61] Keller, H.: Beeinflussung bestimmter Betoneigenschaften durch EFA-Füller. *Bau und Bauindustrie* 22 (1969) H. 2, S. 112/115
- [62] Scholz, H.: Deutsche Steinkohlen-Verbrennungsrückstände — Arten und Verwendung. *Betonwerk + Fertigteil-Technik* 45 (1979) H. 10, S. 595/601
- [63] Pierce, J. S.: Use of fly ash in combating sulfate attack in concrete. *Proc. 6. Intern. Symp. on Fly Ash Utilization*. Reno, Nevada 1982, DOE/METC/82-52. S. 208/231
- [64] Torii, K., M. Kawamura, H. Tanaguchi und S. Hasaba: Influence of Fly Ash on the Resistibility of Concrete against Sulfate Attack. *Trans. Jap. Conc. Inst.* 9 (1987) S. 79/86
- [65] Mehta, P. K.: Effect of Fly Ash Composition on Sulfate Resistance of Cement. *ACI Journal — Techn. Paper*, Proc. 83 (1986) No. 6, S. 994/1000
- [66] Täubert, U.: Entsorgung von Steinkohlekraftwerken — Abwasser und Reststoffe. *VGB Kraftwerkstechnik* 68 (1988) H. 2, S. 157/166
- [67] Helmuth, R.: Fly Ash in Cement and Concrete. *Portland Cement Association. Skokie/Ill., USA* 1987

- [68] Wischers, G., und W. Richartz: Einfluß der Bestandteile und der Granulometrie des Zements auf das Gefüge des Zementsteins. beton 32 (1982) H. 9, S. 337/341, und H. 10, S. 379/386
- [69] Sprung, S., K. Kuhlmann und H.-G. Ellerbrock: Korngrößenverteilung und Eigenschaften von Zement. Teil 2: Wasseranspruch von Portlandzement. Zement-Kalk-Gips 38 (1985) Nr. 9, S. 528/534
- [70] Ellerbrock, H.-G., S. Sprung und K. Kuhlmann: Einfluß von Zurnahlstoffen auf die Eigenschaften von Zement. Zement-Kalk-Gips 38 (1985) Nr. 10, S. 586/588
- [71] Berry, E. E., und V. M. Malhotra: Fly Ash in Concrete. CANMET-Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Rep. SP 85-3, 1986
- [72] Krell, J., und G. Wischers: Einfluß der Feinststoffe im Beton auf Konsistenz, Festigkeit und Dauerhaftigkeit. beton 38 (1988) H. 9, S. 356/359, und H. 10, S. 401/404
- [73] Dalziel, J. A., und W. A. Gutteridge: The influence of pulverized fuel ash upon the hydration characteristics and certain physical properties of a Portland cement paste. Cement and Concrete Association, Techn. Rep. 560, 1986 (U. K.)
- [74] Richartz, W.: Zusammensetzung und Eigenschaften von Flugaschen. Zement-Kalk-Gips 37 (1984) H. 2, S. 62/71