

**Untersuchungen zur  
Ursache von  
Treiberscheinungen  
in Tragschichten  
ohne Bindemittel  
unter Verwendung von  
RC-Baustoffen aus Beton**

**Berichte der  
Bundesanstalt für Straßenwesen**

**Straßenbau Heft S 160**

**bast**

# **Untersuchungen zur Ursache von Treiberscheinungen in Tragschichten ohne Bindemittel unter Verwendung von RC-Baustoffen aus Beton**

von

Ellen Rigo  
Klaus Unterderweide

Materialprüfanstalt (MPA) für das Bauwesen  
Braunschweig

**Berichte der  
Bundesanstalt für Straßenwesen**

**Straßenbau Heft S 160**

**bast**

Die Bundesanstalt für Straßenwesen veröffentlicht ihre Arbeits- und Forschungsergebnisse in der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen**. Die Reihe besteht aus folgenden Unterreihen:

- A - Allgemeines
- B - Brücken- und Ingenieurbau
- F - Fahrzeugtechnik
- M - Mensch und Sicherheit
- S - Straßenbau
- V - Verkehrstechnik

Es wird darauf hingewiesen, dass die unter dem Namen der Verfasser veröffentlichten Berichte nicht in jedem Fall die Ansicht des Herausgebers wiedergeben.

Nachdruck und photomechanische Wiedergabe, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Kommunikation.

Die Hefte der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen** können direkt bei der Carl Ed. Schünemann KG, Zweite Schlachtpforte 7, D-28195 Bremen, Telefon: (04 21) 3 69 03 - 53, bezogen werden.

Über die Forschungsergebnisse und ihre Veröffentlichungen wird in der Regel in Kurzform im Informationsdienst **Forschung kompakt** berichtet. Dieser Dienst wird kostenlos angeboten; Interessenten wenden sich bitte an die Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Kommunikation.

Die **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt)** stehen zum Teil als kostenfreier Download im elektronischen BASt-Archiv ELBA zur Verfügung.  
<https://bast.opus.hbz-nrw.de>

## **Impressum**

**Bericht zum Forschungsprojekt 06.0103:**  
Untersuchungen zur Ursache von Treiberscheinungen in Tragschichten ohne Bindemittel unter Verwendung von RC-Baustoffen aus Beton

**Fachbetreuung**  
Christine Kellermann-Kinner

**Referat**  
Nachhaltigkeit, Ressourcenschutz und Erdbaustoffe im Straßenbau

**Herausgeber**  
Bundesanstalt für Straßenwesen  
Brüderstraße 53, D-51427 Bergisch Gladbach  
Telefon: (0 22 04) 43 - 0

**Redaktion**  
Stabsstelle Presse und Kommunikation

**Druck und Verlag**  
Fachverlag NW in der  
Carl Ed. Schünemann KG  
Zweite Schlachtpforte 7, D-28195 Bremen  
Telefon: (04 21) 3 69 03 - 53  
Telefax: (04 21) 3 69 03 - 48  
[www.schuenemann-verlag.de](http://www.schuenemann-verlag.de)

ISSN 0943-9323  
ISBN 978-3-95606-634-4

Bergisch Gladbach, Oktober 2021

## Kurzfassung – Abstract

### Untersuchungen zur Ursache von Treiberscheinungen in Tragschichten ohne Bindemittel unter Verwendung von RC-Baustoffen aus Beton

Das Ziel des Forschungsvorhabens ist die Ermittlung der Ursachen von Schadensfällen durch Treiberscheinungen in Tragschichten ohne Bindemittel (ToB) aus RC-Baustoffen mit Betonabbruch. Diese können in Kontakt mit sulfathaltigen Wässern, Böden oder sulfathaltigen Bestandteilen im RC-Baustoff (z.B. Gips) unerwünschte Reaktionen eingehen. Dabei kann es zur Bildung von Ettringit oder Thaumasit kommen, die zu einer Volumenvergrößerung bzw. einer Entfestigung des Zementsteins führen und Straßenschäden verursachen können.

Zu Beginn des Forschungsvorhabens wurde eine ausführliche Literaturrecherche zu den Ursachen der Schäden und zu Schadensfällen von ToB unter Verwendung von RC-Baustoffen aus Betonabbruch durchgeführt. Die bekannten Schäden durch Treiberscheinungen in ToB traten in den meisten Fällen auf Geh- und Radwegen auf. Die Besonderheit dort ist, dass die überdeckende Asphaltsschicht eine wesentlich geringere Schichtdicke aufweist als im Straßenbau. Somit kann die Asphaltsschicht durch die bei den Treiberscheinungen entstehenden Expansionsdrucke leichter angehoben werden. Die Analyse der vorhandenen Untersuchungsberichte der Schäden ergab, dass nur in wenigen Fällen zweifelsfrei Treiberscheinungen durch Ettringitbildung nachgewiesen wurden. In allen anderen Fällen ist mit den dort angewendeten Untersuchungsmethoden der Nachweis von Ettringit oder Thaumasit nicht möglich, da sich die Fragestellung nicht auf die Ursache der Treiberscheinungen durch Ettringit-/Thaumasitbildung, sondern auf die Konformität der eingesetzten Materialien zu den entsprechenden Normen und technischen Regelwerken (z.B. Frostbeständigkeit, Sulfatgehalt) bezog. Somit könnten wesentlich mehr Schäden durch Ettringit- oder Thaumasitbildung verursacht worden sein.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden mehrere Verfahren für die schnelle und quantitative Analyse von Sulfat und Gesamtschwefel in RC-Baustoffen aus Betonabbruch getestet. Mittels IR-Spektroskopie (ATR-Methode) lässt sich der Sulfatgehalt nur unzureichend quantifizieren. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 1,5 M.-%. Unerwünschte Bestandteile (z.B. Kunststoffe, Gips) können jedoch sehr schnell qualitativ nachgewiesen werden. Die Analyse mit einem Röntgenfluoreszenz-Handgerät und die Analyse mittels Verbrennung (Schwefelanalysator) eignen sich für die quantitative Analyse des Gesamtschwefelgehaltes an fein aufgemahlene Materialien. Die Nachweisgrenze liegt bei < 0,5 M.-% Sulfat. Beide Verfahren können in Baustellencontainern bzw. die Röntgenfluoreszenz auch im Laborwagen eingesetzt werden.

Weiterhin wurde ein Prüfverfahren in Anlehnung an DIN EN 1744-1 entwickelt um die Volumenzunahme von RC-Baustoffen mit Betonabbruch in Kontakt mit extern zugeführten Sulfationen in Form von Gips zu messen. Bei RC-Betonen, die mit Normalzementen hergestellt wurden, wurde eine deutliche Volumenzunahme ab einem externen Gipsgehalt zwischen 0,9 M.-% - 1,8 M.-% (entspricht zwischen 0,5 M.-% und 1 M.-% externem Sulfat) nachgewiesen. Es muss darauf hingewiesen werden, dass für dieses Verfahren kein Bewertungsmaßstab vorliegt, mit dem auf Treiberscheinungen in Tragschichten geschlossen werden kann.

Mit Hilfe des Simulationsverfahrens Transreac, welches chemische Reaktionen und Transportprozesse in mineralisch gebundenen Materialien berechnet, wurden Worst-Case-Szenarien zur Abschätzung des Grenzwertes für Sulfat in RC-Baustoffen aus Betonabbruch berechnet. Die rechnerische Simulation ergab einen Grenzwert für den externen Gipsgehalt im RC-Beton von < 1 M.-% (entspricht < 0,55 M.-% Sulfat).

Experiment und Simulation weisen darauf hin, dass es oberhalb eines externen Sulfatgehaltes von 0,5 M.-% zu Volumenvergrößerungen bzw. Schäden durch Ettringit-/Thaumasitbildung kommen kann. Dieses Ergebnis bestätigt den Grenzwert für säurelösliches Sulfat von RC-Baustoffen, der in den derzeit gültigen Regelwerken enthalten ist.

## **Research about the cause of expansions in base courses without binder material by using RC-construction materials mainly made of concrete**

The goal of this research project is the determination of damage events, caused by the expansion in base courses without binder material (ToB) by using recycled construction (RC) materials mainly made of concrete. These materials can react unwantedly when it comes in contact with sulfate-containing waters, soils or sulfate-containing components in RC construction materials (e.g., gypsum). This unwanted reaction can lead to the formation of Ettringite and/ or Thaumasite as a reaction product, which can cause an increase in volume or deterioration of the cement stone which causes serious damage in the pavement.

At the beginning of this research project, a detailed literature research was performed on the construction damages, and the causes of the damage. The known damage caused by expansion in ToB occurred in most cases on pedestrian and bike paths. The special characteristic there is that the top asphalt layer has a much lower thickness than in road construction. Therefore, the asphalt layer can be raised more easily by the pressures generated by the expansion phenomena. The study of existing research projects of the damage revealed that in only a few cases the detected expansion phenomena were, with no doubt, due to Ettringite/Thaumasite formation. In all other cases, the detection methods used there do not allow the detection of Ettringite or Thaumasite. So, the question is not about the cause of the Ettringite, or Thaumasite formation, but about the compliance of the used materials to the corresponding standards and technical regulations (e.g., frost resistance, sulfate content). As a consequence, much more damage could have been caused by Ettringite or Thaumasite formation.

A test method based on DIN EN 1744-1 was developed in order to measure the volume increase of RC building materials with concrete in contact with externally added sulfate ions in form of gypsum. For RC concretes produced with ordinary Portland cements, a significant increase in volume was observed from an external gypsum content of between 0.9 wt % and 1.8 wt % (corresponds to 0.5 wt % to 1.0 wt % external sulfate). It has to be pointed out that there is no standard of evaluation for this procedure to imply the conclusion that there are signs of expansions in base courses.

Using the simulation method Transreac, which calculates chemical reactions and transport processes in mineral-building materials, worst-case scenarios for estimating the limit value for sulfate in RC building materials from concrete were calculated. The calculated simulation showed a limit value for the external gypsum content in the RC concrete

of < 1 wt % (corresponds to <0.55 wt % sulfate).

Experiment and simulation indicate that above an external added gypsum (< 1wt %), volume increase or damage due to Ettringite/Thaumasite formation can occur. This result confirms the limit for acid-soluble sulfate of RC building materials, contained in the currently valid technical standards.

As part of this research project, several methods for a fast and quantitative analysis of sulfate and total sulfur in RC construction materials were tested. By use of IR spectroscopy (ATR method), the sulfate content could only be quantified inadequate. The detection limit is about 1.5 wt %. However, unwanted components (e.g., plastics, gypsum) can be detected qualitatively very quickly. A handheld X-ray fluorescence device and the combustion analysis (sulfur analyzer) are suitable for the quantitative analysis of the total sulfur content of finely ground materials. The detection limit is <0.5 wt % sulfate. Both methods can be used in construction site containers, respectively the X-ray fluorescence in the mobile laboratory trailer.

## Summary

# Research about the cause of expansions in base courses without binder material by using RC-construction materials mainly made of concrete

## 1 Task

In the demolition of buildings, or the removal of concrete pavements, large amounts of mineral building materials are accumulating. It is ecologically and economically useful as Recycling-Construction material (RC). The main advantage of using such RC materials are the conservation of natural resources, and therefore a longer availability of increasingly scarce resources, as well as a lower consumption of landfill space.

RC-concrete has been successfully used for decades, for example, in base courses without binder material (ToB) for road construction. In recent years, damage has been observed in these road constructions of some federal states due to the expansion phenomena in ToB. Expansions of the ToB caused damage to overlying asphalt layers. Such damage occurred mostly after frost periods on roads with thin asphalt surfaces. In the previous laboratory tests on the RC materials from the damaged areas of road constructions, high water contents, increased sulfate concentrations, and fully destroyed cement stone were found.

The RC-concrete essentially consists of the aggregate of the concrete, which are considered to be inert, and the cement stone. The cement stone is not inert, but can react with external sulfate ions and form new mineralogical phases:

- Ettringite

Ettringite is formed by reaction of the Calciumaluminatehydrate phases in the cement stone with dissolved sulfate ions. In this chemical reaction, there is a strong increase in volume which ultimately leads to cracking and expansion phenomena. The damage is intensified through frost and de-frost agents.

- Thaumasite

The process of Thaumasite formation is caused by a combined attack of dissolved sulfate and carbonate ions on the cement stone. The CSH phases of the cement stone dissolve. This dissolution leads to a loss of strength of the cement stone. The concrete becomes soft and decompose.

Therefore, the Ettringite and Thaumasite formation need the presence of dissolved sulfate ions. These sulfate ions come from the groundwater, wastewater or mobility processes of sulfate-containing recycled building materials. Construction waste from building constructions can contain critical sulfate content. The main reason for the critical sulfate content is the gypsum (e.g. gypsum plaster board and gypsum floor) in the construction waste.

Therefore, it is especially important during a building demolition to separate the gypsum-containing materials from the remaining mineral building materials, and to monitor the recycling material regarding the gypsum content.

This research examines the cause of the expansion phenomena in ToB. The goal is to determine a critical, external sulfate concentration from which the Ettringite/Thaumasite formation takes place and a possible increase in volume and expansion starts. For this purpose, experimental laboratory scale and computational simulation techniques were used. Another goal is the development of a fast, and suitable for construction sites, analysis method for the determination of sulfate content in RC materials.

First, a detailed literature research was performed. It included literature about the formation of Ettringite and Thaumasite, and damage to existing structures made of concrete and RC-concrete, especially in ToB. It also included the standards with regards to critical sulfate contents.

To determine critical external sulfate contents for RC materials, a laboratory method was developed in which the volume increase of gypsum-added RC materials was measured over a time period of several months. The RC materials were exposed to high humidity throughout the duration of the experiment. The influence of the RC-concrete composition and the temperature was determined. In addition, immersion experiments in aqueous solution were performed, in which certain grain sizes of the RC materials were mixed with different gypsum contents, and the Ettringite/Thaumasite formation could be observed time-dependent by X-ray diffractometry.

Afterwards, the computational simulation method Transreac was used (long-time simulation) to calculate a critical external sulfate content. Transreac calculates the thermodynamically and kinetically stable phase composition, and moisture, heat and mass transport calculation. Since Transreac was first used for such RC materials, the above-mentioned laboratory procedures and immersion experiments were used for validation. Subsequently, assuming conditions in the ToB as realistic as possible, the determination of the critical external sulfate content was performed.

Modern physical analysis methods (infrared and X-ray fluorescence spectroscopy) were used for the development of a fast analysis method, suitable for construction site, for the sulfate content. The analysis methods were tested on RC materials.

## **2 Investigations**

### **2.1 Experiments with sulfate-loaded RC materials at water-saturated conditions**

As part of the research project, a method for the direct determination of the increase in volume by Ettringite/Thaumasite formation was developed. The reaction of aggregates from RC –construction materials with gypsum additives were performed at 8 ° C and room temperature.

For this purpose, aggregates of RC concretes or typical RC materials (particle distribution curve pursuant to DIN EN 1744-1) were mixed with gypsum and poured in to a steel measuring cylinder (pursuant with DIN EN 1744-1). Afterwards, the perforated steel cylinder was placed in a water-filled container, so the aggregate was completely soaked. By use of a displacement transducer, the expansion during the Ettringite/Thaumasite formation was measured, and out of it the volume increase was calculated. A disadvantage of the method, sampling during the immersion experiments is not possible. Ettringite/Thaumasite formation can only be detected by X-ray diffractometry after completion the experiments. Therefore, another method was developed, in which the aggregate was poured into polyethylene containers, and doped with gypsum. The advantage of this method, material for sampling can also be removed during the reaction, and examined for Ettringite/Thaumasite. This is especially important for the following simulation calculations, since this method was used to validate the calculation method.

### **2.2 Simulation Calculations Using Transreac**

With the help of the simulation method Transreac, worst case scenarios for the estimation of the limit value for sulfate in RC-concrete were calculated. Transreac was developed in the Department of Construction Materials at the TU Braunschweig, and it combines the calculation of chemical reactions and transport processes. It also considers changes in the transport parameters, e.g. the higher diffusion coefficient caused by attack of acids. An increased transport process by expansions cracks due to Ettringite formation was also taken in consideration.

The expansion due to sulfate attack can be calculated for life time and a limit value for gypsum or sulfate can be performed in ToB.

## **2.3 Development of a fast quantitative analytical method for the determination of the sulfate content**

The goal of the research project was the development of a fast and cost-effective method for the quantitative analysis of the sulfate content in aggregates from RC material. The following three analytical methods were used in the research project:

- FTIR spectroscopy using Attenuated Total Reflection (ATR technique),
- X-ray fluorescence spectroscopy (RFA), using a handheld spectrometer,
- Sulfur determination by combustion, using a sulfur analyzer.

## **3 Test Results**

### **3.1 Experiments with sulfate-loaded RC materials at water-saturated conditions**

The results of the examinations in the measuring cylinder have shown that the method is suitable for determining the expansion potential (volume increase) of RC materials. According to literature, real concretes were compared, which due to their chemical and physical properties tend to have either very high (worst-case concrete), or very low volume expansion (best-case concrete) after gypsum addition. RC-concrete produced with ordinary Portland cement with high porosity (worst-case concretes) and a w/c value between 0.5-0.55 showed a significant increase in volume for an externally added gypsum content between 0.9 wt % - 1.8 wt % (corresponds to between 0.5 wt % and 1 wt % sulfate). The volume increase or damage to the cement stone was clearly attributed to Ettringite/Thaumasite formation and was detected by using X-ray diffractometry. An extremely compact concrete (best-case concrete) produced with blast furnace slag did not show an increase in volume, even after 150 days. A maximum of 5% by weight of gypsum was added to this concrete. There is no benchmark for the measured volume increase. These are laboratory experiments (similar to the volume increase for slags according to EN 1744-1) in which the potential for an increase in volume is tested. Therefore, no limit value for the volume increase can be specified at this time, from which it can lead to damage in road constructions. The immersion experiments confirm the results of the above-mentioned new test procedure. They show that significantly higher amounts of Ettringite/Thaumasite occur after reaction with the worst-case concrete than in the reaction with the best-case concrete. Already after two weeks, Ettringite/Thaumasite formation was detected only in the worst-case concrete. From an externally added gypsum content of 0.5 wt%, no Ettringite/Thaumasite formation was observed after 14 weeks.

### **3.2 Simulation Calculations Using Transreac**

With the help of the Transreac simulation method, worst case scenarios were used to estimate the limit value for the external added gypsum to RC-concrete. For this purpose, a worst-case concrete was used and conditions for high transport processes were set. The first appearance of expansion after ten years was considered to be an ultimate limit state. Thus, the calculated limit is on the safe side. The calculated simulation showed a limit value for the external added gypsum to the RC concrete of <1 wt% (corresponds to <0.55 wt% sulfate). Therefore, experiment and simulation indicate that above an external gypsum content of 1 wt% (0.55 wt% sulfate), volume increases may occur due to Ettringite/Thaumasite formation. This result confirms the acid-soluble sulfate limit contained in the currently valid standards.

### **3.3 Development of a fast quantitative analysis method for determining the sulfate content**

The wet-chemical determination of the sulfate content is quite time-consuming according to the current standards. Subsequently, several methods were tested for the fast and quantitative analysis of sulfate in RC construction materials. By use of IR spectroscopy (ATR method), the sulfate content can only be

quantified insufficiently. The detection limit was about 1.5 wt%. However, unwanted components (e.g., plastics, gypsum) can be detected qualitatively very quickly. The X-ray fluorescence analysis and the sulfur analyzer are suitable for the quantitative analysis of the total sulfate content (sulfate and sulfide) on finely ground RC material. The detection limit is <0.5 wt% sulfate. The best conformity showed the comparison between the sulfur analyzer and the wet-chemical method.

## **4 Conclusions**

A new test method was developed to determine the expansion potential of RC construction materials, mainly made of concrete, in contact with sulfates.

A critical sulfate content of RC construction material was performed by this test method in combination with computational simulation method. Both methods showed that above an external sulfate content of 0.5 wt%, expansion phenomena can occur due to Ettringite/Thaumasite formation.

Furthermore, a practical method for the analysis of sulfate content for aggregates from RC materials was developed. For quantitative analysis, X-ray fluorescence spectroscopy and IR detection by combustion in a sulfur analyzer are suitable.

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einführung</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Forschungskonzept</b> .....	<b>15</b>
2.1	Zielsetzung .....	15
2.2	Vorgehensweise .....	16
<b>3</b>	<b>Literaturrecherche</b> .....	<b>16</b>
3.1	Allgemeines .....	16
3.2	Materialien in mineralischen RC-Baustoffen .....	17
3.2.1	Gips .....	17
3.2.2	Beton .....	17
3.2.3	Weitere mineralische RC-Baustoffe .....	20
3.3	Grundlagenuntersuchungen zur Reaktion von Beton mit Sulfationen .....	20
3.3.1	Allgemeines .....	20
3.3.2	Löslichkeit der Sulfationen aus Gips .....	20
3.3.3	Bildung von Ettringit .....	22
3.3.4	Bildung von Thaumasit .....	26
3.4	Vermeidung von Ettringit-/Thaumasitbildung in Betonbauwerken .....	27
3.5	Schäden durch Sulfate in Betonbauwerken .....	31
3.6	Allgemeines zu Schäden durch Bodenverfestiger .....	34
3.6.1	Bekannte Schäden durch Bodenverfestiger .....	36
3.7	Schäden durch RC-Baustoffe in Tragschichten ohne Bindemittel .....	37
3.7.1	Allgemeines .....	37
3.7.2	Treibschäden durch Sulfate in ToB mit RC-Baustoffen aus Betonabbruch .....	38
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b> .....	<b>42</b>
4.1	Verwendete Materialien .....	42
4.1.1	Material A: An der MPA Braunschweig selbst hergestellter RC-Baustoff aus Betonabbruch .....	42
4.1.2	Material B: RC-Baustoff aus einem Altbeton .....	43
4.1.3	Material C: RC-Baustoff aus einem Altbeton .....	44
4.2	Untersuchungsverfahren und –methoden .....	44
4.2.1	Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Messung der Volumenzunahme von RC-Baustoffen .....	44
4.2.2	Beschleunigte Versuche .....	47
4.2.3	Infrarotspektroskopie .....	47
4.2.4	Röntgenfluoreszenzspektroskopie .....	49
4.2.5	Schwefelanalyse mittels Elementanalysator .....	50
4.2.6	Röntgendiffraktometrie .....	51
4.2.7	Bestimmung der Porosität mittels Quecksilberdruckporosimetrie .....	52
4.2.8	Bestimmung weiterer physikalischer Kenndaten .....	52
4.2.9	Thermogravimetrische (TG) Untersuchungen .....	53
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>53</b>
5.1	Ergebnisse des neuen Prüfverfahrens .....	53
5.1.1	Material A .....	53
5.1.2	Material B .....	56
5.1.3	Material C .....	57

5.2	Beschleunigte Versuche .....	59
5.2.1	Material A .....	59
5.2.2	Material B .....	61
5.2.3	Material C .....	62
5.3	Bestimmung der Porosität mittels Quecksilberdruckporosimetrie .....	62
5.4	Bestimmung weiterer physikalisch/chemischer Kenndaten .....	64
5.5	Thermogravimetrische Messungen .....	66
5.6	Bewertung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse .....	67
<b>6</b>	<b>Simulationsberechnungen mittels Transreac .....</b>	<b>69</b>
6.1	Verwendetes Simulationsmodell Transreac .....	70
6.2	Portierung des Programmsystems Transreac .....	72
6.3	Eingangsdaten .....	72
6.3.1	Klimatische Randbedingungen .....	73
6.3.2	Festigkeiten .....	73
6.3.3	Chemisch/mineralogische Ausgangszusammensetzung sowie Parameter für die Berechnung der chemischen Reaktionen .....	73
6.4	Validierung von Transreac .....	74
6.4.1	Validierung der beschleunigten Versuche .....	74
6.4.2	Validierung des neuen Prüfverfahrens .....	75
6.5	Rechnerische Ermittlung des Grenzwertes für Gips im RC-Beton .....	76
6.6	Bewertung und Diskussion der Simulationsergebnisse .....	77
<b>7</b>	<b>Qualitative und quantitative Analyse des Sulfatgehaltes .....</b>	<b>78</b>
7.1	Infrarotspektroskopie .....	78
7.1.1	Quantitative Analyse .....	78
7.1.2	Qualitative Analyse .....	82
7.2	Röntgenfluoreszenzspektroskopie .....	83
7.2.1	Probenpräparation und Erstellung der Kalibrationskurve .....	83
7.3	Schwefelanalysator .....	86
7.4	Bewertung und Diskussion der Ergebnisse der Sulfatanalyse .....	87
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>88</b>
<b>9</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>90</b>
<b>Bilder</b>	<b>.....</b>	<b>94</b>
<b>Tabellen</b>	<b>.....</b>	<b>96</b>

Der Anhang zum Bericht ist im elektronischen BAST-Archiv ELBA unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de> abrufbar.

## Abkürzungsverzeichnis

ATR	Abgeschwächte Totalreflektion
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Aluminiumhydroxid
BAB	Bundesautobahn
BAST	Bundesanstalt für Straßenwesen
BET	BET ist ein Begriff für ein Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen
CEM I	Portlandzement
CEM II	Portlandkalksteinzement
CEM III	Hochofenzemente
CEM IV	Puzzolanzemente
$\text{cm}^{-1}$	Einheit der Wellenzahl
Cc	Calcit
CS	Kohlenstoff Schwefel Analysator
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Calciumsulfat Dihydrat (Gips)
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Halbhydrat
$\text{CaSO}_4$	Anhydrit
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandit oder Calciumhydroxid
$\text{Ca}^{2+}$	Calciumionen
$\text{CO}_3^{2-}$	Carbonationen
$\text{CO}_2$	Kohlendioxid
CaO	Calciumoxid
$\text{Ca}_6\text{Al}_2[\text{OH}]_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Ettringit
$\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Thaumasit
CSH	Calciumsilikathydrat
CAH	Calciumaluminathydrat
$\text{C}_3\text{S}$	Tricalciumsilicat
$\text{C}_2\text{S}$	Dicalciumsilicat
$\text{C}_3\text{A}$	Tricalciumaluminat
$\text{C}_4\text{AF}$	Tetracalciumaluminatferrit
Et	Ettringit
EUA	Europäische Umweltagentur
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Eisenoxid

FT-IR	Fourier Transform Infrarot Spektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
HS	Hochsulfatbeständig
IR	Infrarot Spektroskopie
KCl	Kaliumchlorid
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumcarbonat
K <sup>+</sup>	Kaliumionen
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
M.-%	Massenprozent
Mg <sup>2+</sup>	Magnesiumionen
MgO	Magnesiumoxid
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammoniumionen
(Na,K) <sub>2</sub> O	Natrium-, Kaliumoxid
Na <sup>+</sup>	Natriumionen
(Na,K)OH	Natrium- Kaliumhydroxid
(Na,K) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natrium-, Kaliumsulfat
OH <sup>-</sup>	Hydroxidionen
P300	Betonqualität Schweiz, d.h. 300kg Zement/m <sup>3</sup> Beton
PLS	Partiell least square
ppm	Parts per million
Qz	Quarz
RC-Baustoffe	Recycling-Baustoffe
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RöV	Röntgenverordnung
S	Schwefel
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ,	Sulfationen
SO <sub>3</sub>	Gehalt an Sulfat, ausgedrückt als SO <sub>3</sub>
SDD	Siliziumdriftdetektor
SiO <sub>2</sub>	Siliciumdioxid
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
SH	Silikathydrat
Ta	Thaumasit
TG	Thermogravimetrie
ToB	Tragschichten ohne Bindemittel
Vol.-%	Volumenprozent
w/z-Wert	Wasser/Zement Wert
WUFI	Programm zur Berechnung des Feuchte und Wärmetransports

XA1	Chemisch schwach angreifende Umgebung
XA2	Chemisch mäßig angreifende Umgebung
XA3	Chemisch stark angreifende Umgebung
2 $\theta$	Beugungswinkel 2-Theta



# 1 Einführung

Beim Abbruch von Bauwerken bzw. beim Rückbau von Betonfahrbahnen fallen unter anderem große Mengen an mineralischen Baustoffen aus Betonabbruch an, deren Verwertung ökologisch und ökonomisch als RC-Baustoff sinnvoll ist. Die wesentlichen Vorteile bei der Verwendung solcher Baustoffe liegen in der Schonung der natürlichen Lagerstätten und damit einer längeren Verfügbarkeit in Zeiten immer knapper werdender Ressourcen, sowie einem geringeren Verbrauch an Deponieraum.

RC-Baustoffe aus Betonabbruch werden unter anderem seit Jahrzehnten erfolgreich in Tragschichten ohne Bindemittel (ToB) verwendet. In den letzten Jahren wurden im Straßenbau einiger Bundesländer Schadensfälle durch Treiberscheinungen in ToB aus RC-Baustoffen mit Betonbruch beobachtet. Durch ungleichmäßige Hebungen und Aufwölbungen kam es an Asphaltsschichten zu Schäden. Derartige Schäden traten überwiegend nach Frostperioden an untergeordneten Straßen mit dünnen Asphaltdecken auf. Bei den bisherigen Laboruntersuchungen an den RC-Baustoffen aus den geschädigten Bereichen wurden hohe Wassergehalte, erhöhte Sulfatkonzentrationen und erhöhte Anteile von Materialien mit niedrigen Festigkeiten bis hin zu breiigen Strukturen festgestellt.

Der RC-Baustoff aus Betonbruch besteht im Wesentlichen aus der als inert geltenden Gesteinskörnung des Betons sowie dem Zementstein. Letztgenannter ist nicht inert, sondern kann, z.B. mit externen Sulfationen, chemische Reaktionen eingehen und neue mineralogische Phasen bilden:

- Ettringitbildung

Ettringit bildet sich durch Reaktion der Calciumaluminathydratphasen im Zementstein mit gelösten Sulfationen. Bei dieser chemischen Reaktion kommt es zu einer starken Volumenzunahme was letztlich zu Dehnungen, Rissbildungen und Treiberscheinungen führt. Eine Verstärkung der Schäden erfolgt bei gleichzeitiger Einwirkung von Frost und Frost-Taumittel.

- Thaumazitbildung

Der Prozess der Thaumazitbildung wird durch einen kombinierten Angriff von gelösten Sulfat- und Carbonationen auf den Zementstein hervorgerufen. Dabei lösen sich die festigkeitsbildenden CSH Phasen des Zementsteins auf. Diese Auflösung führt zu einer Entfestigung des Zementsteins. Der Beton wird weich und zerfällt.

Voraussetzung der Ettringit- und Thaumazitbildung ist also das Vorhandensein von externen, gelösten, Sulfationen. Diese können aus dem Grundwasser, Abwasser oder aus Mobilitätsprozessen sulfathaltiger RC-Baustoffe an den Zementstein gelangen. Hohe Sulfatgehalte können Baurestmassen aus dem Hochbau aufweisen. Sie sind vor allem auf den Gips- oder Gipsestrichanteil im Bauschutt zurückzuführen. Es ist daher während eines Gebäudeabbruchs besonders wichtig, die gipshaltigen Materialien von den restlichen mineralischen Baustoffen zu trennen und das Recyclingmaterial hinsichtlich des Gipsgehaltes zu überwachen.

## 2 Forschungskonzept

### 2.1 Zielsetzung

In der vorliegenden Forschungsarbeit soll die Ursache der Treiberscheinungen in ToB geklärt werden. Ziel ist die Festlegung einer kritischen, externen, Sulfatkonzentration ab welcher die Ettringit-/Thaumazitbildung erfolgt und damit eine mögliche Volumenvergrößerung beginnt.

Dazu sollen experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab und rechnerische Simulationsverfahren angewendet werden.

Ein weiteres Ziel ist die Entwicklung eines schnellen und baustellentauglichen Analyseverfahrens für die Bestimmung des Sulfatgehaltes in RC-Baustoffen aus Betonabbruch.

## 2.2 Vorgehensweise

Es wurde zunächst eine ausführliche Literaturrecherche durchgeführt, die auch die Ursache von Schäden an Bestandsbauwerken aus Beton durch Ettringit- und/oder Thaumasitbildung sowie technische Regelwerke hinsichtlich kritischer Sulfatgehalte umfasst.

Zur Ermittlung eines kritischen, externen, Sulfatgehaltes in RC-Baustoffen wurde ein Laborverfahren entwickelt, bei dem die Volumenzunahme von mit Gips beaufschlagten RC-Baustoffen über mehrere Monate gemessen wurde. Die RC-Baustoffe hatten eine konstante Gesteinskörnungszusammensetzung und waren während der gesamten Versuchsdauer mit hoher Feuchte beaufschlagt. Untersucht wurde der Einfluss der Betonzusammensetzung und der Temperatur. Zusätzlich wurden Lagerungsversuche in wässriger Lösung durchgeführt, bei denen bestimmte Körnungen der RC-Baustoffe mit unterschiedlichen Gipsgehalten versetzt wurden und die Ettringit-/Thaumasitbildung röntgenographisch zeitabhängig verfolgt werden konnte.

Anschließend wurde das rechnerische Simulationsverfahren Transreac eingesetzt, um durch Langzeitsimulation für ToB aus RC-Baustoffen aus Betonabbruch einen kritischen, externen, Sulfatgehalt zu berechnen. Transreac beinhaltet eine Kombination aus zeit- und ortsabhängigen Berechnungen des thermodynamisch und kinetisch stabilen Phasenbestandes des Zementsteins mit einer Feuchte-, Wärme- und Stofftransportberechnung. Da Transreac erstmals für solche RC-Baustoffe eingesetzt wurde, wurden die o.g. Laborverfahren und Lagerungsversuche zur Validierung herangezogen. Anschließend erfolgte unter Annahme möglichst realitätsnahen Bedingungen in der ToB die Bestimmung des kritischen, externen Sulfatgehaltes.

Für die Entwicklung eines schnellen und baustellentauglichen Analyseverfahrens für die Sulfatanalyse wurden moderne physikalische Methoden (Infrarot- und Röntgenfluoreszenzspektroskopie) eingesetzt und an RC-Baustoffen aus Betonabbruch getestet.

## 3 Literaturrecherche

### 3.1 Allgemeines

Baustoffe unterliegen dem Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen. Sie sind in erster Linie zu vermeiden oder stofflich zu verwerten.

Nach dem Abbruch von Gebäuden stellt sich die Frage, was mit dem entstandenen Bauschutt geschehen soll. RC-Baustoffe aus Betonabbruch können z.B. als Trag- oder Frostschutzschichten im Straßenbau wiederverwertet werden. Die Materialbeschaffenheit wird durch eine Anzahl von Regelwerken vorgegeben. Zu nennen seien hier die TL Gestein-StB [TL Gestein-StB 04] sowie die TL SoB-StB 04 [TL SoB-StB 04].

Der größte Teil der mineralischen RC-Baustoffe besteht aus Beton, der sich, aufgrund seines dichten und festen Gefüges besonders für den Einsatz im Straßenbau eignet. Es besteht jedoch Unsicherheit darüber, wie sich der RC-Beton in Kontakt mit sulfathaltigen Wässern oder Böden bzw. mit sulfathaltigen Bestandteilen der RC-Baustoffe selbst (Gipsputze oder Gipsestriche) verhält. Es ist zu vermuten, dass es hier zu Reaktionen des Zementsteins mit Sulfationen unter Bildung von Ettringit oder zur Auflösung des Betonsteins unter Bildung von Thaumasit kommen kann.

Im Folgenden sollen zunächst die Bestandteile der mineralischen RC-Baustoffe etwas ausführlicher dargestellt werden. Anschließend werden die in der Literatur beschriebenen Mechanismen für die Bildung von Ettringit und Thaumasit beschrieben. Dies ist zum Verständnis der im Rahmen des Forschungsvorhabens gefundenen experimentellen Ergebnisse wichtig. In einem weiteren Teil werden Schadensfälle, die sich nicht nur auf den Straßenbau beziehen dargestellt und analysiert. Am Schluss der Literaturrecherche sollen die Schadensfälle von Tragschichten aus RC-Baustoffen näher analysiert werden.

## 3.2 Materialien in mineralischen RC-Baustoffen

### 3.2.1 Gips

Gips kommt in der Natur in unterschiedlichen Hydratstufen vor.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Dihydrat)

$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (Halbhydrat)

$\text{CaSO}_4$  (Anhydrit)

Großtechnisch werden die Ausgangsstoffe für die Bauprodukte (Estrich, Putz oder Gipswandbauplatten) vorwiegend aus dem Dihydrat in einem Brennprozess (z.B. Drehrohrofen oder Gipskocher) hergestellt. Dabei entstehen die oben genannten mineralischen Phasen. Eine Übersicht über den Herstellungsprozess und die entstehenden mineralischen Phasen ist im Gipstaschenbuch angegeben [Gips-Datenbuch 2013].

Für die Herstellung von Baustoffen werden fast ausschließlich Halbhydrat oder Anhydrite verwendet, da nur diese durch Aufnahme von Wasser verfestigt werden. D.h., die Erhärtung des Gipses ist die Umkehrung des Brennprozesses. In der Praxis werden die verschiedenen Gipsarten teilweise mit anderen Baustoffen, wie z.B. Kalk, in unterschiedlichen Verhältnissen zusammengemischt, um so die für die Anwendung optimalen Festigkeiten und Verarbeitungseigenschaften zu erzielen.

Bei der Erhärtung des Gipses mit Wasser entsteht als Endprodukt Dihydrat. Es kann also davon ausgegangen werden, dass in den RC-Baustoffen zum überwiegenden Teil  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vorhanden ist. Da das entstandene Dihydrat schon bei Temperaturen ab 40 °C partiell zum Halbhydrat entwässert, können auch geringe Mengen an Halbhydrat im RC-Baustoff vorhanden sein. Anhydrit kann ausgeschlossen werden, da sich diese Phase erst bei der Dehydratisierung oberhalb 120 °C bildet [Gips-Datenbuch 2013].

### 3.2.2 Beton

Beton ist ein Mehrstoffsystem bestehend aus Zement, Gesteinskörnung, inerten und/oder latent hydraulischen oder puzzolanischen Zusatzstoffen (z.B. Flugasche, Hüttensand), Zusatzmittel (z.B. Betonverflüssiger, Fließmittel) und Wasser. In Verbindung mit Wasser reagieren die Klinkerminerale des Zements (Alit, Belit, Aluminat, Ferrit) zu den festigkeitsbestimmenden Phasen, die den Zementstein bilden und die Gesteinskörner kompakt miteinander verbinden [KEIL 1971].

Bei der Reaktion der Klinkerminerale wird unter anderem Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) gebildet, das einerseits zur Anregung der latent hydraulischen und puzzolanischen Zusatzstoffe dient, zum anderen den pH-Wert stark ansteigen lässt. Die während der Hydratation aus dem Zement frei werdenden Natrium- und Kaliumionen bilden mit dem Wasser Alkalihydroxide, die in Verbindung mit dem Portlandit den pH-Wert auf 12,5 – 14 ansteigen lassen.

Die Sulfatgehalte im Beton sind begrenzt. Der eingesetzte Zement darf in den höheren Festigkeitsklassen einen maximalen Sulfatgehalt von 4,0 M.-% aufweisen [DIN EN 197-2]. In der Regel liegen die Sulfatgehalte der Portlandzemente zwischen 2 M.-% und 4 M.-%. Rechnet man diesen Sulfatgehalt auf die üblichen Betonrezepturen mit 350 kg Zement pro Kubikmeter Beton um, erhält man Sulfatgehalte zwischen 0,5 M.-% – 0,7 M.-%. Berücksichtigt man noch Sulfate aus Gesteinskörnungen etc. liegt man in den Standardbetonen bei immer noch < 1 M.-% Sulfat.

Beton ist ein poröser Baustoff. Die Porosität hängt von verschiedenen Faktoren wie z.B. Zementgehalt, Wasser/Zement (w/z) Wert oder latent hydraulischen und/oder puzzolanischen Zusatzstoffen ab. Einige Aspekte sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

Der w/z-Wert hat einen erheblichen Einfluss auf die Porosität des Betons. Dies ist in Bild 3-1 [ZEMENTTASCHENBUCH 2013] dargestellt. Bis zu einem w/z-Wert von 0,4 liegen im Zementstein ausschließlich Gelporen und Luftporen vor. Das zugeführte Wasser wird chemisch vom Zement vollständig gebunden, in der Folge wird der Beton sehr dicht. Bei höheren w/z-Werten kann das überschüssige Wasser chemisch nicht mehr gebunden werden und es entweicht aus der Zementsteinmatrix. Dadurch entstehen

unter anderem die sogenannten Kapillarporen, die die Porosität stark erhöhen. Infolge der höheren Porosität können z.B. betonschädliche Substanzen leichter eindringen.

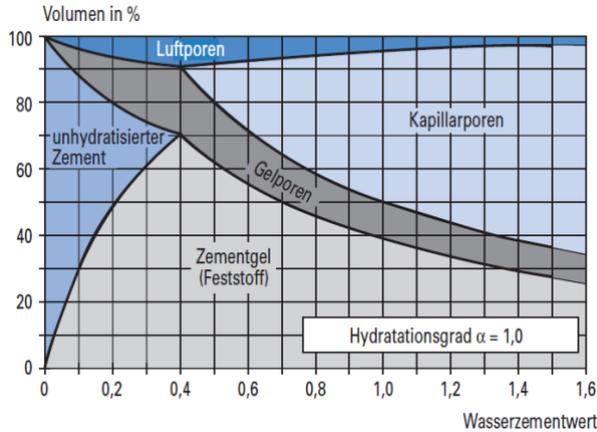


Bild 3-1: Abhängigkeit der Porosität in Beton vom w/z-Wert [ZEMENTTASCHENBUCH 2013]

Ebenso wirken latent hydraulische oder puzzolanische Stoffe positiv auf die Porosität des Zementsteins. Da diese sehr langsam erhitzen, können sie die beim Hydratationsprozess entstehenden Poren verschließen und somit den Transport von betonschädlichen Substanzen verlangsamen. Der Zusammenhang ist in Bild 3-2 dargestellt. Bei gleichem w/z-Wert ist bei Verwendung eines CEM III-Zementes (hüt-tensandhaltig) die Eindringtiefe der betonschädlichen Substanzen wesentlich geringer. Ein ähnliches Verhalten zeigen Betone mit niedrigerem w/z-Wert (Bild 3-2).

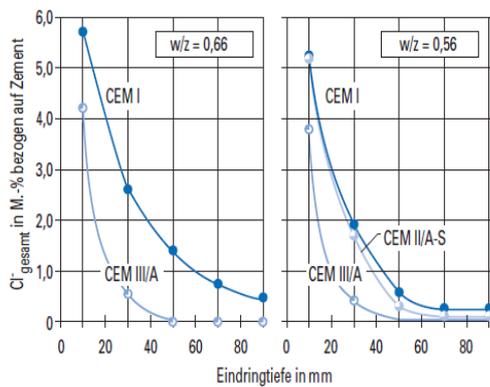


Bild 3-2: Abhängigkeit der Eindringtiefe betonschädigender Substanzen von w/z-Wert und Zementart [ZEMENTTASCHENBUCH 2013]

Beton kann von verschiedenen chemischen Substanzen angegriffen und zerstört werden. Man unterscheidet beim Betonangriff zwischen lösendem und treibendem Angriff.

Zum lösenden Angriff zählt z.B. der Säureangriff, da Säuren die komplette Zementsteinmatrix zerstören. Das Angriffsvermögen saurer Wässer und Böden hängt von der Stärke und der Konzentration der Säure ab. Ebenso wirken Magnesiumionen lösend, da sie durch Ionenaustausch mit den Calciumionen der festigkeitsbestimmenden CSH-Phasen die Zementsteinmatrix entfestigen.

Ähnlich verhalten sich Ammoniumionen. Im alkalischen Milieu entsteht daraus Ammoniak. Die entfestigende Wirkung beruht darauf, dass die Hydroxidionen in der Zementsteinmatrix durch die Bildung des Ammoniaks verbraucht und infolge dessen die CSH-Phasen gelöst werden [RIGO 2011].

Beim treibenden Angriff bilden sich voluminöse Reaktionsprodukte. Bekannt sind hier die Alkali-Kieselsäure Reaktion, bei der die Alkaliionen der Zementsteinmatrix mit der löslichen Kieselsäure der Gesteinskörnung

reagieren. Es entsteht ein Alkaligel, welches durch seine Volumenvergrößerung zur Rissbildung und damit zur Entfestigung führt [RIGO 2009].

Ebenso verhält es sich bei Anwesenheit von Sulfaten, die zur Ettringit- oder Thaumasitbildung führen. Auf letztere Reaktionen wird später noch ausführlich eingegangen.

Die betonangreifenden Stoffe sind in [DIN EN 206] angegeben. Tabelle 3-1 gibt die Übersicht aus [DIN 4030] wieder.

Angriffsart	Chemisches Merkmal	XA1	XA2	XA3
Treibend	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	≥ 200 und ≤ 600	> 600 und ≤ 3000	>3000 und ≤ 6000
Lösend	pH-Wert	≥ 6,5 und ≤ 5,5	< 5,5 und ≤ 4,5	< 4,5 und ≤ 4,0
Lösend	CO <sub>2</sub> mg/l angreifend	≥ 15 und ≤ 40	> 40 und ≤ 100	>100 bis zur Sättigung
Lösend	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	≥ 15 und ≤ 30	> 30 und ≤ 60	> 60 und ≤ 100
Lösend	Mg <sup>2+</sup> mg/l	≥ 300 und ≤ 1000	> 1000 und ≤ 3000	> 3000 bis zur Sättigung
Lösend	°dH	0-3	-	-

Tabelle 3-1: Grenzwerte für Expositionsclassen bei chemischem Angriff auf Beton [DIN 4030]

Weiterhin sind weiche Wässer mit einem Calciumgehalt unter 30 mg CaO / Liter Wasser sowie Böden mit einem hohen Anteil an Huminstoffen betonangreifend.

Interessant ist folgender Zusammenhang: Meerwasser besitzt Sulfatkonzentrationen von bis zu 2800 mg/l. Bei Betonbauwerken, die dauerhaft Meerwasser ausgesetzt waren, wurde bisher nie eine Schädigung durch Ettringitbildung [HEIN 1973] beobachtet. Es wird vermutet, dass die im Meerwasser vorhandenen Chloridionen die Ettringitbildung verhindern.

Die empfohlenen Grenzwerte für die Zusammensetzung und Eigenschaften von Beton für aggressive chemische Umgebung sind in Tabelle 3-2 angegeben. Mit zunehmender Expositionsklasse nimmt der w/z-Wert ab und der Zementgehalt zu. Für XA2 und XA3 ist bei hohen Sulfatkonzentrationen die Verwendung von HS-Zementen vorgeschrieben. Alle diese Maßnahmen bewirken im Beton ein sehr dichtes Gefüge, die den Transport chemisch angreifender Verbindungen in den Beton verlangsamen.

	XA1	XA2	XA3
Max. w/z-Wert	0,55	0,5	0,45
Mindestzementgehalt (kg/m <sup>3</sup> )	300	320	360
Druckfestigkeitsklasse	C30/37	C30/37	C35/45

Tabelle 3-2: Grenzwerte für die Zusammensetzung und Eigenschaften von Beton für aggressive chemische Umgebung [DIN EN 206]

Demgegenüber gestellt sind die Zusammensetzungen von Normalbetonen, wie sie im Hochbau verwendet werden (Tabelle 3-3).

	XC1	XC2	XC3	XC4
Max. w/z-Wert	0,65	0,6	0,55	0,55
Mindestzementgehalt (kg/m <sup>3</sup> )	260	280	280	300
Druckfestigkeitsklasse	C20/25	C25/30	C30/37	C30/37

Tabelle 3-3: Grenzwerte für die Zusammensetzung und Eigenschaften von Normalbetonen [DIN EN 206]

Bei der Aufbereitung von RC-Baustoffen aus Beton werden die Materialien auf ein bestimmtes Kornband gebrochen. Durch diese mechanische Beanspruchung ist davon auszugehen, dass der Betonabbruch stark von Rissen durchsetzt ist. Dadurch kann der Transport von betonschädlichen Substanzen beschleunigt werden und zum Zerstörungsprozess beitragen. Ebenso wird die Carbonatisierung des Betons aufgrund der großen Oberfläche sehr schnell voranschreiten.

### 3.2.3 Weitere mineralische RC-Baustoffe

Zu den RC-Baustoffen zählen weiterhin Ziegel, Kalksandsteine, Klinker, Asphalt, Porenbeton. Sie sind jedoch für die vorliegende Problemstellung nicht relevant, da sie entweder in sehr geringen Mengen vorliegen oder kein treibendes Potential besitzen.

## 3.3 Grundlagenuntersuchungen zur Reaktion von Beton mit Sulfationen

### 3.3.1 Allgemeines

Dass Sulfationen Reaktionen mit dem Zementstein im Beton eingehen, ist schon seit langem bekannt. Gerade deshalb ist auch der Sulfatgehalt in den Ausgangskomponenten des Betons (Zement, Gesteinskörnung, Zugabewasser) normativ begrenzt. Wenn Beton mit sulfathaltigen Wässern oder Böden in Kontakt kommt, können die gelösten Ionen durch Diffusion eindringen und Reaktionen mit den Bestandteilen des Zementsteins eingehen. Die Reaktionen können, je nach Umgebungsbedingungen (Sulfatkonzentration, Temperatur, Feuchte), sehr lange dauern, bis sie augenscheinlich hervortreten. Die Sulfate können unterschiedlichen Ursprungs sein. Zu erwähnen seien hier:

- gipshaltige Böden, z.B. Gipskeuper
- pyrithaltige Böden
- Abwässer
- gipshaltige Baustoffe in RC-Gemischen

Die entstehenden Reaktionsprodukte sind überwiegend Ettringit und Thaumasit. In Abwasserkanälen kann sich darüber hinaus bei einem Überangebot von Sulfaten auch Sekundärgips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) bilden.

### 3.3.2 Löslichkeit der Sulfationen aus Gips

Für die Bildung von Ettringit und Thaumasit müssen in Wasser gelöste Sulfate vorhanden sein. Da der überwiegende Teil der Sulfationen aus den Gipsphasen stammt, wird im Folgenden die Löslichkeit von Gips unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (z.B. Temperatur, weitere anwesende Ionen) diskutiert.

Die Löslichkeiten der Gipsphasen in Wasser ist temperaturabhängig. Bei niedrigeren Temperaturen wird mehr Sulfat gelöst, als bei höheren. Bild 3-3 soll dies veranschaulichen. Bei Gips tritt die temperaturabhängige Löslichkeit erst ab ca. 40 °C auf.

Gipshaltige Bauprodukte im RC-Baustoff sind nicht wasser- oder feuchtebeständig. Schon nach kurzer Zeit quillt das Bauprodukt auf und es entstehen Risse. In der Folge nimmt die Oberfläche durch die gebildeten Risse erheblich zu, so dass das Wasser ungehindert in die Tiefe eindringen kann und die Sulfationen in Lösung gehen können.

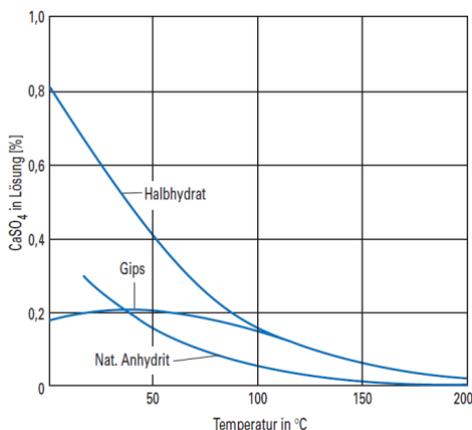
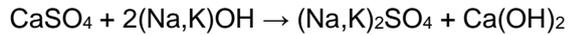


Bild 3-3: Wasserlöslichkeit verschiedener Calciumsulfate [Gips-Datenbuch 2013]

Die Löslichkeit der Gipsphasen bei hohen pH-Werten ist stark unterschiedlich und hängt maßgeblich von den Reaktionen mit dem entsprechenden Kation der Base ab, da sich schwer- oder leichtlösliche Salze bilden können.

In Alkalilaugen nimmt die Löslichkeit von Dihydrat sehr stark zu, da sich hier gemäß nachstehender Reaktionsgleichung leichtlösliche Salze bilden.



Die Löslichkeit der Sulfate in Alkalilaugen ist in Bild 3-4 dargestellt.

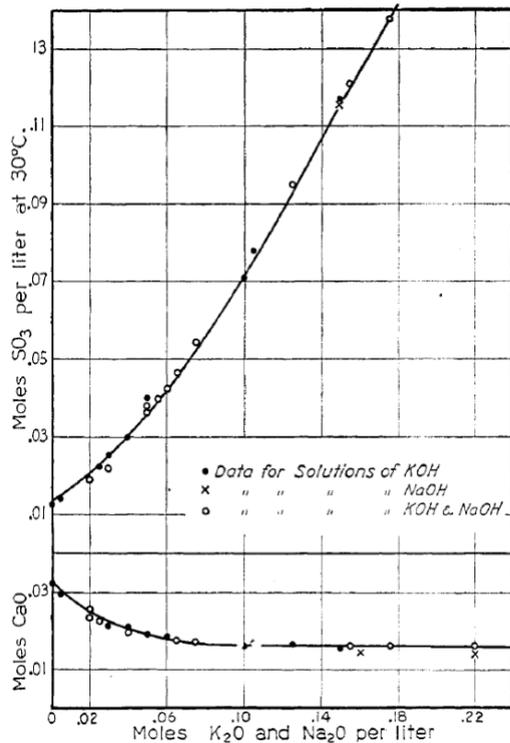


Bild 3-4: Löslichkeit von Sulfat und Calciumoxid in Abhängigkeit des Alkaligehaltes [HANSEN 1947]

Die Löslichkeit von Sulfaten in Calciumhydroxid-Lösung (pH = 12,5) nimmt hingegen ab, da bei Zusatz gleicher Ionen die Löslichkeit abnimmt.

Ähnlich verhält es sich bei Anwesenheit von Chloriden. Auch hier hängt die Löslichkeit vom entsprechenden Kation ab.

In NaCl-Lösung steigt zunächst die Löslichkeit des Calciumsulfats an, bei hohen Konzentrationen fällt sie wieder ab (siehe Bild 3-5). Dies ist durch die Bildung von Doppelsalzen zu erklären. In  $\text{CaCl}_2$ -Lösung nimmt die Löslichkeit des Dihydrats hingegen ab, da es sich auch hier um einen gleichionigen Zusatz handelt.

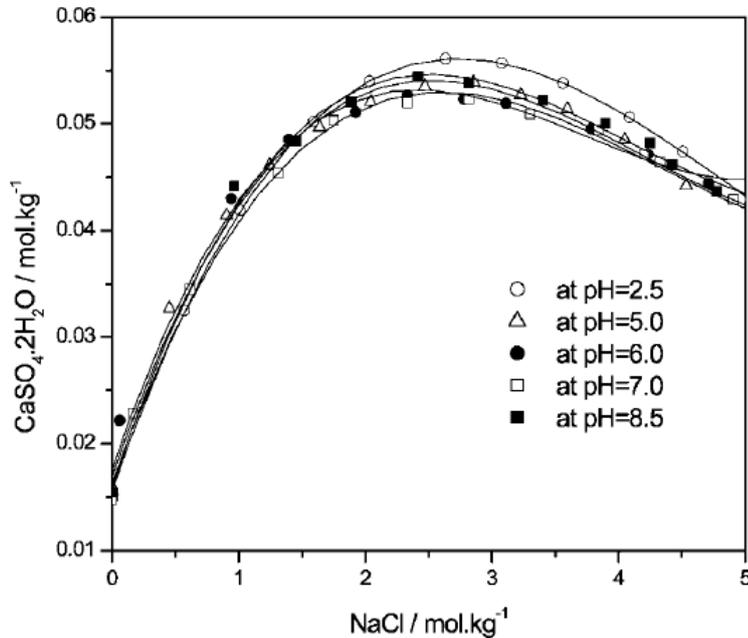
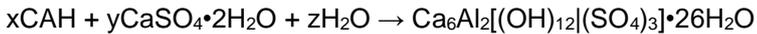


Bild 3-5: Abhängigkeit der Löslichkeit von Calciumsulfat Dihydrat von der NaCl-Konzentration [SHUKLA 2008]

### 3.3.3 Bildung von Ettringit

Wenn in Wasser gelöste Sulfate mit den hydratisierten Aluminatphasen des Betons reagieren, kommt es zur Bildung des voluminösen Ettringits. Durch die im Zementstein vorhandenen Poren und Risse können die Sulfationen im Huckepack-Prozess durch kapillares Saugen von Wasser oder Diffusion in den Beton eindringen und dort die Reaktion auslösen.



Zementstein + Sulfat + Feuchte / Wasser → Ettringit

Durch die starke Volumenvergrößerung bilden sich Risse im Beton, wodurch die schädigenden Substanzen immer schneller eindringen können. Dadurch kann es auch zu Treibschäden kommen.

Synthetisch lässt sich Ettringit aus Aluminium-, Calcium- und Sulfationen im Temperaturbereich von 5 °C – 60 °C synthetisieren [BARNETT 2002, KOLLMANN 78, BOLLMANN 2000]. Der Stabilitätsbereich ist nicht nur Temperatur-, sondern auch pH-Wert abhängig [BOLLMANN 2000, MÜLLER 2013]. Ettringit ist nur in einem pH-Wert Bereich von 10,7 – 13,2 stabil [MYNENI 1998], die Stabilitätsbereiche der einzelnen Phasen sind in Bild 3-6 dargestellt.

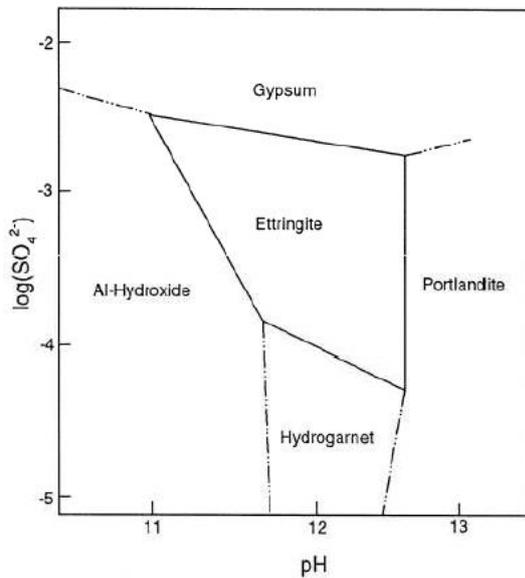


Bild 3-6: Stabilitätsbereich von Ettringit in Abhängigkeit des pH-Wertes [MYNENI 1998]

Die Untersuchungen von Bollmann [BOLLMANN 2000] zeigen, dass die Bildung des Ettringits mit zunehmendem pH-Wert abnimmt. Bollmann hatte dazu röntgenographische Untersuchungen in Abhängigkeit der KOH-Konzentration durchgeführt, die in Bild 3-7 dargestellt sind. Man erkennt deutlich, dass ab einer KOH-Konzentration von 0,4 mol/l (berechneter pH-Wert 13,6) Ettringit abgebaut wird. Schon bei Konzentrationen von 0,3 mol/l KOH beginnt die bevorzugte Bildung von Monocarbonat und Portlandit. Ebenso hat Bollmann in ihrer Dissertation nachgewiesen, dass gebildetes Ettringit bei höheren pH-Werten wieder aufgelöst wird. Sinkt der pH-Wert anschließend, bildet sich das Ettringit. Weitere wichtige Befunde von Bollmann sind:

- dass die Ettringitbildung durch äußere Einflüsse, wie häufige Feuchtwechsel gefördert wird, wenn dadurch ein Feuchte- und Stofftransport im Gefüge provoziert wird,
- Vorschäden im Betongefüge die Bildung und Kristallisation des Ettringits fördern, weil sie die Durchlässigkeit des Gefüges erhöhen und damit den Stofftransport erleichtern.

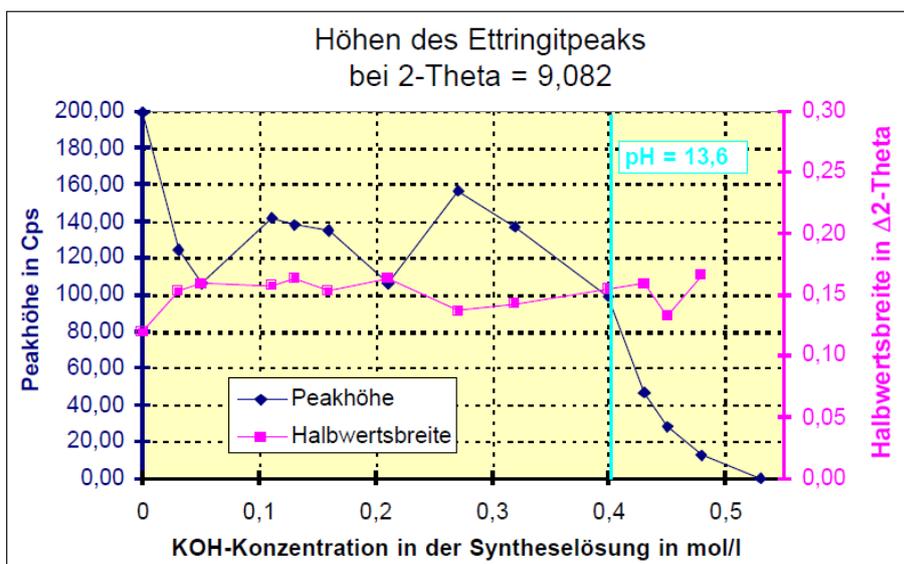


Bild 3-7: Bildung von Ettringit in Abhängigkeit der KOH-Konzentration [BOLLMANN 2000]

Der Zementstein hat nach der Verfestigung aufgrund der hohen Alkaligehalte im Porenwasser einen pH-Wert  $> 13,5$ . Praktisch bedeutet dies, dass in rissfreiem, nicht-carbonatisierten Beton eine Ettringitbildung unwahrscheinlich ist. Da die Betonbauteile während der Nutzung verschiedensten Umweltbedingungen (z.B. freier Bewitterung) ausgesetzt sind, bleibt die Zusammensetzung der Porenlösung nicht konstant, sondern ändert sich z.B. durch den Einfluss von Feuchte oder durch kapillares Saugen. Während dieser Transportprozess in dichten Gefügen langsam abläuft und vor allem die oberflächennahen Bereiche erfasst, können hohe Kapillarporosität und Mikroschäden diesen Prozess fördern, so dass schneller auch tiefere Bereiche betroffen sind. Der Alkaligehalt und damit der Ionengehalt der Porenlösung kann dadurch sehr stark abgesenkt werden. Stark und Bollmann haben dieses Verhalten untersucht [STARK 2000]. Sie konnten zeigen, dass der Alkaligehalt und damit der pH-Wert der Porenlösung relativ schnell absinken und es daher zu einer Ettringitbildung kommen kann.

Interessant sind auch die Ergebnisse von Stark und Ludwig [STARK 1995], die die Bildung von Ettringit bei Frost-Tausalz-Versuchen im jungen Beton beobachteten. Sie führten die Bildung von Ettringit auf eine Reaktion von Monosulfat sowohl unter Frost- als auch unter Frost-Tausalzbeanspruchung zurück. Da Monosulfat während der Hydratation immer gebildet wird und Ettringit unter Frosteinwirkung stabil ist, sind somit die Voraussetzungen gegeben, dass sich Monosulfat teilweise in Ettringit umwandeln kann. Vor der Befrostung steht kein Sulfat für eine thermodynamisch bei tiefen Temperaturen begünstigte Umwandlung von Monosulfat zu Ettringit zur Verfügung. Das notwendige Sulfat wird entweder durch den partiellen Zerfall des Monosulfats durch Carbonatisierung oder durch partielle Umwandlung von Monosulfat in Monochlorid bei Tausalzangriff geliefert. Der dabei entstehende Gips kann mit dem noch nicht zersetzten oder umgewandelten Monosulfat zu einer zusätzlichen Ettringitbildung führen. Ebenso stellten Stark und Ludwig fest, dass einmal gebildetes Ettringit unter Frosteinwirkung relativ stabil ist [STARK 1995]. In Gegenwart von geringen Chloridkonzentrationen und niedrigen Temperaturen stellte auch Kuzel [KUZEL 1966] bei seinen Untersuchungen eine verstärkte Umwandlung von Monosulfat in Ettringit fest, das heißt, Monosulfat ist in Gegenwart von Chloridlösungen instabil.

Die Bildung von Ettringit ist auch durch Reaktion von Sulfationen mit anderen aluminiumhaltigen Phasen wie z.B.

- Trass,
- reaktionsfähigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Portlandit,
- Calciumaluminat und Portlandit,
- Calciumaluminathydrat,
- $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Portlandit,

möglich. So wurden Versuche von zementgebundenen Mörtelprismen mit Trass durchgeführt [RIGO 2011a]. Je nach pH-Wert und Temperatur löst sich Aluminium im basischen Milieu in unterschiedlichen Mengen aus dem Trass heraus (siehe Bild 3-8).

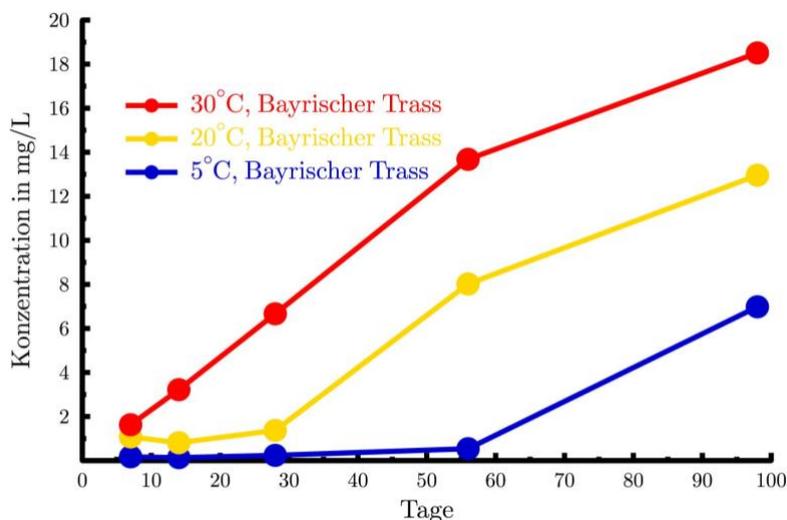


Bild 3-8: Aus Trass herausgelöste Aluminiummenge bei  $\text{pH}=13,5$  aus [RIGO 2011a]

Diese geringen Mengen genügen bei Überangebot von Sulfat, um eine Dehnung von Trass-Kalk-Gips Prismen aufgrund einer Ettringitbildung hervorzurufen (Bild 3-9).

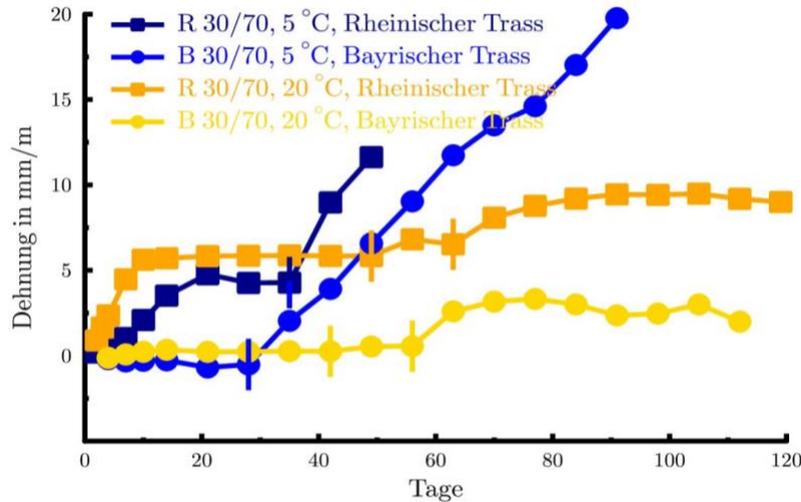


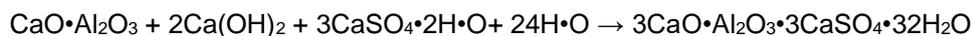
Bild 3-9: Dehnung von Kalk-Trass-Gips Prismen aus [RIGO 2011a]

Schäden, die durch Ettringitbildung in einem Tonmineralknöllchen enthaltenen Kalk/Gips-Putz eintraten, werden von Leifeld [LEIFELD 1970] beschrieben.

Die Möglichkeit der Ettringitbildung aus Tonmineralen ist deshalb von Bedeutung, weil die Gesteinskörnungen historischer Mörtel und Putze häufig aus ungewaschenen Sanden bestehen, die Tonminerale enthalten können. Deshalb sind Reaktionen in der Kontaktzone mit sulfathaltigen Ersatzmörteln nicht auszuschließen. Kollmann [KOLLMANN 1978] synthetisierte Ettringit aus verschiedenen Ton- und silikatischen Mineralen (Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit), Portlandit und  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

Die Bildung von Ettringit kann auch aus dem Calciumaluminat erfolgen, welches hydraulische und hochhydraulische Kalke enthalten können [KOLLMANN 1978]:

Bildung von Ettringit aus Calciumaluminat



1 Volumen

5,9-13,2 Volumen

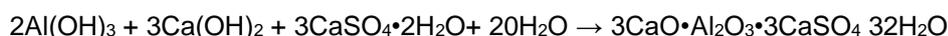
Bildung von Ettringit aus Calciumaluminathydrat



1 Volumen

2,6 Volumen

Bildung von Ettringit aus  $\text{Al}(\text{OH})_3$  erfolgt nach [KOLLMANN 1978] gemäß folgender Reaktion



1 Volumen

2,8-4,5 Volumen

Bei den o.g. Reaktionen kann es zu Volumenvergrößerungen kommen, die im Bezug zu den Ausgangssubstanzen um das 2,6 bis 13,2 fache höher liegen.

Weiterhin ist auch die Bildung von Monosulfat möglich. Auch diese Reaktion führt zu einer, wenn auch geringeren, Volumenzunahme als beim Ettringit.

Nach den Untersuchungen von Kollmann [KOLLMANN 1978] carbonatisiert Monosulfat sehr schnell. Das bei der Carbonatisierung entstehende Calciumsulfat kann gleichfalls zur Bildung von Ettringit führen. In Kontakt mit Lösungen aus Calciumsulfat, Natriumsulfat, Calciumchlorid, Natriumchlorid oder Calciumhydroxid soll Monosulfat in eine sulfatreichere Phase übergehen. Die Gegenwart von Magnesiumsulfat oder Natriumcarbonat führt hingegen zu dessen Zerfall. Dabei bilden sich Gips, Calcit und amorphes  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Für die Schadensbildung durch Ettringit existieren zwei Theorien: Die Kristallisationstheorie und die Quell- oder Kolloidtheorie. Nach der Kristallisationstheorie bildet sich Ettringit in einer topochemischen Reaktion direkt auf der Oberfläche der hydratisierten Calciumaluminat [SCHWIETE 1964] aus, dabei bilden sich anfangs kleine irreguläre Partikel auf deren Oberfläche, später nadelförmige Kristalle. Durch fortgesetztes Wachstum stoßen die Ettringitkristalle auf Hindernisse und schieben diese dann vor sich her. Hierdurch werden Dehnungen verursacht.

Nach der Quelltheorie [MEHTA 1973] werden die Dehnungen durch eine Wasseradsorption des Ettringits verursacht. Die Dehnung des Ettringits kann nur bei kolloidal gebildetem Trisulfat mit feinkristallinem Habitus stattfinden, da durch die große Oberfläche die Adsorption von Wasser besonders wirkungsvoll ist.

Der Quellmechanismus infolge Ettringitbildung ist nach [CHARTSCHENKO 1995] sehr komplex. Demnach spielt bei der Bildung des Ettringits der pH-Wert die entscheidende Rolle. So finden abhängig vom pH-Wert folgende Ausbildungen des Ettringits statt:

- pH-Werte < 9,0: Zersetzung des Ettringits
- pH-Wert 9,0-10,5: Bildung eines gleichförmigen Netzwerks nadelförmiger Kristalle von geringem Raumausfüllungsgrad mit Längen/Dicken-Verhältnissen, die mit fallendem pH-Wert von 1:40 auf 1:5 abnehmen.
- pH-Wert 10,5-11,0: Bildung eines gleichförmigen Netzwerks nadelförmiger Kristalle von geringem Raumausfüllungsgrad mit Längen/Dicken-Verhältnissen von etwa 1:40-1:47
- pH-Wert 11,0-12,0: Bildung typischer nadelförmiger Ettringit-Kristalle
- pH-Wert 12,0-12,5: Entstehung eines räumlich-strahlenförmigen Ettringitgebildes
- pH-Wert 12,5-13,0: Bildung von röntgenamorphem Ettringit
- pH-Werte > 13,0: Vorliegen von gelartigem, röntgenamorphem Ettringit

Die Ettringitbildung bei pH-Werten > 11,5 verläuft nach [CHARTSCHENKO 1995] topochemisch auf der Oberfläche der aluminatischen Phasen; dies führt zu Quellvorgängen oder Treiberscheinungen. Bei niedrigen pH-Werten bildet sich Ettringit ausschließlich über die Lösungsphase in Poren, was zu einem dichten Gefüge und nur geringfügigen Treib- oder Quellvorgängen führt. Dies steht im Widerspruch zu unseren Erfahrungen, dass Ettringit bevorzugt im carbonatisierten Bereich (pH < 10,5) gebildet wird.

### 3.3.4 Bildung von Thaumasit

Thaumasit bildet sich, wenn wasserlösliche Sulfate mit löslicher Kieselsäure und Carbonate in Anwesenheit von Wasser/Feuchte miteinander reagieren. Die Reaktion wird durch einen kombinierten Sulfat-, Carbonatangriff auf den Beton eingeleitet.

Lösliche Kieselsäure + Sulfat + Carbonat + Feuchte / Wasser

Thaumasit:  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Bevorzugt bildet sich Thaumasit bei Temperaturen unterhalb 15 °C. Die Bildung von Thaumasit ist kinetisch gehemmt. Neuere Untersuchungen von Matschei und Glasser [MATSCHEI 2015] zeigen, dass sich Thaumasit unter bestimmten Bedingungen auch bis zu Temperaturen von 65 °C bilden kann. Ebenso konnte Lee [LEE 2005] bei Raumtemperatur Thaumasit nachweisen. Dort wurden in Mörtelproben mit RC-Baustoffen aus Betonabbruch, die bei Raumtemperatur in Sulfatlösung gelagert wurden, erhebliche Mengen an Thaumasit gefunden.

Bei der Thaumasitbildung ist nicht die Volumenvergrößerung von entscheidender Bedeutung für das Auftreten der Schäden, sondern eine Entfestigung des Betons durch einen lösenden Angriff. Hierbei werden die festigkeitsbestimmenden CSH-Phasen des Zementsteins gelöst und es entsteht Thaumasit in

Form einer weichen, breiigen Masse. Nur in wenigen Fällen wurde Thaumasit auch in wärmeren Gebieten beispielsweise in Südkalifornien nachgewiesen [DIAMON 2003].

Als Carbonatquelle kommen folgende Möglichkeiten in Betracht:

- carbonathaltige Gesteinskörnungen oder Böden,
- kalksteinhaltige Gesteinskörnungen aus dem Beton,
- carbonathaltige Wässer,
- carbonatisierter Beton,
- Verwendung von Portlandkalksteinzementen im Beton.

Gerade durch die Verwendung von Portlandkalksteinzementen kann das Risiko der Thaumasitbildung erheblich angehoben werden. Diese Zemente werden seit ca. 20 Jahren in erheblichen Mengen eingesetzt und ersetzen zunehmend die klassischen Portlandzemente. Nach der gängigen Meinung wird die Verwendung von Portlandkalksteinzementen ab einer Expositionsklasse von XA2 nicht empfohlen [LIPPUS 2003].

Systematische Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Bildung von Thaumasit aus Portlandzement und Portlandkalksteinzement führte Pipilikaki durch [PIPILIKAKI 2008]. Aus den röntgenographischen Untersuchungen schloss er, dass sich bei Verwendung von Portlandkalksteinzementen bis 10 °C ausschließlich Thaumasit bildet. Erst oberhalb von 10 °C bildet sich Ettringit. Bei der Verwendung von Portlandzement bildet sich bereits unterhalb 10 °C Ettringit neben Thaumasit.

Nobst und Stark [NOBST 2003] konnten die Bildung von Thaumasit an bei 20 °C gelagerten Pasten aus verschiedenen Zementen mit unterschiedlichen Zusatzstoffen nach 6,5 Monaten nachweisen. Nach [NOBST 2003] nimmt die Thaumasitbildung mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zu. Demnach wären hüttensandhaltige Zemente besonders stark für die Thaumasitbildung prädestiniert.

Dieses Ergebnis scheint den Untersuchungen in [ZEMENTTASCHENBUCH 2013] zu widersprechen, wonach die Eindringtiefe betonschädigender Substanzen bei CEM III-Zementen geringer ist und damit das Risiko der Ettringit- und Thaumasitbildung vermindert wird. Bei diesen Untersuchungen wurde jedoch nur der äußere Sulfatangriff auf Mörtelprismen geprüft. Nobst und Stark [NOBST 2003] hingegen prüften auch den inneren Sulfatangriff, indem sie zu den Zementpasten zusätzlich Gips und Kalksteinmehl hinzusetzten.

Die verschiedenen Theorien für die Thaumasitbildung hat Köhler [KÖHLER 2009] folgendermaßen zusammengefasst.

Nach Bensted [BENSTED 2003] existieren zwei Möglichkeiten für die Bildung von Thaumasit: Zum einen verläuft die Thaumasitbildung über die Bildung von Woodfordit. Dabei werden Ettringit und die CSH-Phasen gelöst und es bildet sich Woodfordit. Daraus wird durch Umlöseprozesse Thaumasit. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich das Thaumasit direkt aus der Lösung bildet.

Nach Cramond [CRAMOND 2003] sind folgende Möglichkeiten für die Thaumasitbildung zu diskutieren: Zum einen kann mit Hilfe von Ettringit ein topochemischer Ionenaustausch erfolgen.

Weitere Möglichkeiten sind, dass Thaumasit direkt aus der Porenlösung des Zementsteins gebildet wird. In diesem Fall soll zunächst Ettringit entstehen, Thaumasit wird nach der Reaktion des Aluminats gebildet oder Thaumasit nutzt die Ettringitkristalle als Template für eine Nukleation.

Köhler [KÖHLER 2009] konnte in ihrer Dissertation nachweisen, dass in Proben, die eine starke Ettringitbildung aufwiesen, eine deutlich schnellere Thaumasitbildung erfolgte. Daraus zog sie den Schluss, dass Ettringit für die schnelle Thaumasitbildung mitverantwortlich ist und die Rate der Thaumasitbildung kontrolliert.

### 3.4 Vermeidung von Ettringit-/Thaumasitbildung in Betonbauwerken

Für Betonbauwerke in sulfatbelasteten Böden werden zur Vermeidung von schädlichen Reaktionen mit Sulfaten an den Zement hohe Anforderungen, insbesondere an den  $\text{C}_3\text{A}$ -Gehalt, gestellt. Der  $\text{C}_3\text{A}$ -Gehalt ist ein Maß für den löslichen Aluminiumgehalt und damit entscheidend für das Treibpotential durch Ettringit-/Thaumasitbildung. Nach [DIN EN 197-1] dürfen nur die folgenden Zemente verwendet werden:

- Portlandzemente mit hohem Sulfatwiderstand:

CEM I-SR 0 Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand ( $C_3A$ -Gehalt des Klinkers = 0 %)

CEM I-SR 3 Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand ( $C_3A$ -Gehalt des Klinkers  $\leq 3$  %)

CEM I-SR 5 Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand ( $C_3A$ -Gehalt des Klinkers  $\leq 5$  %)

- Hochofenzemente mit hohem Sulfatwiderstand:

CEM III/B-SR Hochofenzement mit hohem Sulfatwiderstand (keine Anforderung an den  $C_3A$ -Gehalt des Klinkers)

CEM III/C-SR Hochofenzement mit hohem Sulfatwiderstand (keine Anforderung an den  $C_3A$ -Gehalt des Klinkers)

- Puzzolanzemente mit hohem Sulfatwiderstand:

CEM IV/A-SR Puzzolanzement mit hohem Sulfatwiderstand ( $C_3A$ -Gehalt des Klinkers  $\leq 9$  %)

CEM IV/B-SR Puzzolanzement mit hohem Sulfatwiderstand ( $C_3A$ -Gehalt des Klinkers  $\leq 9$  %)

Die o.g. Zemente sind langsam reagierend und bilden, wenn sie im Beton verwendet werden, ein besonders dichtes Gefüge.

Sie werden darüber hinaus nicht nur nach ihrem  $C_3A$ -Gehalt für die Tauglichkeit in sulfathaltigen Wässern und Böden beurteilt, sondern es werden auch Lagerungsversuche von Mörtelprismen in verschiedenen Sulfatkonzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. D.h., bei diesen Methoden werden immer äußere Sulfatangriffe getestet. Das gängigste Verfahren in Deutschland ist das Wittekind-Verfahren. Dabei werden Flachprismen (10 mm x 40 mm x 160 mm) hergestellt und 14 Tage in  $Ca(OH)_2$ -Lösung bei 20 °C vorgelagert. Anschließend werden die Flachprismen in  $Na_2SO_4$ -Lösung mit einer Sulfationenkonzentration von 30.000 mg/l über einen Zeitraum von 91 Tagen eingelagert. Die Lösungen werden wöchentlich gewechselt, die Dehnung der Prismen wird nach 0, 7, 14, 18, 56 und 91 Tagen bestimmt.

Üblicherweise werden die Prüfungen bei 20 °C und 8 °C durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung von Ettringit und Thaumasit sind temperaturabhängig. Zu niedrigeren Temperaturen hin vergrößert sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Bild 3-10 [MÜLLAUER 2013] soll dies visuell verdeutlichen. Die Abbildung zeigt die Mörtelprismen nach Lagerung in Sulfatlösung bei verschiedenen Temperaturen. Man erkennt deutlich, dass bei 8 °C das Prisma fast vollständig zerstört ist (starke Abplatzungen, Dehnungen), während bei 20 °C nur geringe Dehnungen zu beobachten sind.

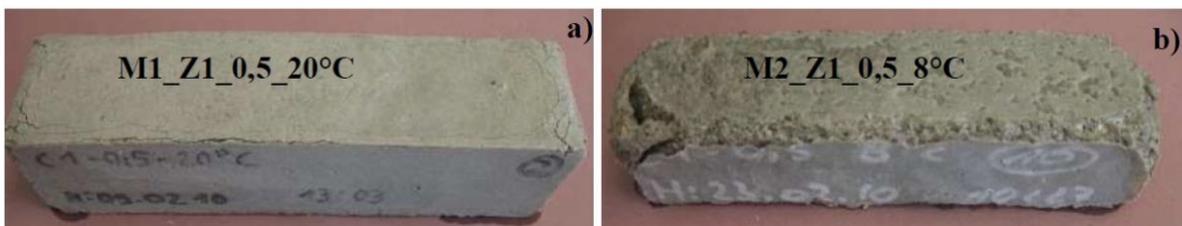


Bild 3-10: Temperaturabhängigkeit der Dehnung von Mörtelprismen [MÜLLAUER 2013]

Deutlicher wird dieser Zusammenhang nach Auswertung der Längenänderungen (Bild 3-11) [BRAMESHUBER 2017]. Die Abbildung zeigt, dass die Dehnungen und damit die Reaktionsgeschwindigkeiten bei höheren Temperaturen geringer sind, als bei niedrigen Temperaturen. Weiterhin erkennt man, dass die Dehnungen in Abhängigkeit der Zeit nicht linear verlaufen. Anfänglich ist die Dehnung gering und steigt, ab einem gewissen Zeitpunkt, steil an. Diese Nichtlinearität wurde von Clifton [CLIFTON 1999] (Bild 3-12) untersucht. Demnach läuft die Dehnung in zwei Stufen ab. Die erste ist eine reine diffusionsgesteuerte Stufe, in der die Poren und Hohlräume mit Ettringit und Gips gefüllt werden. Dabei kommt es zu einer sehr geringen Dehnung. Anschließend führt die weitere Bildung von Ettringit und

Gips zu einer ausgeprägten Dehnung, bis es schließlich zu einer vollständigen Zerstörung des Prüfkörpers kommt. Anzumerken ist, dass sich Sekundärgips nur bei einem sehr großen Überschuss an Sulfat bildet.

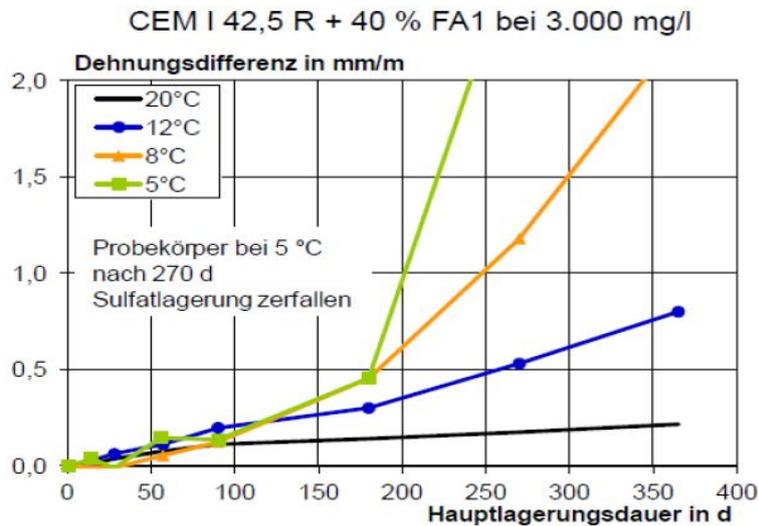


Bild 3-11: Temperaturabhängigkeit der Dehnung von in Sulfatlösung gelagerten Mörtelprismen [BRAMESHUBER 2017]

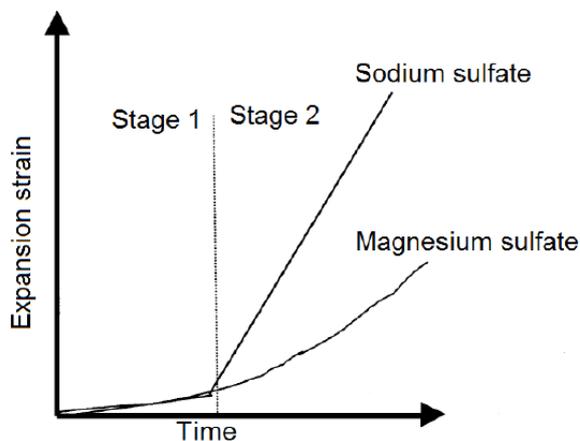


Bild 3-12: Dehnung der Flachprismen nach einem 2-stufigen Mechanismus [CLIFTON 1999]

Die Ergebnisse [CLIFTON 1999] verdeutlichen, dass unterschiedliche Salze mit Sulfaten zu unterschiedlichen Dehnungen führen. Proben, die in Magnesiumsulfat-Lösung gelagert wurden, zeigen zum gleichen Zeitpunkt eine geringere Dehnung, als Proben, die in Natriumsulfat-Lösung gelagert wurden. Hierbei ist zu beachten, dass Magnesiumionen zu einem lösenden Angriff im Zementstein führen. Es bildet sich bei dieser Reaktion Brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), das die Porenräume zunächst verschließen kann, so dass der Transport der Sulfationen nur verzögert wird.

Erwähnenswert sind noch die Ergebnisse von Negro [NEGRO 1982], der Probekörper aus synthetisch hergestelltem  $\text{C}_3\text{A}$ , Gips,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und Quarz verwendete. Es zeigte sich (Bild 3-13), dass mit zunehmender Temperatur (oberhalb  $30^\circ\text{C}$ ) die Dehnung beschleunigt wird, d.h., die Reaktionsgeschwindigkeit der Ettringitbildung zunimmt.

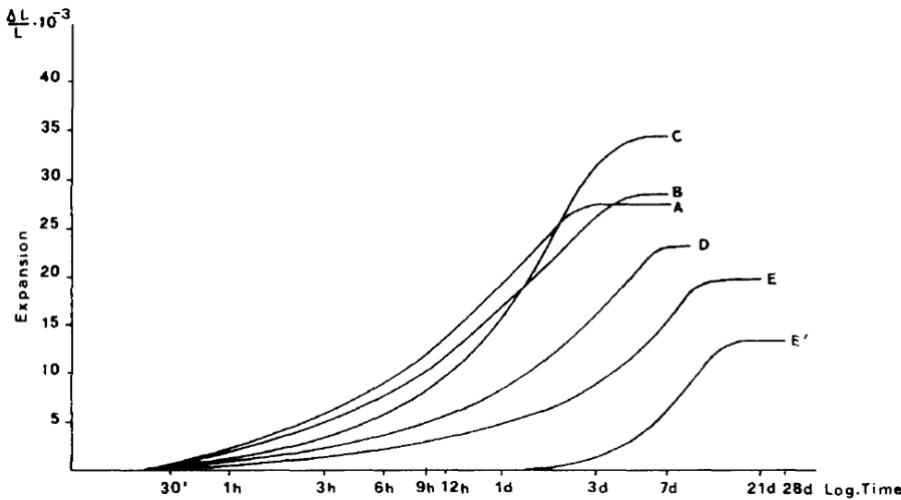


Bild 3-13: Dehnung von Probekörpern aus  $C_3A$ , Gips, Portlandit und Quarz [NEGRO 1982] A=60 °C, B=50 °C, C=40 °C, D=30 °C, E=22 °C w/z 0,4, E' 22 °C w/z 0,5

Inwieweit diese Ergebnisse mit dem Verfahren nach Wittekind korrelieren, d.h., ob sich bei 20 °C ein Minimum bei der Ettringitbildung befindet, ist nicht bekannt. Beide Verfahren unterscheiden sich in der Herstellung und Zusammensetzung der Probekörper sowie in den Messbedingungen sehr stark.

Hüttensandhaltige Zemente und daraus hergestellte Betone haben eine deutlich geringere Porosität als Normalbetone (siehe Bild 3-14) und sind im Gegensatz zu diesen in der Regel hoch sulfatbeständig.

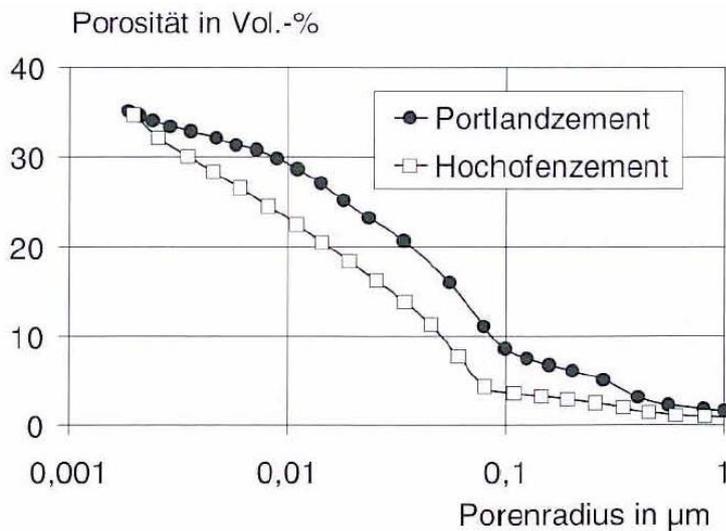


Bild 3-14: Porenradienverteilung von Portlandzement und Hochofenzement [SCHIESSL 1998].

Den Einfluss der geringeren Porosität auf die Wasseraufnahme zeigt Bild 3-2 am Beispiel der Chlorideindringtiefe. Die Chloridionen werden in den Beton transportiert. Bei gleichem w/z-Wert zeigen CEM III-Zemente eine deutlich verminderte Eindringtiefe, was auf die deutlich verminderte Porosität zurückzuführen ist. Ein ähnlicher Verlauf ist bei Sulfationen zu erwarten. Entsprechende Daten, die dies belegen, wurden in der Literatur nicht gefunden.

Die geringe Porosität verbunden mit einem niedrigen  $C_3A$ -Gehalt hat zur Folge, dass die Treiberscheinungen bei CEM III-Betonen mit HS-Eigenschaften (hoch sulfatbeständig) deutlich vermindert werden. Bild 3-15 und 3-16 [LIPUS 2003, SCHIESSL 1998] sollen dies zeigen. Mörtelflachprismen aus HS-Zementen (Bild 3-15 rechts) zeigen gegenüber Mörtelflachprismen aus Normalzementen (Bild 3-15 links) auch nach 150 Tagen kaum Dehnungen. Und dies, obwohl die Mörtelprismen aus HS-Zementen im Vergleich zu den Mörtelflachprismen aus Normalzementen mit einem deutlich höheren w/z-Wert hergestellt wurden. Die Mörtelflachprismen aus Normalzementen zeigen mit abnehmendem w/z-Wert eine deutlich

verlangsamte Dehnung. Sie liegen jedoch deutlich über dem Niveau der HS-Zemente. Hieraus wird auch die Bedeutung des verminderten  $C_3A$ -Gehaltes und der geringeren Porosität bei Mörteln, die mit HS-Zementen hergestellt wurden, deutlich.

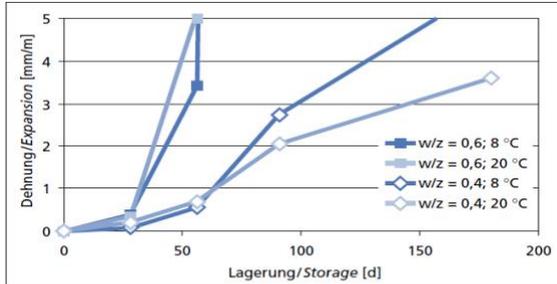


Bild 1: Dehnungsverhalten von Mörtelflachprismen aus Portlandzement (11 M.-% Aluminat) bei Lagerung in Natriumsulfatlösung (29 800 mg Sulfat/l). Die Prüfkörper wurden mit Wasserzementwerten von 0,60 und 0,40 hergestellt und bei 8 °C bzw. 20 °C gelagert.

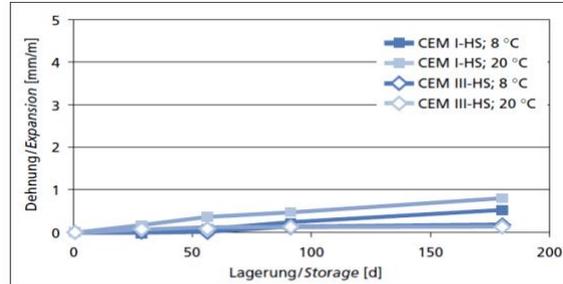


Bild 2: Dehnungsverhalten von Mörtelflachprismen aus HS-Portland- und HS-Hochofenzement bei Lagerung in Natriumsulfatlösung (29 800 mg Sulfat/l). Die Prüfkörper wurden mit einem Wasserzementwert von 0,70 hergestellt und bei 8 °C bzw. 20 °C gelagert.

Bild 3-15: Dehnungsverhalten von Mörtelprismen mit verschiedenen Zementen [LIPUS 2003].

Bild 3-16 ist zu entnehmen, dass auch bei Mörtelflachprismen mit HS-Zementen nach ca. einem Jahr merkliche Dehnungen auftreten können.

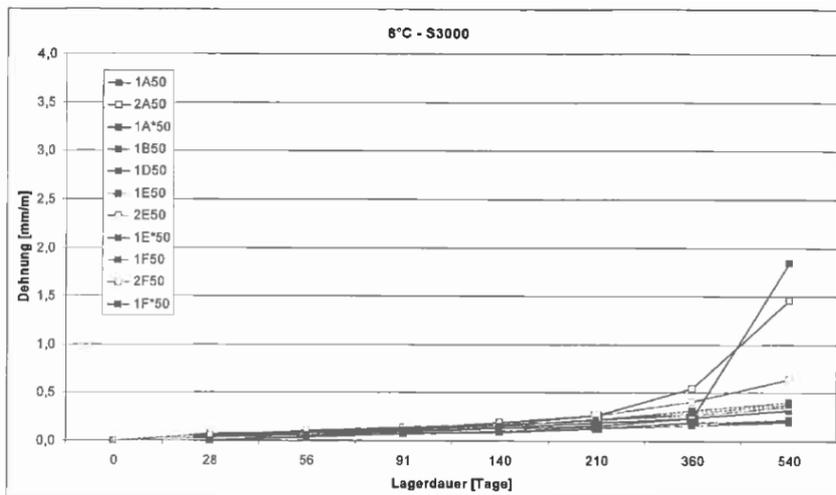


Bild B8: Dehnungsverlauf von Mörtelflachprismen bei 8 °C in Natriumsulfatlösung (3000 mg Sulfat/l), alle Zemente mit 50 M.-% Hüttensandanteil

Bild 3-16: Dehnungsverhalten von Mörtelprismen mit HS-Hüttenzementen [SCH 98]

Ein Zement der vermutlich keine Minerale wie Ettringit und Thaumasit mit Sulfaten bildet ist der sogenannte Sulfathüttenzement [DIN EN 15743]. Hauptbestandteile dieses Zementes sind Hüttensand und Gips. Dieser Zement könnte sich auch für die Verwendung als Bodenverfestiger in sulfathaltigen Böden und Wässern eignen.

### 3.5 Schäden durch Sulfate in Betonbauwerken

Schädigungen von Beton aufgrund von Ettringit- und/oder Thaumasitbildung treten meist erst nach mehrjähriger Nutzung in feuchter Umgebung auf. Anfänglich bilden sich nur kleinere Risse, die sich im Laufe der Zeit deutlich erweitern und so die Standsicherheit des Bauwerks beeinträchtigen können. Die Rissbildung ist zum Teil mit einer erheblichen Dehnung verbunden.

Man unterscheidet zwischen äußerem und innerem Sulfatangriff. Bei den Betonbauwerken (Gebäude, Brücken oder Tunnel) ist meist nur der äußere Sulfatangriff von Bedeutung. Aufgrund der Porosität des Betons können sulfathaltige Bestandteile über wässrige Phasen in den Beton eindringen und dort durch Reaktionen mit den aluminatischen Phasen des Zementsteins Ettringit und/oder Thaumasit bilden. Wird trockener Beton einer aggressiven Lösung ausgesetzt, so dringen die Ionen sehr rasch über kapillares

Saugen in das Porensystem ein. Insbesondere im Bereich von Wasserwechselzonen können durch alternierende Feucht-/Trockenlagerung erhebliche Mengen an Sulfaten in das Bauwerk eingetragen werden. Dadurch können bei teilweise in Wasser stehenden Bauteilen, bereits Wasser mit geringen Sulfatkonzentrationen in der Größenordnung von 100 mg/l Sulfat zu großen Schäden führen [SPRINGENSCHMID 2007].

Da man sich der Gefahren des treibenden Angriffs bewusst ist, sind die entsprechenden Regelwerke sehr restriktiv bezüglich der Vorgaben auf die Betonzusammensetzung (siehe Kapitel 3.2.2).

Aufgrund dieser Anforderungen sind Schäden von Betonbauwerken, die z.B. in Gipskeupern (Raum Stuttgart) gebaut wurden, nicht bekannt.

Die Sulfatkonzentrationen im Grundwasser sind in Deutschland eher moderat bis gering. Bei über 90 % aller Messstellen des EUA-Grundwassermessnetzes (repräsentatives Grundwassermessnetz gemäß Umweltbundesamt) liegen in Deutschland die Sulfatgehalte zwischen 0 und 240 mg/l Wasser [UMWELTBUNDESAMT]. Lediglich bei 8,5 % wird der Grenzwert der Trinkwasserverordnung mit 240 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$  überschritten. Dies bedeutet, dass lediglich 2,8 % des Grundwassers einen schädigenden Angriff nach der Expositionsklasse XA2 zur Folge hätten. Weitere 3,5 % hätten das Potential für einen chemischen Angriff nach XA1.

Entsprechend [DIN EN 206] müssen Böden und Wässer auf betonschädliche Bestandteile vor der Errichtung von Bauwerken geprüft werden und entsprechende Maßnahmen bei Überschreitung der Grenzwerte eingeleitet werden. Aufgrund dessen kommt es bei Neubauten eher selten zu Schäden durch äußeren Sulfatangriff. Treten die Sulfate jedoch unvorhergesehen an das Bauwerk, treten Treibschäden auf. Z.B. traten nach Geothermiebohrungen im tieferliegenden Gipskeuper sulfathaltige Wässer an Fundamente und verursachten erhebliche Schäden (handbreite Risse, Hebungen usw.).

Ein ganz anderes Bild zeigt der innere Sulfatangriff auf zementäre Mörtel. Seit Jahrhunderten wird im Harz Gips als Ausgangsstoff für verschiedene Bauprodukte abgebaut. Bereits im frühen Mittelalter wurde der mit Holz gebrannte Gips auch zur Herstellung von z.B. Mauer- und Fugenmörtel im Innen- und Außenputz und Mauersteinen aus Gips verwendet. Es gibt im Harz eine große Zahl historischer Gebäude, an denen Gipsbaustoffe auch in Außenfassaden bereits seit Jahrhunderten der Witterung trotzen.

In den letzten Jahrzehnten wurden große Anstrengungen unternommen, um das inzwischen mürbe gewordene Gipsmauerwerk wieder zu sanieren. Bei diesen Sanierungsmaßnahmen wurden zur Ankerverpressung Bindemittel direkt in das Mauerwerk injiziert, um so den Zusammenhalt zu gewährleisten. Anfänglich wurden auch hier rein zementäre Systeme eingesetzt. In Folge dieser unsachgemäßen Sanierung kam es hier zu Treiberscheinungen durch die Reaktionen zwischen Gips und Zement und es traten teilweise erhebliche Schäden am Mauerwerk von Baudenkmalen auf, die zum Abriss führten [RIGO 2005].

Die Sanierung erfolgte zunächst mit sulfatbeständigen Zementen oder Bindemittel auf Hüttensandbasis. Dies brachte jedoch keinen Erfolg, da diese zwar  $\text{C}_3\text{A}$  freie Bindemittel sind, jedoch auch hier immer noch beträchtliche Mengen an Aluminium vorhanden sind, das teilweise als  $\text{C}_4\text{AF}$  gebunden ist und gelöst werden kann. Die Ursache liegt darin, dass aufgrund der Injektion hohe Wassermengen in das gipshaltige Mauerwerk gelangen, die das Sulfat sofort lösen. Die entstehenden hohen Sulfationenkonzentrationen können anschließend ungehindert in das noch flüssige zementäre Injektionssystem eindringen und mit gelösten Aluminiumionen auch nach der Erhärtung reagieren.

Schäden durch Thaumasilbildung sind schon seit langem bekannt. Insbesondere bei Tunnelbauwerken traten diese in England und in der Schweiz auf. Die EMPA hat im Jahr 2001 mehrere Schäden in Tunnelbauwerken begutachtet [BERGWASSERPROBLEMATIK IN TUNNELBAUWERKEN 2001]. Tabelle 3-4 gibt einen Überblick über die begutachteten Bauwerke. Der Schadensmechanismus wird von den Autoren wie folgt dargestellt:

Bergwasser kann innerhalb der Betonauskleidung eines Tunnels infolge von Rissen, Fugen oder Kiesnestern in den Beton eindringen. Zunächst findet eine Auslaugung des Zementsteins an  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  statt, die bei fließendem Wasser sehr viel höher ist, als bei reiner Diffusion. Dieser Vorgang kann sowohl bei niedriger als auch bei hoher Mineralisierung des Wassers auftreten. Die Auslaugungsphänomene können außerdem von einer Mineralneubildung überlagert sein. Hierbei bilden sich z.B. Calcit, Gips,

Ettringit oder Thaumasit. Die carbonatischen Anteile können auch aus dem Zement selbst kommen. In diesem Zusammenhang ist eine Stellungnahme des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton [Sulfatangriff auf Beton] erwähnenswert. Hier wird explizit darauf hingewiesen, dass Kalksteinanteile > 5 % zu Thaumasitschäden in Tunneln führen können.

Der Schädigungsmechanismus gliedert sich in 3 unterschiedliche Phasen:

Phase I: Auslaugung von Alkalien, Auflösung von Portlandit s.o.

Phase II: Übergangsphase

Durch Auslaugung in Phase I kommt es zu einer Erhöhung der Porosität. Dadurch verringert sich der pH-Wert wodurch mit der Auflösung von Ettringit Sulfat- und Aluminiumionen freigesetzt werden. Durch die Erhöhung des Porenvolumens wird der Stoffaustausch und der Eintrag von Sulfat und Carbonat aus dem Bergwasser beschleunigt.

Phase III: Umwandlung von CSH zu SH

Im fortgeschrittenen Stadium der Auslaugung bildet sich eine Korrosionszone aus, in der sich die CSH-Phasen lösen und sich ein amorphes SH-Gel bildet.

Zu erwähnen ist noch, dass die Autoren in keinem Schadensfall eine Ettringitbildung beobachtet haben. Sie begründen dies damit, dass Ettringit nur im alkalischen Milieu stabil ist, Thaumasit hingegen auch bei niedrigen pH-Werten. Durch den Löseprozess des Portlandits sinkt der pH-Wert auf < 10. Darüber hinaus ist die maximale Ettringitmenge bei externer Sulfatzufuhr durch den Aluminiumgehalt (3 – 6 %) des Zementsteins beschränkt. Thaumasit kann sich jedoch auf Kosten von silikatischen Zementkomponenten (ca. 60 – 70 % CSH) bilden.

	<b>Harderband-Tunnel</b>	<b>San Bernadino Tunnel</b>	<b>Gotschna-Tunnel</b>
Alter (bei Probenahme)	28 Jahre	33-38 Jahre	Max. 3 Jahre
Konstruktion	Meist nicht armierte Spritzbetonschale am Gewölbe	Stahlarmierter Ortbeton, Schalenaufbauweise meist > 50 cm dick	Stahlgitter mit mehrlagiger Gunitschicht, aussen stahlfaserverstärkt
Betonzusammensetzung	Unbekannt	P300 mit 300-350 kg Zement /m <sup>3</sup> w/z-Wert = 0,55-0,6 erhöhter Sulfatwiderstand	350 kg/m <sup>3</sup> HS-Zement w/z-Wert < 0,5 hohe Frostbeständigkeit erhöhte Dichte durch Mikrosilica
Geologie	Kalk und Mergel, wenig Sandstein	Gipsbildung auf Klufflächen, kristalline Gesteine (Schiefer, Gneise)	Kalk-Dolomitschuppen, Gipslinsen
Wasserchemie	Sulfat < 200 mg/l, pH-Wert 7,5-9	Sulfat < 2000 mg/l pH = 7,5-8	Sulfat 5000mg/l, pH-Wert 7,5-9
Schäden	Sulfatangriff, Ausblühungen	Sulfatangriff, Aufweichung des Betons, Ausblühungen	Sulfatangriff, Ausblühungen

Tabelle 3-4: Überblick über die begutachteten Tunnelschäden in der Schweiz [BERGWASSERPROBLEMATIK IN TUNNELBAUWERKEN 2001]

Nicht nur sulfathaltige Wässer und Böden können Ettringit- oder Thaumasitbildung verursachen, auch Pyrit, ein schwefelhaltiges Mineral, kann zum Schädigungsprozess beitragen. Pyrit kann unter anderem in

Tonsteininformationen auftreten. Die Oxidation des Pyrits setzt Sulfat frei. Unter gepufferten pH-Bedingungen um pH 7, läuft die Oxidation ohne die Bildung von Schwefelsäure ab. Das ebenfalls frei werdende Fe(II) kann oxidiert werden und als Ferrihydrit ausfallen. Nur gelöster Sauerstoff als Elektronen-Akzeptor oxidiert sulfidischen Schwefel zu sulfatischem Schwefel und zweiwertiges Eisen zu dreiwertigem Eisen.

Das Porenwasser verändert sich bei der Pyritumwandlung. Die Reaktion setzt zwar H<sup>+</sup>-Ionen frei, aber bei Anwesenheit von Calciumcarbonat (z.B. durch carbonatisierten Beton oder Kalkstein) bleibt der pH-Wert im neutralen Bereich. Im Porenwasser erhöht sich die Salzkonzentration durch die Sulfatanreicherung bis zur Ausfällung von Gips. Da bei diesem Prozess erhebliche Mengen an Sulfaten frei werden, kann es zu Schäden an Betonen kommen. Bei einem Sulfidgehalt von mehr als 100 mg S<sup>2-</sup>/kg lufttrockenen Bodens (über 0,01 % S<sup>2-</sup>) ist daher eine gesonderte Beurteilung erforderlich.

Insbesondere in Regionen mit Braunkohlevorkommen treten vermehrt Pyrite auf. Dies hat zur Folge, dass z.B. in stillgelegten Tagebaugebieten durch Auswaschungen hohe Sulfatgehalte auftreten können. Ebenso finden sich hohe Sulfatgehalte und teilweise sehr niedrige pH-Werte in Tagebauseen [NIXDORF 2001]. Die Sulfatgehalte sind hier durchaus im XA3-Bereich. Allerdings sind bisher keine Schäden bekannt.

In Gebieten mit intensiver Landwirtschaft und Bauwerken der Abwasserbehandlung treten deutlich aggressive Bedingungen auf. Eine häufige Schadensursache in Rohrleitungen und Bauwerken der Abwasserbehandlung ist die biogene Schwefelsäurekorrosion [KLOSE 85]. Bedingt durch erhöhte Schwefelgehalte infolge erhöhter Eiweißlasten und geringer Abfließgeschwindigkeiten, kommt es bereits in Bereichen der Kanalisation zu Ablagerungen und zur anaeroben Zersetzung schwefelhaltiger Verbindungen durch Mikroorganismen [BOCK 1984]. Der dabei frei werdende flüchtige Schwefelwasserstoff führt zur Ansiedlung schwefelsäurebildender Bakterien im Scheitelbereich der Abwassersammler und zu einem Schwefelsäureangriff mit pH-Werten < 1 an den Bauteiloberflächen [ATTAL 1992, EHRICH 1998]. Die Folge dieser biologisch induzierten Korrosion ist ein sowohl lösender als auch ein treibender Angriff an der Betonteiloberfläche. Bereits im Kontakt mit schwachen Säuren bei pH-Werten < 6,5 kommt es zu einer Auflösung des Zementsteines durch Zersetzung der festigkeitsbestimmenden CSH-Phasen. Im Falle dieses Angriffes durch Schwefelsäure werden zusätzlich treibende Mineralphasen, wie Gips oder - so Calciumaluminatphasen vorhanden sind - Ettringit gebildet. Dies führt zu Rissen und Absprengungen ganzer Gefügebereiche und einem beschleunigten Voranschreiten der Schädigungsfront.

### **3.6 Allgemeines zu Schäden durch Bodenverfestiger**

Bei sulfat- (Gips) oder sulfidhaltigen (Pyrit) Böden kann es nach der Zugabe von calciumhydroxidhaltigen Mischbindern zu einer Bildung von Ettringit kommen. Nach [KELLER 2002] kommt es bei der Bodenbehandlung mit Weißfeinkalk von verwitterten, gipshaltigen Böden zu einer schnellen Hebung infolge von Hydratation und anschließender Bildung von Ettringit. Moormann [MOORMANN 2015] hat dieses Verhalten eingehend untersucht, die Ergebnisse sind in Bild 3-17 dargestellt.

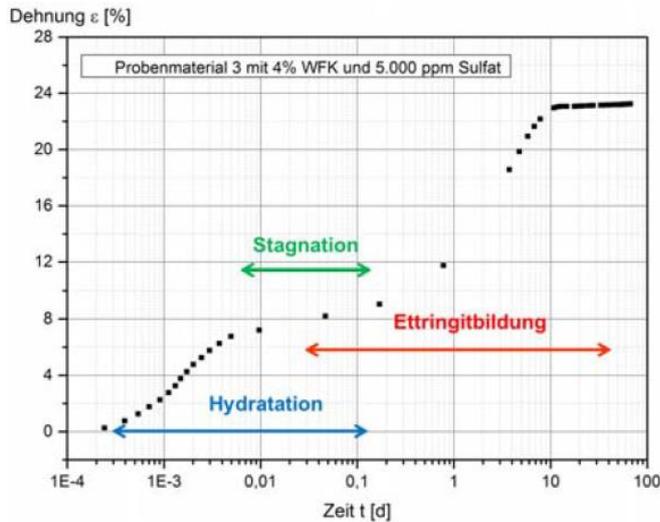
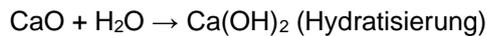


Bild 3-17: Zeitabhängige Entwicklung der Hebung am Beispiel einer Probe mit 4 % Weißfeinkalk und 5.000 ppm Sulfat [MOORMANN 2015]

Bei der Reaktion von Weissfeinkalk ist folgender Mechanismus von Bedeutung:

Sofortreaktion:



pH-Wert > 12: Silikate und Aluminate lösen sich

Bei der Verwendung von Zement als Bindemittel wird das Risiko der Ettringitbildung vermindert. Die Phasenneubildung erfolgt bei einer Behandlung mit Zement zwar schneller, da im Gegensatz zu einer Behandlung mit Kalk die notwendigen Aluminate aus den reaktiven Calciumaluminaten aus dem Zement sofort zur Verfügung stehen. Allerdings entwickeln sich deutlich geringere Ettringitgehalte als bei Weißfeinkalk. In Bild 3-18 sind diesbezügliche Untersuchungen von Moormann [MOORMANN 2015] graphisch dargestellt.

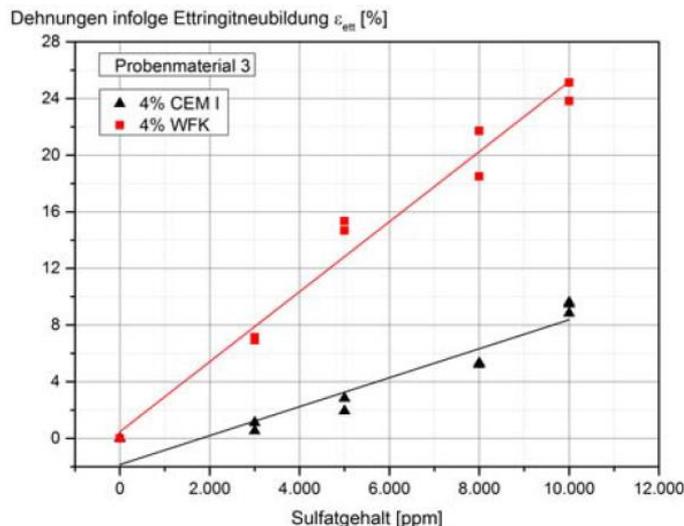


Bild 3-18: Probenmaterial 1. Dehnungen infolge Ettringitneubildung in Abhängigkeit des Sulfatgehaltes (CEM I: Zementzugabe, WFK: Weißfeinkalkzugabe) [MOORMANN 2015]

Entsteht Ettringit vor der Verdichtung, wird lediglich das Bindemittel nicht optimal ausgenutzt. Bildet sich aber das Ettringit nach der Verdichtung, können durch die starke Volumenzunahme enorme Quelldrücke und Hebungen entstehen. Das Merkblatt "Bodenverfestigung und Bodenverbesserungen mit Bindemitteln" [MERKBLATT ÜBER BODENVERFESTIGER 2004] weist auf diese Problematik nicht hin. In [DIN EN

14227-13] werden folgende Hinweise gegeben: „Böden, die erwiesenermaßen oder vermutlich Sulfate oder sonstige Stoffe enthalten, können zu einem Schwellen des Gemisches führen. Durch Versuche mit verschiedenen Gemischrezepturen im Labor, einschließlich der Prüfung der Feuchtebeständigkeit nach dieser Europäischen Norm, lässt sich bestimmen, ob Sulfate oder andere Materialien, die potenziell zum Schwellen führen könnten, verwendet werden können“. Generell wird empfohlen ab einem Sulfatgehalt von 0,5 M.-% weitere Untersuchungen durchzuführen.

Stark et. al [STARK 2009] untersuchten die Reaktion von schichtsilikatischen Böden mit hydraulischen Bindemitteln. Die Ergebnisse zeigten, dass es zu einer späten Ettringitbildung und damit zu Volumenvergrößerungen kommen kann. Die Autoren untersuchten verschiedene zementäre Bindemittel (CEM I, Ölschieferzement, CEM III). Bei den Bindemitteln reagierten die Ölschieferzemente am heftigsten, da hier ein hoher Eigenanteil an löslichen Aluminium- sowie erhöhte Sulfat-Ionenkonzentrationen für die späte Ettringitbildung zur Verfügung stehen. Der CEM I-Zement zeigte die geringste Neigung zur Ettringitbildung. Die Wahrscheinlichkeit für eine späte Ettringitbildung hängt stark von den Tonmineralien selbst ab. So ist die Tendenz bei kaolinhaltigen Böden höher als bei smectitischen Böden. Ebenso wurde eine starke Abhängigkeit der Reaktivität der Böden von der Temperatur und der OH-Ionenkonzentration gefunden. Mit steigender Temperatur und steigender OH-Ionenkonzentration steigt auch die Löslichkeit der Aluminiumionen. Die Autoren empfehlen, dass zukünftig im Zuge von Baugrundverbesserungen mit hydraulischen Bindemitteln auch eine Nachweisführung einer möglichen Reaktion der Schichtsilikate zu bestimmen ist.

Bei Bodenstabilisierung mit Kalk soll der Zusatz von gemahlener Hochofenschlacke in sulfathaltigen Wässern und Böden die Ettringit- und Thaumasitbildung deutlich vermindern [VEITH 2001]. Die Autorin hatte den Quellvorgang von sulfathaltigen Böden mit Bindemittelgemischen aus Kalk und Schlacke experimentell bestimmt. Sie konnte zeigen, dass mit zunehmendem Gehalt an gemahlener Hochofenschlacke das Treibpotential deutlich vermindert wird.

### 3.6.1 Bekannte Schäden durch Bodenverfestiger

Folgende Schäden sind durch den Einsatz von mineralischen Bindemitteln zur Bodenverbesserung beschrieben:

- BAB 38

Treiberscheinung aufgrund von Ettringitbildung. Thaumasit konnte ebenfalls in erheblichen Mengen nachgewiesen werden. Das verwendete Bindemittel an der A 38 bestand aus 35 % Branntkalk und 60 % Portlandzement. In Verbindung mit den vorhandenen Gips- und Tonmineralien im Untergrund kam es zu einer erheblichen Volumenvergrößerung und damit zu einer Hebung. Im bindemittelverbessertem Boden wurden 5,1 M.-% Ettringit und bis zu 13,4 M.-% Thaumasit nachgewiesen. In den nicht behandelten Bodenproben wurden keine Schäden festgestellt [SCHREBER 2011].

- BAB 71

Bodenverbesserung mit Weißfeinkalk. Bereits nach sechs Monaten wurden Hebungen von bis zu 30 cm festgestellt. Im Bereich der Staunässe wurden große Mengen an Ettringit und Thaumasit nachgewiesen [SCHREBER 2011].

- BAB 81

Bodenverbesserung mit Weißfeinkalk. Hebungen von bis zu 30 cm, Nachweis erheblicher Mengen Thaumasit [SCHREBER 2011].

- Hartershofen bei Rothenburg

Bodenverbesserung auf einem Privatgrundstück mit einem zementären System. Nach sechs Monaten Hebungen von bis zu 40 cm [SCHREBER 2011].

Aus dem Ausland sind die folgenden Schäden dokumentiert [SCHREBER 2011]:

- Großbritannien

Schadensfälle an Brückenfundamenten in Gloucestershire und Wiltshire (1998): Gravierende Schäden der Brückenfundamente durch Bildung von Thaumazit. Insgesamt waren 24 Brückenbauwerke betroffen. Der Untergrund bestand aus Tonmineralien und Pyrit. Hier ist ein kombinierter lösender und treibender Angriff zu vermuten.

- USA - Texas

U.S. 67 nahe Dallas (1999), U.S. 82 (2002), Sabine County FM 201, Childress County US 287 (2000), Culberson county, SH 54, Dallas Airport Rollbahn (1997), Green Oaks Boulevard in Arlington: Starke Hebungen (bis zu 40 cm) bei gipshaltigen Böden, die teilweise nur 2-3 Gew.-% Sulfat enthielten. Die Bodenstabilisierungen erfolgten teilweise mit Kalk oder zementären Systemen, teilweise mit Mischbindern. Es wurden stellenweise erhebliche Mengen an Ettringit und Thaumazit nachgewiesen.

- USA – Georgia

Bush Road (1992): Sulfathaltiger Boden wurde mit 6 M.-% Portlandzement stabilisiert. Bildung von Ettringit.

- USA – Nevada

Steward Avenue Las Vegas: Gipshaltiger Boden wurde mit 4,5 Gew.-% Kalk stabilisiert. Starke Hebungen von bis zu 30 cm.

- USA – Kentucky

Estill County Route 499 und Route 89 (2000): Pyrithaltiger Boden wurde mit Kalk und Zement stabilisiert.

- USA – Louisiana

US 71: Sulfathaltiger Boden wurde mit Kalk stabilisiert, Bildung von Ettringit und Thaumazit.

- USA – Virginia

Old Airport Road: Rohrquerungen wurden verlegt, daraufhin zeigten sich Hebungen, die durch die Oxidation von Pyriten zu Sulfaten hervorgerufen wurden.

Für die Gefährdung der Bodenstabilisierung durch Kalk in sulfatbelasteten tonigen Böden werden folgende Grenzwerte für die entstehenden Risiken angegeben (Tabelle 3-5).

Risiko	Lösliche Sulfationenkonzentration	
	ppm	Prozent bezogen auf die Trockenmasse
Gering	< 3000	< 0,3
Moderat	3000 – 5000	0,3 – 0,5
Moderat – hoch	5000 - 8000	0,5 – 0,8
Hoch - Unakzeptabel	> 8000	> 0,8
Unakzeptabel	> 10000	> 1,0

Tabelle 3-5: Grenzwerte für das Risiko der Kalkstabilisierung von sulfathaltigen Tonböden [NCHRP WEB-only document 145]

### 3.7 Schäden durch RC-Baustoffe in Tragschichten ohne Bindemittel

#### 3.7.1 Allgemeines

Den größten Anteil von RC-Baustoffen bilden mineralische Baustoffe wie z.B. Beton, Ziegel, Porenbeton, Lehm- und Gipsbaustoffe, Putze und Mörtel.

Viele dieser RC-Baustoffe finden im Straßen- oder Wegebau Anwendung [POTENTIALE EINES HOCHWERTIGEN RECYCLINGS 2014, OPTIMIERUNG DES RÜCKBAUS 2013]. Von großer Bedeutung ist eine stoffliche Trennung der mineralischen Bestandteile, insbesondere Gips- von Betonbaustoffen. Ist

die Trennung nur unzureichend, kann es zu den oben angeführten Schäden durch Ettringit- und Thaumasitbildung kommen [MÜLLER 2012].

In den vergangenen Jahrzehnten ist der Verbrauch an mineralischen Baustoffen, insbesondere Gips, rapide gewachsen. Zeitversetzt kommt es dadurch zu einem Anstieg an Gips beim Abbruch von Gebäuden. Um eine Prognose des zukünftigen Gipsaustrages zu geben, wurde der Gipsverbrauch im Wohnungsbau in den letzten Jahren erfasst. Bild 3-19 verdeutlicht den daraus extrapolierten Anstieg in den nächsten Jahren [OPTIMIERUNG DES RÜCKBAUS 2013].

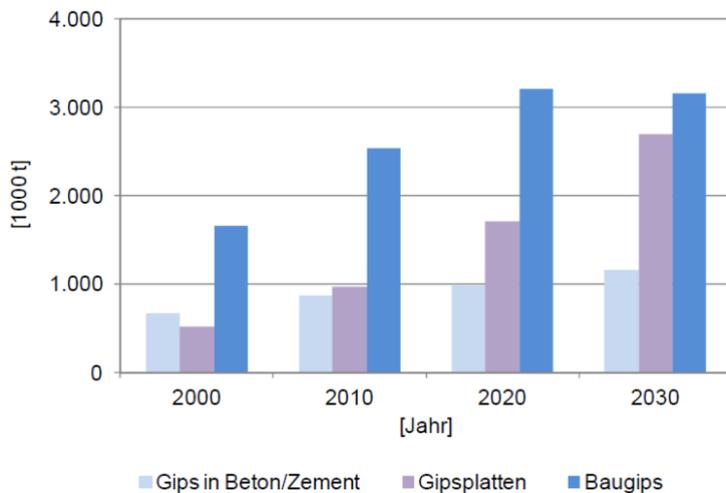


Bild 3-19: Prognose über den Gipsausttrag aus Abbrucharbeiten [OPTIMIERUNG DES RÜCKBAUS 2013]

Weiterhin wurden in der Studie des Umweltbundesamtes [OPTIMIERUNG DES RÜCKBAUS 2013] die Sulfatkonzentrationen bezogen auf die durchschnittliche Zusammensetzung der Eigenheime berechnet. Der Studie zufolge liegt der Gipsanteil im Rohbau für in 2006 neu gebaute Eigenheime bei ca. 2,0 – 2,5 M.-%. Der eluierbare Anteil beträgt ca. 1,5 - 1,7 M.-%. Nach Berechnungen werden je m<sup>2</sup> Wohnfläche ca. 0,071 Tonnen Gips verbaut. Daraus ergibt sich ein Input von jährlich 8,9 Mio. Tonnen Gips, die in den Wohnungsbau fließen [OPTIMIERUNG DES RÜCKBAUS VON GEBÄUDEN 2013]. Da die Grenzwerte für Sulfat der entsprechenden Regelwerke (z.B. LAGA) sehr gering ist, müssen die gipshaltigen Materialien fast vollständig aussortiert werden, um die Grenzwerte einzuhalten.

Für Gesteinskörnungen in Tragschichten ohne Bindemittel gibt es eine ganze Reihe Regelwerke und Normen. Die wichtigsten nationalen Regelwerke sind die ZTV SoB-StB [ZUSÄTZLICHE TECHNISCHE VERTRAGSBEDINGUNGEN], die TL SoB-StB [TL SoB- StB 04], die TL Gestein StB [TL Gestein-StB 04] und die TL G SoB-StB [TL G SoB-StB 2007]. Daneben existieren noch länderspezifische Regelungen (z.B. für Brandenburg [BTR RC-StB 2014]).

Der wichtigste Wert für die Beurteilung von Sulfaten in RC-Baustoffen ist der Gehalt an säurelöslichem Sulfat. Damit wird der Gesamtschwefelgehalt als Sulfat erfasst. Aufgrund der unterschiedlichen Medien im Untergrund (z.B. fließendes Wasser oder hoher pH-Wert) ist davon auszugehen, dass auf kurz oder lang der gesamte zur Verfügung stehende Gips gelöst wird. Alle Regelwerke berücksichtigen in irgendeiner Form den Sulfatgehalt. Dabei wird in Gesamtsulfat, wasserlösliches- und säurelösliches Sulfat unterschieden.

Die Bundesländer Berlin und Brandenburg haben zusätzliche Landesvorschriften zur TL SoB-StB erlassen. Demnach sind die zulässigen Anteile von sulfathaltigen Bestandteilen (z. B. Gips, Anhydrit) in RC-Baustoffen im Kornanteil > 4 mm auf 0,5 M.-% beschränkt und für den Kornanteil ≤ 4 mm ist der säurelösliche Sulfatanteil max. 1 M.-% (entspricht nach DIN EN 13242 der höchsten Kategorie).

### 3.7.2 Treibschäden durch Sulfate in ToB mit RC-Baustoffen aus Betonabbruch

Im Folgenden werden die Untersuchungsberichte der wenigen bekannten Schäden aufgelistet und analysiert. Die Unterlagen wurden freundlicherweise von der BASt zur Verfügung gestellt. Eigene

Recherchen ergaben keine weiteren Schadensfälle. Auffällig ist, dass es sich bei den bekannten Schäden größtenteils um Radwege handelt, also um Fahrbahnen, mit einer geringen Asphaltstärke.

#### **Radweg B5 von Segelitz nach Bückwitz (2008)**

Schäden in Form von Rissen traten ca. 2-4 Wochen nach Fertigstellung des Radwegs auf. Folgende Ursachen wurden festgestellt:

- Eingebautes RC-Material ist nicht raumbeständig,
- sehr hohe Wasser- und Feuchtegehalte des Materials,
- die Schlagzertrümmerungswerte übersteigen teilweise den geforderten Grenzwert für Schottertragschichten der Bauklasse III bis IV,
- es wurde organoleptisch (durch schmecken, fassen, riechen) Gips nachgewiesen,
- der Gehalt an löslichem Sulfat liegt mit 1214 mg/l über dem Grenzwert von Z2.

Aufgrund des hohen Sulfatgehaltes in Verbindung mit der unzulänglichen Raumbeständigkeit des Materials kommen die Gutachter zu dem Schluss, dass es sich bei dem Schaden einerseits um Sulfatreiben handelt. Andererseits wurde das Material bei sehr ungünstigen meteorologischen Witterungsverhältnissen eingebaut, so dass es direkt bei Einbau schon zu einer Gefügezerstörung der ungebundenen Schicht kommen konnte.

Untersuchungen zur Ettringit- oder Thaumasilbildung wurden nicht durchgeführt. Es ist weiterhin zu erwähnen, dass die Bildung dieser Mineralien innerhalb eines so kurzen Zeitraums (2-4 Wochen) sehr ungewöhnlich wäre.

#### **Radweg B5 von Segelitz nach Bückwitz (2009)**

Auch hier beschreibt das Gutachten den außergewöhnlich hohen wasserlöslichen Sulfatgehalt (1175 mg/l). Ettringit oder Thaumasil wurden mit physikalischen Methoden nicht nachgewiesen. Gleichfalls wurde auch hier der mögliche Gips in der RC-Gesteinskörnung nur organoleptisch festgestellt.

#### **K 6315, Ortsverbindung Nennhausen – Kotzen (2009)**

Hier fanden sich am Fahrbahnrand im Bereich der Pflasterrinne starke Aufwölbungen. Folgende Ursachen wurden festgestellt:

- Frosthebungsversuche ergaben, dass das Material nicht geeignet ist,
- Untersuchungen zur Ettringit- oder Thaumasilbildung wurden nicht durchgeführt.

Die Autoren des Gutachtens kommen zu dem Schluss, dass die Ursache in Frosthebung durch ungenügende Ableitung des vorhandenen Wassers zu sehen ist.

#### **B 189 von Wittstock nach Heiligengrabe (2009)**

Es handelt sich hier um einen Radweg mit Schäden durch Aufwölbungen und Hebungen. Folgende Ursachen wurden festgestellt:

- eingebautes RC-Material ist nicht raumbeständig,
- sehr hohe Wasser- und Feuchtegehalte des Materials,
- es wurden Hebungversuche des Materials durchgeführt, bei denen bis zu 30 % Gipsanteile zugesetzt wurden. Hier wurde eine Volumenänderung von ca. 1 % festgestellt. Ohne Zusatz von Gips lag die Volumenänderung bei 0,3 %,
- die gemessenen wasserlöslichen Sulfatgehalte nach LAGA lagen zwischen 99 und 630 mg/l.

Die Autoren des Gutachtens führen die Hebungen auf die Bildung von Ettringit und Thaumasil zurück. Der Nachweis mit gängigen physikalischen Methoden wurde nicht durchgeführt. Es erfolgte lediglich eine Abschätzung auf der Basis der hohen Sulfatgehalte.

#### **B 245 Ortsdurchfahrt Schwanebeck (2014)**

Die Proben wurden der MPA Braunschweig von der BASt zur Verfügung gestellt. Es handelt sich teilweise um verfestigte Platten.

Die Proben wurden repräsentativ aufbereitet (teilen, brechen, mahlen). Von den Proben wurde der Sulfatgehalt bestimmt. Weiterhin wurde eine röntgenographische Analyse auf Ettringit und Thaumasit durchgeführt. Die Ergebnisse des säurelöslichen Sulfats sind nachfolgend in Tabelle 3-6 aufgeführt:

Probenbezeichnung	Sulfat M.-% (SO <sub>4</sub> ) Einzelwerte	Sulfat M.-% (SO <sub>4</sub> ) Mittelwert
1.) FSS 2. Lage	3,78 / 3,76	3,77
2.) FSS 1. Lage	3,16 / 3,05	3,10
3.) Bodenaustausch 2. Lage	2,42 / 2,40	2,41
4.) abgebundenes Material	1,25 / 1,21	1,23

Tabelle 3-6: Säurelösliche Sulfatgehalte der Fraktionen

Beim verwendeten RC-Material aus reinem Beton wären Sulfatgehalte von 0,5 – 0,75 M.-% zu erwarten. Bei Verwendung von reinem Gips erhält man Sulfatgehalte von 55,8 M.-%.

D.h., der Sulfatanteil, hervorgerufen durch externen Gips im RC-Baustoff, liegt zwischen 1,1 M.-% und 5 M.-%. Die Zufuhr von Sulfaten aus dem Grundwasser oder dem Boden kann ausgeschlossen werden. Die röntgenographische Analyse (Bild 3-20) zeigt die Bildung des Minerals Thaumasit. Da, wie weiter vorne beschrieben, Thaumasit aus Ettringit gebildet werden kann, können die Hebungen durch die Bildung dieser Minerale hervorgerufen worden sein. Der pH-Wert der Proben lag bei 11. Ob die Bildung von Ettringit oder Thaumasit ursächlich für diesen Schaden ist, kann nicht gesagt werden, da weitergehende Untersuchungen (Frosthebungsversuche etc.) nicht durchgeführt wurden.

Bearbeitungsnummer: 1200/128/15  
Auftraggeber: BAST  
Projekt: Bodenaustausch 2. Lage  
Probe: weiße Substanz  
Messung: BAST3 vom 12-Mai-15

Cc: Calcit  
Qz: Quarz  
Ta: Thaumazit  
Et: Ettringit  
Gi: Gips

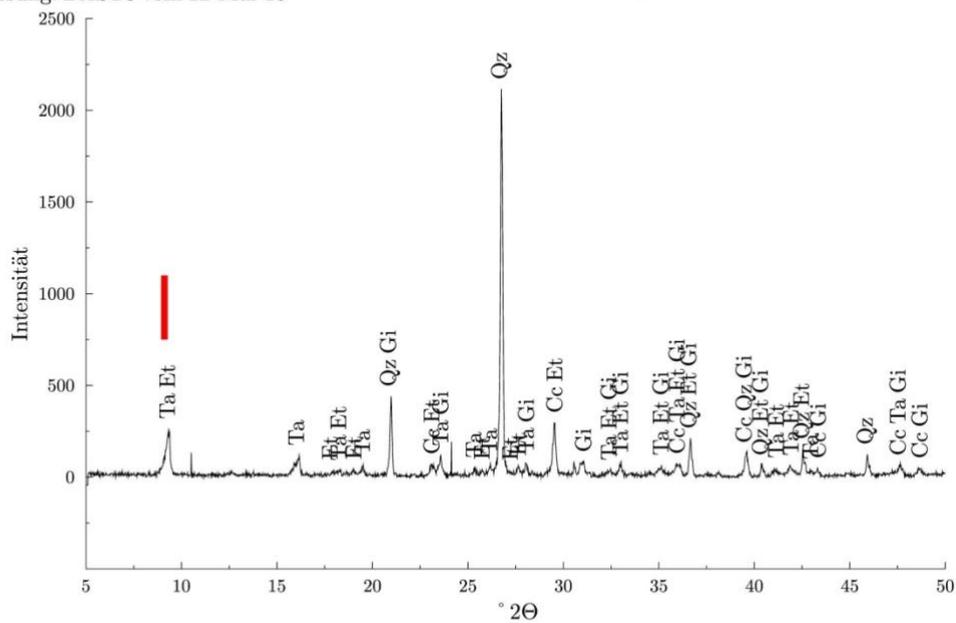


Bild 3-20: Röntgendiffraktogramm der Probe. Der rote Balken kennzeichnet die Lage der (100) Peaks von Ettringit und Thaumazit.

## 4 Experimentelles

Zur Klärung der Treiberscheinungen und zum Festlegen eines Grenzwertes für Sulfat in ToB wurden zunächst die nachfolgend aufgeführten experimentellen Untersuchungen durchgeführt.

Weiterhin werden die verwendeten Analyseverfahren zur Bestimmung von Sulfat in ToB sowie Methoden zur Charakterisierung der untersuchten Materialien vorgestellt.

### 4.1 Verwendete Materialien

Für die experimentellen Untersuchungen im Labormaßstab wurden Materialien ausgewählt, die ein hohes und ein niedriges Treibpotential als ToB besitzen könnten. Damit sollte der Worst-Case und Best-Case Bereich abgedeckt werden. Das verwendete Material A und C repräsentiert den Worst-Case und das Material B den Best-Case.

#### 4.1.1 Material A: An der MPA Braunschweig selbst hergestellter RC-Baustoff aus Betonabbruch

Als Ausgangsmaterialien wurden Beton, Ziegel, Naturkies und Kalksandstein verwendet. Jedes einzelne Ausgangsmaterial wurde in einem Backenbrecher gebrochen. Dann wurden die Materialien entsprechend ihrer prozentualen Verteilung (siehe Tabelle 4-1) eingewogen und die daraus resultierende Gesamtprobe homogenisiert. Die prozentuale Verteilung wurde nach folgenden Kriterien festgelegt:

- Einhaltung der Fuller Sieblinie entsprechend [DIN EN 1744-1],
- stoffliche Zusammensetzung die sich an die Maximalgehalte für Ziegel, Naturkies, Beton, Kalksandstein nach TL-Gestein orientiert.

Zusammensetzung	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3	Mischung 5
Ziegel (> 4mm) M.-%	19,3	19,3	19,5	16,3
Naturkies (> 4mm) M.-%			7,0	
Betonabbruch (> 4 mm) M.-%	65,1	40,4	40,0	51,5
Kalksandstein (> 4mm) M.-%		4,2	3,5	3,6
Betonabbruch (< 4 mm) M.-%	15,7	36,1	30,0	28,6

Tabelle 4-1: Zusammensetzung von Material A

Ziegel und Kalksandsteine stammten aus einer Herstellerüberwachung und hatten ein Alter von > 9 Monaten. Die Zusammensetzung des verwendeten Betons ist in Tabelle 4-2 angegeben. Es handelt sich um einen an der MPA selbst hergestellten Beton mit einem Alter von 9 Monaten.

Festigkeitsklasse:	C30/37
Konsistenzbereich:	F3
Zement/Zementgehalt:	330 kg CEM I 42,5 N
Gesteinskörnung	
1839 kg	
Sieblinienbereich A/B	0/2 Sand
	2/8 Kies
	8/16 Kies
w/z-Wert	0,5 (165 kg Wasser)
Luftgehalt	3,7 Vol.-%

Tabelle 4-2:Zusammensetzung des verwendeten Betons

Die chemische Zusammensetzung des verwendeten Zementes enthält der Anhang zu Kapitel 4.1.

#### 4.1.2 Material B: RC-Baustoff aus einem Altbeton

Das Material B wurde dankenswerterweise von Herrn Dr. Mesters, KM GmbH für Straßenbau und Umwelttechnik, Bochum, zur Verfügung gestellt. Es wurde während einer Fremdüberwachung eines Lieferanten für Gesteinskörnungen entnommen. Das Material stammt aus einem mehrere Jahrzehnte alten Bauwerk und bestand aus:

Beton: 97,2 Gew.-%  
 Ziegel: 2,5 Gew.-%  
 Sonstiges: 0,25 Gew.-%  
 Folien: 0,05 Gew.-%

Die chemische Analyse des Materials ist in Tabelle 4-3 dargestellt.

Oxide	Anteil / M.-%
SiO <sub>2</sub>	41,38
CaO	28,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,46
MgO	1,03
SO <sub>3</sub>	0,62
Glühverlust	21,85
Summe	98,77

Tabelle 4-3:Chemische Zusammensetzung (glühverlusthaltig) des Materials B

Der SO<sub>3</sub>-Gehalt liegt in einem für Betone normalen Bereich. Ungewöhnlich ist der hohe Glühverlust, der auf carbonatische Gesteinskörnung hin deutet.

Weiterhin wurde beim Ansäuern mit Salzsäure ein deutlicher Schwefelwasserstoffgeruch festgestellt. Daraus muss geschlossen werden, dass es sich um einen Beton mit Hüttensandanteilen handelt. Aufgrund der Verwendung von carbonatischer Gesteinskörnung und Hüttensand ist somit eine nachträgliche Bestimmung des Zementgehaltes nicht mehr möglich. Sie wäre nur möglich, wenn die Ausgangsstoffe vorhanden wären und analysiert werden könnten [UNTERDERWEIDE 2010].

Die Carbonatisierungstiefe des Betons betrug 1-2 mm und er wies einen pH-Wert von > 11 auf.

### 4.1.3 Material C: RC-Baustoff aus einem Altbeton

Dieses Material wurde von der Fa. Schwenk Zement, Karlstadt, zur Verfügung gestellt. Es stammt aus der Eigenüberwachung eines Betonbauwerks und wurde in Ortbetonbauweise hergestellt. Bei Anlieferung an die MPA Braunschweig war es ca. 6 Monate alt.

Der verwendete Beton entspricht dem mit dem Betreuerkreis festgelegten Worst-Case-Szenario. Das heißt: hohe Porosität, hoher w/z-Wert, keine puzzolanischen, inerten oder latent hydraulischen Zusatzstoffe. Die Zusammensetzung des Betons war:

Festigkeitsklasse: C30/37  
Zementgehalt: 330 kg CEM I 42,5 N  
w/z-Wert: 0,5

Das Material entspricht im Wesentlichen dem Material A, jedoch ohne die entsprechenden Begleitbaustoffe wie Ziegel oder Kalksandstein.

Die chemische Zusammensetzung des Zementes für den Beton enthält der Anhang zu Kapitel 4.2.

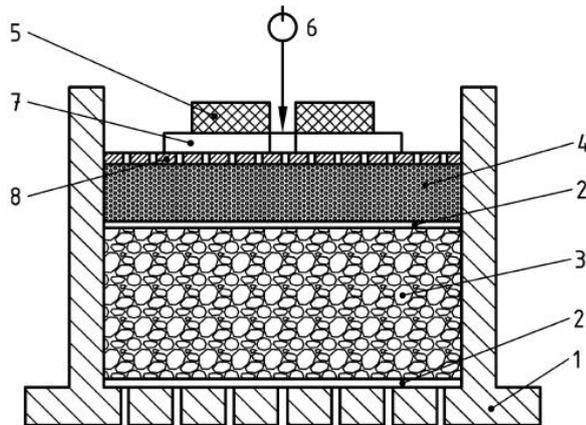
## 4.2 Untersuchungsverfahren und –methoden

Die beschriebenen Materialien wurden charakterisiert und dann verschiedenen Tests (neues Prüfverfahren und beschleunigte Versuche) hinsichtlich ihres Treibpotentials unterworfen. In diesem Kapitel werden diese Tests sowie die chemisch/mineralogischen Methoden zur Charakterisierung der Materialien sowie die Analysemethoden zum Sulfat-/Gipsgehalt von RC-Baustoffen erläutert.

### 4.2.1 Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Messung der Volumenzunahme von RC-Baustoffen

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde ein Prüfverfahren zur Bestimmung der Volumenveränderung bei der Ettringit- und Thaumasitbildung nach einer Gipszugabe entwickelt.

Dazu wurde ein am Boden perforierter Prüfzylinder nach [DIN EN 1744-1] (Bild 4-1) verwendet. Ursprünglich wurde diese Prüfanordnung für Stahlwerksschlacken entwickelt, um die Volumenzunahme im Wasserdampfstrom bei der Hydratation von MgO und CaO zu den entsprechenden Hydroxiden zu bestimmen. Diese Reaktionen laufen im Allgemeinen sehr viel schneller ab als die Ettringit- oder Thaumasitbildung, so dass die Prüfung an Stahlschlacken üblicherweise nach 48 Stunden abgeschlossen ist. Aufgrund der Erfahrungen bei der Untersuchung der Sulfatbeständigkeit von zementären Systemen mit Mörtelprismen wurde im Rahmen des Forschungsprojektes eine Versuchsdauer von mindestens 90 Tagen veranschlagt.



#### Legende

- 1 Zylinder mit Lochboden, 49 Bohrungen mit 3 mm Durchmesser, Verteilung wie in Bild 6 angegeben
- 2 Vlies
- 3 Verdichtete Schlackenprobe
- 4 Glasperlen, 5 mm Durchmesser
- 5 Auflastgewicht
- 6 Weganzeiger
- 7 Auflager für Auflast, das den Durchgang von Dampf zulässt
- 8 Lochblech, (30 ± 5) % offene Fläche

Bild 4-1: Prüfzylinder nach [DIN EN 1744-1]

Vor dem Einbau der Materialien A, B und C in die Prüfzylinder wurden diese gebrochen und entsprechend der [DIN EN 1744-1] zusammengesetzt. Anschließend erfolgte die Gipszugabe (siehe Tabelle 4-4) in Form von gebrochenem Gipsestrich (Material A und B) oder synthetischem Gips (Material C). Die Gipskomponente wurde als grobe (> 4 mm) und/oder als feine (< 4 mm) Gesteinskörnung dem Material A und B zugegeben. Im Gegensatz dazu wurde als Sulfatträger pulverförmiges Calciumsulfatdihydrat der Fa. Merck, Darmstadt, und nicht Gipsestrich für das Material C verwendet.

Die Verwendung von synthetischem Calciumsulfatdihydrat hat folgenden Hintergrund: Bei den Versuchen (Kapitel 5.1) wurde in allen Kornfraktionen Gipsestrich mit der entsprechenden Körnung hinzugegeben. Die dort erhaltenen Ergebnisse lassen keine Aussagen darüber zu, ob der zugegebene Gipsestrich größerer Körnung zur schnelleren und größeren Volumenzunahme führt als Gipsestrich in den Feinstfraktionen. Weiterhin ist dieses Verfahren nach Meinung der Forschungsnehmer ungeeignet, da der Zeitaufwand für die Herstellung der Kornfraktionen des Gipsestrichs relativ hoch ist. Hinzu kommt, dass das hier verwendete Calciumsulfatdihydrat der Fa. Merck in seiner Reinheit und seiner BET Oberfläche auch in den nächsten Jahren verfügbar sein wird. Diese Parameter werden auch von anderen Herstellern von Chemikalien eingehalten, so dass sich ein solches Material für standardisierte Versuche besonders gut eignet.

Material	Zugegebener Gipsgehalt in M.-% (Sulfatgehalt in M.-%)	Körnung des Gipses	Temperatur / °C
A	0,0 (0,0)	-	8
A	0,0 (0,0)	-	20
A	2,0 (1,1)	< 4 mm	8
A	17,0 (9,5)	< 4 mm	8
A	2,0 (1,1)	< 4 mm	20
A	17,0 (9,5)	< 4 mm	20
A	2,0 (1,1)	> 4 mm	8
A	17,0 (9,5)	> 4 mm	8
A	2,0 (1,1)	> 4 mm	20
A	17,0 (9,5)	> 4 mm	20
B	0,0 (0,0)	-	8
B	0,75 (0,4)	Zu gleichen Teilen in < 4 mm und > 4 mm	8
B	1,0 (0,6)	Zu gleichen Teilen in < 4 mm und > 4 mm	8
B	2,0 (1,0)	Zu gleichen Teilen in < 4 mm und > 4 mm	8
B	5,0 (2,8)	Zu gleichen Teilen in < 4 mm und > 4 mm	8
C	0,0 (0,0)	Fein aufgemahlen	8
C	0,9 (0,5)	Fein aufgemahlen	8
C	1,8 (1,0)	Fein aufgemahlen	8
C	3,6 (2,0)	Fein aufgemahlen	8
C	9,0 (5,0)	Fein aufgemahlen	8

Tabelle 4-4: Stoffliche Zusammensetzung der eingebauten Materialien A, B und C

Anschließend wurden die Proben homogenisiert, in den Prüfzylinder verbracht und verdichtet. Im Falle des Materials B wurde die Proctordichte bestimmt.

Nach dem Verdichten der Materialien im Prüfzylinder wurde das Volumen der Probe (VP) aus der Differenz zwischen dem Zylindervolumen (VC) und dem Luftvolumen (VA) zwischen Probe und Zylinderoberkante bestimmt. Anschließend wurden entsprechend der [DIN EN 1744-1] die obere Glasperlschicht, das Auflager und das Auflastgewicht aufgelegt. Auf das obere Lochblech wurde verzichtet, da abweichend von [DIN EN 1744-1] kein Wasserdampf durch die Probe geleitet wurde. Die Gesamtauflast betrug normgemäß 6 kg.

Die am Boden perforierten Zylinder befanden sich während des Prüfzeitraums in mit Wasser gefüllten Behältern. Die Wasserhöhe war so bemessen, dass die Gesteinskörnung im Zylinder vollständig im Wasser stand. Die Weganzeiger wurden in regelmäßigen Abständen abgelesen, verdunstetes Wasser wurde entsprechend ersetzt. Die Versuche fanden bei Temperaturen von 8 °C und 20 °C statt (siehe Tabelle 4-4). Nach Beendigung der Versuche wurde das Material hinsichtlich seines Ettringit-/Thaumasitgehaltes

röntgenografisch untersucht. Zudem erfolgte die Bestimmung des Hohlraumgehaltes am Ausgangsmaterial.

#### 4.2.2 Beschleunigte Versuche

Die beschleunigten Versuche haben das Ziel die Ettringit-/Thaumasitbildung nach Gipszugabe experimentell zu verfolgen und die Versuchsdauer zu verkürzen. Da das Prüfverfahren im Prüfzylinder doch erhebliche Zeit in Anspruch nimmt (erst nach ca. 40 Tagen Lagerung erste Volumenzunahme), wurde ein beschleunigtes Prüfverfahren entwickelt. Ein weiterer Grund ist der, dass sich während der Versuchsdauer im Prüfzylinder keine Proben entnehmen lassen. Somit lässt sich zwar exakt die Volumenzunahme während der Zeit messen, die Bildung von Ettringit und Thaumasit als Ursache der Volumenzunahme kann jedoch erst nach Ablauf des Prüfzeitraums erfolgen. Beim beschleunigten Verfahren lassen sich zu jedem Zeitpunkt die Ettringit- und/oder Thaumasitbildung nachweisen.

Für die Versuchsreihen wurden je 100 g RC-Material der in Tabelle 4-5 aufgeführten Kornfraktionen in 250 ml Schraubflaschen aus Polyethylen verbracht und mit Gips (Calciumsulfat-Dihydrat, Fa. Merck) gemischt. Die Anteile an Gips in M.-% sind Tabelle 4-5 zu entnehmen. Dazu wurden 100 ml Wasser hinzugegeben, so dass der Wasser : Feststoff Gehalt 1:1 betrug. Die Proben wurden bei 8 °C im Kühlschrank bzw. bei 20 °C gelagert (siehe Tabelle 4-5). Nach verschiedenen Zeitpunkten wurden Proben entnommen und eine qualitative röntgenografische Phasenanalyse (siehe Kapitel 4.2.6) durchgeführt, um insbesondere die Ettringit-/Thaumasitbildung zu beobachten. Zudem wurden thermogravimetrische Untersuchungen (siehe Kapitel 4.2.9) im Falle des Materials A durchgeführt, um den quantitativen Ettringit-/Thaumasit- bzw. Portlanditgehalt zu erhalten.

Material	Kornfraktion	Gips (Feinanteil) M.-%	Temperatur in °C
A	0 – 0,5	1,0; 3,0; 10,0	8
A	2 – 5,6	1,0; 3,0; 10,0	8
B,C	0 – 0,5	0,5; 1,0; 3,0; 10,0	20
B,C	2 – 5,6	0,5; 1,0; 3,0; 10,0	20
A	5,6 – 8	1,0; 3,0; 10,0	8
A	8 – 11,2	1,0; 3,0; 10,0	8
A	11,2 – 16	1,0; 3,0; 10,0	8
A	16 – 22	1,0; 3,0; 10,0	8

**Tabelle 4-5:** Zusammensetzung der Mischungen für die beschleunigten Versuche

#### 4.2.3 Infrarotspektroskopie

Im Rahmen des Forschungsvorhabens soll die Infrarotspektroskopie als Analyseverfahren zur Bestimmung von Sulfat in ToB als Baustellenverfahren getestet werden.

Bei der Untersuchung mineralischer Bestandteile in Baustoffen wird neben der Röntgendiffraktometrie und –spektroskopie seit einiger Zeit auch verstärkt die Fourier-Transform Infrarot (FT-IR) Spektroskopie zur Quantifizierung und Identifizierung komplexer Gemische angewendet [MÖLLER 2004, UNTERDERWEIDE 2010b]. Die IR-Spektroskopie als klassische Molekülspektroskopie beruht auf der Wechselwirkung von Infrarotstrahlung mit molekularen Dipolmomenten einer Probe und ergibt für jede Substanz ein charakteristisches Spektrum [GÜNZLER 1996]. Diese Methode ist in der Qualitätssicherung und Produktionskontrolle der Pharma- und Kunststoffindustrie schon seit Jahrzehnten Stand der Technik [RAGER 2003]. Die Vorteile der FT-IR Spektroskopie im Vergleich zu anderen Methoden wie die Röntgendiffraktometrie oder Thermogravimetrie liegen auf der Hand. Durch die Entwicklung der Diamant-ATR-Technik (Abgeschwächte Totalreflexion) lässt sich ein FT-IR Spektrum binnen weniger Sekunden ohne komplizierte Probenvorbereitung herstellen und auswerten. Benötigt werden nur wenige Milligramm Material. Hinzu kommt, dass die Messung eine zerstörungsfreie Analysemethode darstellt. Handling und Software sind einfach, so dass das geschulte Produktionspersonal sehr schnell damit arbeiten kann. Die Einsatzbereiche der FT-IR Spektroskopie in der Baustoffindustrie sind z.B.:

- Eingangskontrolle fester und flüssiger organischer Komponenten (z.B. Mahlhilfen, Fließmittel, Verzögerer),
- Eingangskontrolle wässriger Komponenten (z.B. zur Stickoxid-Reduktion),
- Charakterisierung von Verunreinigungen bei Recyclingmaterialien (z.B. Carbonat- und Sulfitanteil von REA-Gips).

Unterschiedliche chemometrische Verfahren, basierend auf multivarianten statistischen Methoden (z.B. Classical Least Square (CLS), Stepwise Multiple Linear Regression (SMLR)), etc. erlauben heute sogar die quantitative Analyse von chemischen Gruppen anhand von Kalibrationskurven. Dies ermöglicht z.B. die

- Quantitative Analyse des Carbonatgehaltes in Zementen oder Kalken [UNTERDERWEIDE 2010]
- Quantifizierung der Gipsphasen bei der Stuckgipsproduktion [SCHWENDTNER 2004]

Das Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion ist folgendes: Fällt Licht durch ein Medium mit einem relativ hohen Brechungsindex (ATR-Kristall) unter einem größeren als dem kritischen Einfallswinkel auf die Grenzfläche zu einem Medium mit kleinerem Brechungsindex (Probe), so wird die Strahlung in das optisch dichtere Medium zurückreflektiert. Ein Teil der Strahlung dringt geringfügig in die optisch dünnere Probe ein. Wird der Lichtstrahl wieder vollständig in den Kristall zurückreflektiert, spricht man von Totalreflexion. Die ATR-Technik beruht auf dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion, d.h., ein Teil der Strahlung wird von der Probe absorbiert und fehlt im reflektierten Strahl. Diese Intensitätsänderung in Abhängigkeit von der Wellenzahl wird aufgezeichnet und mit einem Leerstrahl (ATR-Kristall ohne Probe) verglichen. Voraussetzung für die ATR-Messungen ist ein guter Kontakt zwischen Kristall und Probe.

Für die Anfertigung der FT-IR Spektren von festen und flüssigen Proben ist die ATR-Technik für die Prozessüberwachung die schnellste Methode. Das Probenmaterial wird als Schicht auf einer für IR-Strahlung transparenten Platte mit einer großen Brechzahl aufgetragen. Geeignete Materialien für die ATR-Platte sind bei mineralischen Systemen ausschließlich eine Diamantzelle. Bei Festkörpern wird das Material mittels Stempel auf die transparente Platte angepresst, damit eine gute Ankopplung gegeben ist. Eine aufwändige Probenpräparation wie die KBr-Tablettentechnik entfällt. Neuerdings werden auch Handspektrometer angeboten, die eine schnelle Vor-Ort-Analyse ermöglichen sollen.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde ein IR-Handspektrometer „4100 Exoscan“ der Fa. Polytec, Waldbronn, verwendet. Bild 4-2 zeigt das Spektrometer mit der ATR-Messzelle, Bild 4-3 zeigt das Gerät im Einsatz.



Bild 4-2: IR-Handspektrometer mit ATR-Zelle als Standby Gerät



Bild 4-3: IR-Handspektrometer mit ATR-Zelle im Einsatz

Das Gerät kann sowohl mit einem ATR-Aufsatz als auch mit einem Aufsatz für diffuse Reflexion verwendet werden. Ebenso ist der Einsatz als festinstalliertes Laborgerät in einer Docking Station direkt im Labor möglich.

Zur quantitativen Analyse von Sulfat wurden die Proben (Anhang 4.2.3) mit einer Scheibenschwingmühle aufgemahlen und getrocknet. Anschließend wurden sie auf den Probenhalter angepresst. Die Analysendauer beträgt ca. 30 Sekunden. Zur qualitativen Analyse wird das Gerät fest auf das zu analysierende Baumaterial (z.B. Gips oder Beton) angepresst und gemessen. Die Analysendauer beträgt auch hier ca. 30 Sekunden.

#### 4.2.4 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Im Rahmen des Forschungsvorhabens soll die Röntgenfluoreszenzspektroskopie als Analyseverfahren zur Bestimmung von Schwefel bzw. Sulfat in ToB als Baustellenverfahren getestet werden.

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie ist eine zerstörungsfreie Multielementanalysemethode zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von Elementen in festen und flüssigen Proben. Dazu nutzt man den Übergang von Valenzelektronen zwischen den inneren Elektronenniveaus, um die Elementzusammensetzung einer Probe zu bestimmen [BERTIN 1978]. Chemische Elemente senden charakteristische Strahlung aus, wenn man diese mit ausreichend hoher Energie anregt. Dabei wird Licht in Form eines Röntgenquants emittiert und man spricht von Röntgenfluoreszenzstrahlung. Es entsteht ein charakteristisches Linienspektrum, welches aus diskreten Röntgenlinien besteht, da die Energie der emittierten Röntgenstrahlung abhängig ist von der Energiedifferenz zwischen der Schale mit der initialen Leerstelle und der Energie des Elektrons, welches die Schale auffüllt. Da die Energie der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung spezifisch für jedes Element ist, erfolgt die Identifizierung der Elemente über die registrierte Röntgenlinie und die Ermittlung der Konzentration über die Intensität.

Für die Messungen wurde das Energiedispersive RFA-Handgerät XL3 Air der Fa. Thermo Scientific verwendet (Bild 4-4). Das Gerät verfügt über eine Röntgenröhre mit Ag-Anode (Standard) mit 50 kV, 40  $\mu$ A und 2 Watt max. Leistung. Weiterhin verfügt das Gerät über einen SDD-Detektor.



Bild 4-4: Verwendetes RFA-Handgerät

Bezüglich des Strahlenschutzes sind einige Anforderungen zu beachten. Da fast alle tragbaren Röntgenfluoreszenz-Analysatoren ohne Bauartzulassungen hergestellt werden, sind sie nach § 3 der Röntgenverordnung (RöV) genehmigungspflichtig. Der Analysator darf frühestens verwendet werden, wenn eine gültige Genehmigung vorliegt. Die behördliche Bearbeitung ist in den einzelnen Bundesländern unterschiedlich geregelt. Üblicherweise erfolgen die Genehmigungen durch die Gewerbeaufsichtsämter, die auch Auskunft über die erforderlichen Unterlagen erteilen.

Zusätzlich muss eine Person benannt werden, die die Fachkunde nach RöV, Fachkundegruppe 2.2, besitzt. Diese Fachkunde wird durch einen mehrtägigen Strahlenschutzkurs mit anschließender Prüfung erlangt.

Das Gerät darf meist nur dann betrieben werden, wenn die fachkundige Person vor Ort ist.

Für die quantitative Analyse wird die Probe zunächst getrocknet, dann in einer Scheibenschwingmühle aufgemahlen. Die Probe wird anschließend in ein kleines Probengefäß aus Polyethylen verbracht, dessen Boden aus einer Mylar-Folie besteht. Diese ist für die Röntgenstrahlen durchlässig. Anschließend kann die Probe analysiert werden. Bei der qualitativen Analyse wird das Röntgengerät direkt auf den zu analysierenden Baustoff aufgesetzt. Analysiert wird u.a. der Schwefelgehalt, der dann über die Molmassen in den Sulfatgehalt umgerechnet wird.

#### 4.2.5 Schwefelanalyse mittels Elementanalysator

Im Rahmen der Untersuchungen wurde der Schwefel-Kohlenstoffanalysator CS-800 der Fa. Eltra verwendet. Das Analysengerät wurde für die schnelle Simultanbestimmung von Kohlenstoff und Schwefel in verschiedenen Materialien wie Kohle, Koks, Öl, Asche, Kalk, Gips, Bodenproben, Sand usw. entwickelt. Der Analysator kann mit bis zu vier voneinander unabhängigen Infrarotzellen (2 x Kohlenstoff, 2 x Schwefel) mit automatischer Nullpunkt- und Empfindlichkeitskorrektur bestückt werden. Somit können verschiedene Messbereiche gleichzeitig abgedeckt werden.

Das Messverfahren basiert auf dem Verbrennen von Proben und dem anschließenden Messen der Verbrennungsgase mithilfe der IR-Spektroskope. Während der Verbrennung bei ca. 2000 °C werden die Kohlenstoff- und Schwefelkomponenten, die in der mineralischen Probe vorhanden sind, zu CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> oxidiert. Die Verbrennung erfolgt in einem Hochfrequenz-Induktionsofen, in dem die Probe in der Induktionsspule des Schwingkreises eingebracht, dann durch hochfrequente Induktion erhitzt und durch Zufuhr von Sauerstoff verbrannt wird.

Die Gase werden anschließend in einer Infrarot-Messzelle im Durchfluss detektiert. Das Messverfahren basiert auf der Eigenschaft der Gase, Infrarot-Strahlung zu absorbieren. Dabei absorbiert jedes dieser Gase bestimmte, charakteristische spektrale Wellenlängen der Infrarot-Strahlung. Die Ausgangssignale

der IR-Messzellen sind selektiv und entsprechen den CO<sub>2</sub>- und SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Gasgemisch. Da das Probengewicht berücksichtigt wird, sind die Ergebnisse unabhängig vom Probengewicht.

Zur Kalibration des Gerätes wurde Bariumsulfat (13,7 % S) und eine Stahlprobe mit (0,2 % S) verwendet.

Für die quantitative Analyse wird die Probe zunächst getrocknet, dann in einer Scheibenschwingmühle aufgemahlen.

Der anschließende Arbeitsablauf für die Messung gestaltet sich einfach. Die zu analysierenden Proben werden in ausgeglühte Keramiktiegel eingewogen (200 – 500 mg) und mit Wolfram und reinem Eisenzuschlag überschichtet. Anschließend wird die Probe in den Ofen überführt und gemessen. Die Messung der Probe dauert ca. 2 Minuten, incl. Einwaage liegt man bei ca. 10 Minuten Arbeitszeit / Probe. Wichtig ist, dass die Proben sehr fein aufgemahlen werden. Am besten eignet sich dazu eine Scheibenschwingmühle. Eine Gerätereinigung wird nicht benötigt, da sich das Gerät automatisch mittels Bürsten abreinigt.

Analysiert wird der Gesamt-SO<sub>2</sub>-Gehalt, der dann über die Molmassen in den Sulfatgehalt umgerechnet wird.

#### 4.2.6 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie dient in diesem Projekt der qualitativen Phasenanalyse, insbesondere wird diese Methode zur Verfolgung der Ettringit-/Thaumasitbildung eingesetzt.

Bei der Röntgenbeugungsanalyse wird die Beugung eines Röntgenstrahls zur qualitativen oder quantitativen Analyse einer kristallinen Substanz oder eines Substanzgemisches mit kristallinen Anteilen genutzt. In Abhängigkeit vom Beugungswinkel  $2\Theta$  bzw. vom Netzebenenabstand  $d$  entsteht dabei ein substanzspezifisches Muster von Beugungsintensitäten (Reflexe). Diese Muster werden im Röntgenbeugungsdiagramm als eine Reihe von Peaks unterschiedlicher Höhe bzw. Fläche dargestellt.

Mit der qualitativen Phasenanalyse ist es möglich kristalline Substanzen in einem Phasengemisch zu identifizieren. So kann z.B. festgestellt werden, ob im Beton Ettringit oder Thaumasit vorhanden ist. Dazu werden die Peaklagen und Peakhöhen oder -flächen ausgewertet, die das Beugungsmuster darstellen. Über einen Vergleich der gemessenen Beugungsmuster mit Beugungsmustern vieler kristalliner Substanzen aus einer Datenbank, können einzelne kristalline Substanzen in einem Phasengemisch identifiziert werden.

Bei der quantitativen Phasenanalyse eines Phasengemisches wird ausgenutzt, dass die Peakintensitäten neben der atomaren Struktur der kristallinen Substanzen und den Messbedingungen auch vom Volumenanteil einer einzelnen Phase im Phasengemisch abhängig ist. Ist der Volumenanteil einer Phase in einem Phasengemisch gering, so sind nur die intensitätsstärksten Peaks im Röntgenbeugungsdiagramm zu erkennen. Peaks mit schwächerer Intensität verschwinden im Untergrund.

Bei Betonproben erhält man aufgrund der Betonzusammensetzung hauptsächlich Peaks des Minerals Quarz im Röntgendiagramm. Quarz ist das Hauptbestandteil der verwendeten silikatischen Gesteinskörnung. Peaks der zementären Phasen sowie des Ettringits oder Thaumasits sind nur mit geringer Intensität oder gar nicht im Röntgendiagramm eines homogenen Betons erkennbar, da erheblich weniger Zementstein als silikatische Gesteinskörnung im Beton vorhanden ist. Zur besseren Sichtbarkeit der Peaks vom Ettringit/Thaumasit muss der Zementstein in der zu untersuchenden Probe angereichert werden. Dies wurde folgendermaßen durchgeführt: Die Proben wurden vorsichtig bei Raumtemperatur getrocknet, mit dem Mörser zerstoßen und anschließend die Feinanteile (63- $\mu$ m-Sieb) abgesiebt, so dass die weichere zementäre Phase von der härteren silikatischen Gesteinskörnung teilweise getrennt wurde. Die feine Probe ist dann gegenüber der homogenen Betonprobe mit Zementstein und damit auch mit Ettringit/Thaumasit angereichert. Diese feine Probe wurde anschließend röntgenografisch untersucht.

Die Messung der Cu-K $\alpha$ -Strahlung wurde im  $2-\Theta$ -Winkelbereich zwischen 5° und 46° mit einer Anregungsspannung von 35 kV bei einem Röhrenstrom von 35 mA durchgeführt. Die Messzeit betrug 1 sec pro Schritt, bei einem Vorschub von 0,02° in  $2-\Theta$ /sec..

Zur schnelleren Erfassung von Ettringit und Thaumasit wird in jedes in diesem Bericht gezeigte Röntgenbeugungsdiagramm ein roter Balken eingezeichnet, der die Lagen der intensivitätsstärksten Peaks für Ettringit (bei  $2\Theta=9,091^\circ$ ) und Thaumasit (bei  $2\Theta=9,243^\circ$ ) kennzeichnet. Diese Peaks werden auch aufgrund ihrer Laue-Indizes als (100) Peaks bezeichnet. Über die Höhe bzw. Fläche der so gekennzeichneten Peaks kann der Ettringit-/Thaumasitanteil grob geschätzt werden. Wie man aus den  $2\Theta$ -Werten erkennen kann, liegen die intensivitätsstärksten Peaks für Thaumasit und Ettringit fast übereinander. Oft ist zwischen  $9,0$  und  $9,3^\circ 2\Theta$  nur ein breiterer intensivitätsschwacher Peak zu erkennen, so dass eine separate Zuordnung zu Ettringit oder Thaumasit nicht eindeutig möglich ist. Dieser Fall ist in der Legende der Röntgenbeugungsdiagramme mit Et/Ta gekennzeichnet.

#### 4.2.7 Bestimmung der Porosität mittels Quecksilberdruckporosimetrie

Die Bestimmung der Porosität mittels Quecksilberdruckporosimetrie der Materialproben A, B und C erfolgte mit dem Porosimeter 2000 der Fa. Porotec. Durch schrittweises Einpressen von Quecksilber in die möglichst wasserleeren Poren einer festen Probe wird die Porenradienverteilung ermittelt. Dabei gibt es einen direkten physikalischen Zusammenhang zwischen Einpressdruck und Porengröße. Die Einpressmenge bei einem bestimmten Druck entspricht dann dem Porenanteil einer bestimmten Porengröße. Das kumulierte Porenvolumen eines Betons, bestimmt mit der Quecksilberdruckporosimetrie, enthält zu großen Teilen die transportwirksamen Kapillarporen und stellt neben der Porengrößenverteilung eine wichtige Größe zur Abschätzung von Transportprozessen im Beton dar.

Es wurde vornehmlich der aus dem Material A, B und C herauspräparierte Zementstein vermessen. Die Proben wurden dazu in ca.  $1\text{ cm}^3$  große Probenkörper zersägt und mittels Gefrietrocknung bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Vorgang der Gefrietrocknung ist besonders schonend da hier die Porenwände nicht zerstört werden. Dies ist bei Trocknung im Wärmeschrank möglich.

#### 4.2.8 Bestimmung weiterer physikalischer Kenndaten

Dieses Kapitel enthält Methoden zur Bestimmung physikalischer Kenndaten, mit denen Transportprozesse z.B. von Sulfat im Beton berechnet werden (siehe Kapitel 6) können.

Die Sorption wurde bei einer Feuchte von 85 % bzw. 43 % r.L.F. entsprechend der [DIN EN ISO 12571] bestimmt. Dazu wurden jeweils mehrere Proben in drei ca. 1 cm große Stücke geteilt und über einer gesättigten KCl-Lösung bzw. einer gesättigten  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung bei  $25^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz gelagert.

Die kapillare Wasseraufnahme wurde nach an mit Epoxidharz seitlich abgedichteten und bei  $40^\circ\text{C}$  konditionierten zylindrischen Proben in Anlehnung an [DIN EN ISO 15148] bestimmt.

Die Wasseraufnahme unter Normaldruck [DIN 52102] bzw. die Wasseraufnahme unter Vakuum [DIN EN 772-21] wurde von 1 cm dicken, gesägten Betonscheiben oder Bruchstücken ermittelt. Dazu wurden die Proben bis zur Gewichtskonstanz unter Wasser gelagert und anschließend bei  $110^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet.

Die Trockenrohichte [DIN 52102] wurde nach dem Archimedischen Prinzip an drei ca. 1 cm dicken, gesägten Betonscheiben bestimmt.

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten einzelner Ionen erfolgt instationär mittels eines indirekten Verfahrens, entsprechend dem in [RIGO 2005] beschriebenen Verfahren. Bei direkter, experimenteller Ermittlung des Diffusionskoeffizienten von z.B. Sulfationen würde es zu Fehlern kommen, da Sulfationen mit der Zementsteinmatrix wechselwirken. Aufgrund dessen wurde zunächst der Diffusionskoeffizient des Kaliumions bestimmt, da hier die Wechselwirkungen vernachlässigbar klein sind. Anschließend wird der Diffusionskoeffizient von Sulfat und anderer Ionen unter der Annahme, dass das Verhältnis zweier Diffusionskoeffizienten in wässriger Lösung und in der Porenlösung gleich ist, geschätzt. Die Verhältnisse in wässrigen Lösungen sind bekannt.

Der Diffusionskoeffizient der Kaliumionen wurde durch ein instationäres, eindimensionales Diffusionsexperiment ermittelt. Die Proben wurden seitlich abgedichtet, bis zur Gewichtskonstanz wassergesättigt und in einer 1,5-molaren KOH-Lösung gelagert. Nach 90 Tagen wurden die Proben dem

Bad entnommen und die K-Verteilung mittels orts aufgelöster RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) bestimmt. Anschließend wurde der Diffusionskoeffizient rechnerisch bestimmt, indem das experimentell ermittelte Profil an das simulierte Profil angepasst wurde. Zur Simulation wurde eine eindimensionale Finite Element-Berechnung nach dem Vorwärtsdifferenzenverfahren durchgeführt. Die Diffusionskoeffizienten enthält Tabelle 3.6. Daraus wurden die Diffusionskoeffizienten weiterer Ionen siehe [RIGO 2005] berechnet.

Zur Überprüfung der Angaben hinsichtlich Gesteinskörnung und Luftporen wurden Dünnschliffe angefertigt. Das Material wurde mit einem blauen Harz imprägniert, so dass Risse und Luftporen im Lichtmikroskop deutlicher erkennbar sind. Mit Hilfe einer automatischen Bildanalyse wurde der Luftporengehalt an 10 Dünnschliffen geschätzt.

#### 4.2.9 Thermogravimetrische (TG) Untersuchungen

Thermogravimetrische Untersuchungen können zur Ermittlung des Ettringit-/Thaumasit- oder Portlanditgehaltes herangezogen werden. Diese Werte sind für die Validierung der im Rahmen dieses Projektes durchgeführten rechnerischen Simulationen wichtig (siehe Kapitel 6.4). Der Portlanditgehalt gibt u.a. Auskunft über den Hydratationsgrad einer Probe. Er verringert sich mit zunehmenden Hydratationsalter.

Thermogravimetrische Untersuchungen nutzen die Massenänderung beim Aufheizen von Proben. Diese Massenänderungen sind durch chemische Reaktionen bedingt, bei denen Wasser oder andere Gase freiwerden. Beispiele sind die Entwässerung von Ettringit oder Thaumasit oder die Reaktion von Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) zu Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) und Wasser. Handelt es sich um eine stöchiometrische Reaktion, kann aus dem Masseverlust auf den Gehalt Edukte bzw. Produkte geschlossen werden.

Die Proben wurden mit 10 °C/min bis 1100 °C aufgeheizt. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Durch vorsichtiges Zerstoßen der Proben und anschließende Siebung (63 µm) wurde keine Durchschnittsprobe, sondern eine zementsteinangereicherte Probe (siehe Kapitel 4.2.6) mit dem Ziel der besseren Erkennbarkeit des Portlanditgehalt, untersucht.

## 5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des neuen Prüfverfahrens im Prüfzylinder und der beschleunigten Versuche dargestellt. Diese beinhalten die Volumenzunahme sowie Untersuchungen zum Phasenbestand mittels Röntgendiffraktometrie und thermogravimetrischer Methoden. Zudem sind Ergebnisse zur Charakterisierung der Ausgangsmaterialien A, B und C aufgeführt, die später als Eingangswerte in die rechnerische Simulation eingehen.

### 5.1 Ergebnisse des neuen Prüfverfahrens

#### 5.1.1 Material A

Die Ergebnisse des im Rahmen des Forschungsvorhabens entwickelten Prüfverfahrens (Kap. 4.2.1) des Materials A bei 8 °C und 20 °C sind in Bild 5-1 und 5-2 dargestellt. Sie zeigen zunächst, dass es mit dem angewendeten Verfahren prinzipiell möglich ist, die Volumenzunahme zu bestimmen.

Bei Raumtemperatur ist bereits ab einem Anteil an Gipsestrich von 2 M.-% (entspricht einem extern zugesetztem Sulfatgehalt von ca. 1 M.-%) eine deutliche Volumenzunahme nach ca. 40 Tagen Einlagerungsdauer festzustellen. Der Verlauf der Kurven für die Mischungen mit einem Anteil an Gipsestrich von 17 M.-% in der Fraktion > 4 % und < 4 % zeigen einen ähnlichen Verlauf. Unerwarteter Weise liegt die Volumenzunahme der Probe mit einem Gipsestrichanteil von 17 M.-% in der Feinstfraktion niedriger als bei einem Anteil von 2 M.-%. Die Nullprobe (ohne Gipsestrich) zeigt erwartungsgemäß keine Volumenzunahme.

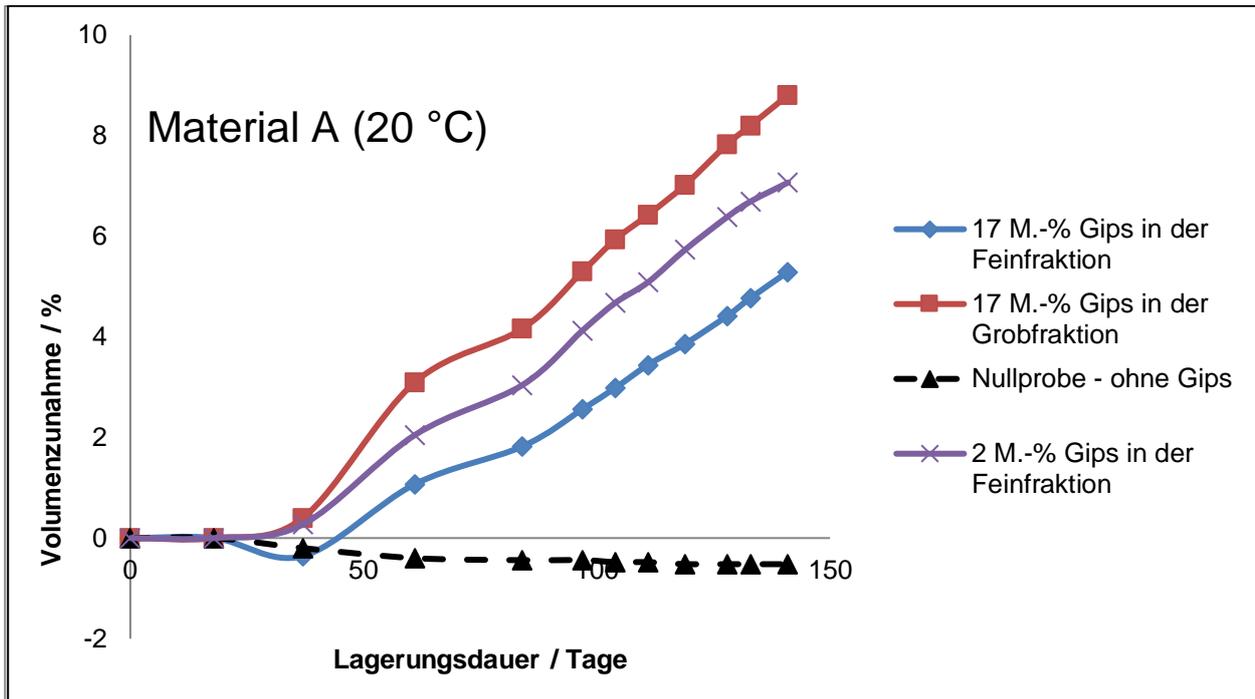


Bild 5-1: Volumenzunahme des Materials A (bei 20 °C)

Bei den Proben, die bei 8 °C gelagert wurden, zeigt sich ein ähnlicher Verlauf (Bild 5-2). Auch hier tritt bereits ab einem Anteil an Gipsestrich von 2 M.-% (entspricht einem extern zugesetzten Sulfatgehalt von ca. 1 M.-%) eine deutliche Volumenzunahme nach ca. 50 Tagen Einlagerungsdauer auf. Der Verlauf der Kurven für die Mischungen mit einem Anteil an Gipsestrich von 17 M.-% in der Fraktion > 4 M.-% und < 4 M.-% zeigen ebenfalls eine deutliche Steigerung der Volumenzunahme.

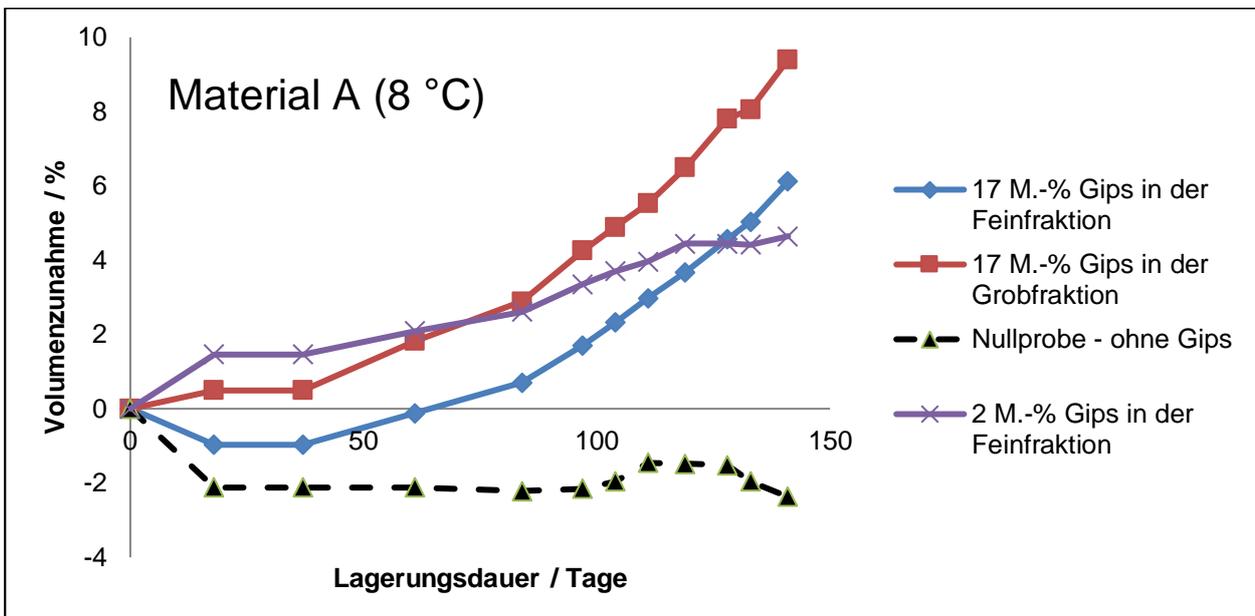


Bild 5-2: Volumenzunahme des Materials A (8 °C)

Aus den Versuchen bei Raumtemperatur und 8 °C lässt sich kein Trend ableiten, dass Proben mit hohem Gipsestrichgehalt größere Volumenzunahme zeigen als Proben mit niedrigem Gipsestrichgehalt.

Der Nachweis, dass die Volumenzunahme auf Ettringit- bzw. Thaumasitbildung zurückzuführen ist, wurde mittels Röntgendiffraktometrie geführt (siehe Kapitel 4.2.6). Die Ergebnisse zeigen, dass sich bei den Proben bei Raumtemperatur und 8 °C in erheblichen Mengen Ettringit und Thaumasit nebeneinander



Bearbeitungsnummer: 1200/569/15  
 Auftraggeber: BAST  
 Projekt: Topf  
 Probe: M1B nach 141 Tagen Einlagerung  
 Messung: M1B vom 2016-01-20

Cc: Calcit  
 Gi: Gips  
 Ta: Thaumasisit  
 Qz: Quarz  
 Et: Ettringit

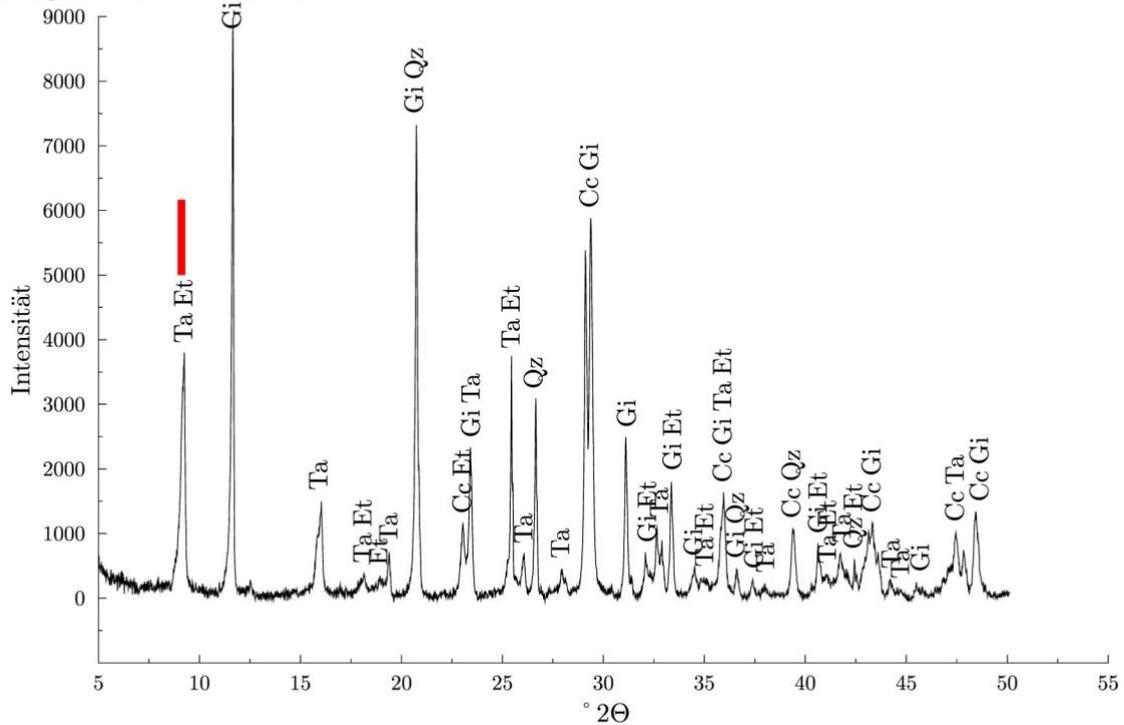


Bild 5-4: Röntgendiffraktogramm des Materials A (bei 8 °C). Der rote Balken kennzeichnet die Lage der (100) Peaks von Ettringit und Thaumasisit.

### 5.1.2 Material B

Von dem Material wurde die Proctordichte nach [DIN 18127] bestimmt. Das Ergebnis ist in Bild 5-5 dargestellt.

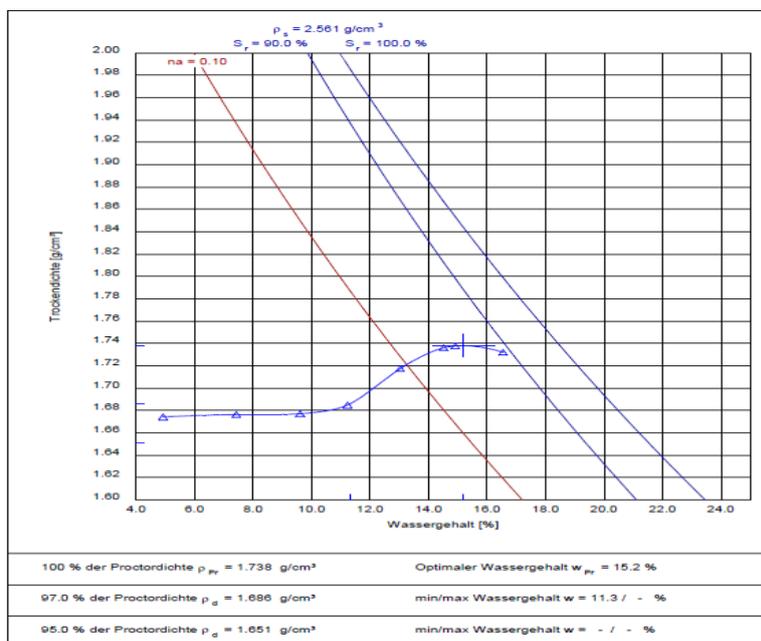


Bild 5-5: Proctorkurve des verwendeten Betons nach [DIN 18147]

Die Ergebnisse der Hohlräumbestimmung im Prüfzylinder von Material B sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Zugesetzter Gipsgehalt / M.-%	Hohlräumgehalt / Vol.-%
0,0	35,8
0,75	34,4
0,75	30,4
1	27,3
1	28,7
2	31,5
2	31,8
5	24,8

Tabelle 5-1: Hohlräumgehalt der Mischungen des Materials B

Bei allen Proben (0; 0,75; 1,0; 2,0 und 5,0 M.-% zugesetztem Gipsestrich) wurde während des Einlagerungszeitraums von 150 Tagen keine Volumenzunahme festgestellt. Die röntgenographische Analyse der Proben nach 150 Tagen ergab, dass nur eine geringfügig höhere Ettringit- und/oder Thaumasitneubildung gegenüber dem Ausgangsmaterial vorhanden war.

### 5.1.3 Material C

Die Ergebnisse der Hohlräumbestimmung im Prüfzylinder von Material C sind in Tabelle 5-2 aufgeführt.

Zugesetzter Gipsgehalt / M.-%	Bezeichnung	Hohlräumgehalt / Vol.-%
0,0	Nullmischung	39,7
0,9	S 1A	39,8
0,9	S 1B	37,3
1,8	S 2A	35
1,8	S 2B	35,8
3,6	S 3A	35,4
3,6	S 3B	37,8
9,0	S 4	35,2

Tabelle 5-2: Hohlräumgehalt der Mischungen des Materials C

Bei Raumtemperatur (siehe Bild 5-6) ist bereits ab einem extern zugesetzten Gipsgehalt von 1,8 M.-% eine deutliche Volumenzunahme nach ca. 40 Tagen Einlagerungsdauer festzustellen. Die Proben mit einem Gipsgehalt von 0,9 M.-% verhalten sich wie die Nullprobe, d.h., es ist keine Volumenzunahme festzustellen.

Auch bei dieser Versuchsreihe lässt sich kein genereller Trend ablesen, dass hohe Mengen an zugegebenem Gips eine stärkere Volumenzunahme bewirken als niedrige Mengen.

Die Vermutung, dass Volumenzunahme mit dem Hohlraumgehalt korreliert, konnte nicht bestätigt werden (siehe Bild 5-7). Selbst bei ungefähr gleichem Hohlraumgehalt (Proben mit 1,8 M.-% Gipsanteil) von etwa 35 Vol.-% ist bis zu einem Einlagerungsalter von 80 Tagen eine deutlich größere Volumenzunahme der Probe S2B festzustellen als bei der Probe S2A. Die stärkste Volumenzunahme zeigt die Probe S3B (3,6 M.-% Gipsanteil, 37,8 % Hohlraumanteil). Die Probe S4 (9 M.-% Gipsanteil, 35,2 M.-% Hohlraumanteil) liegt deutlich darunter.

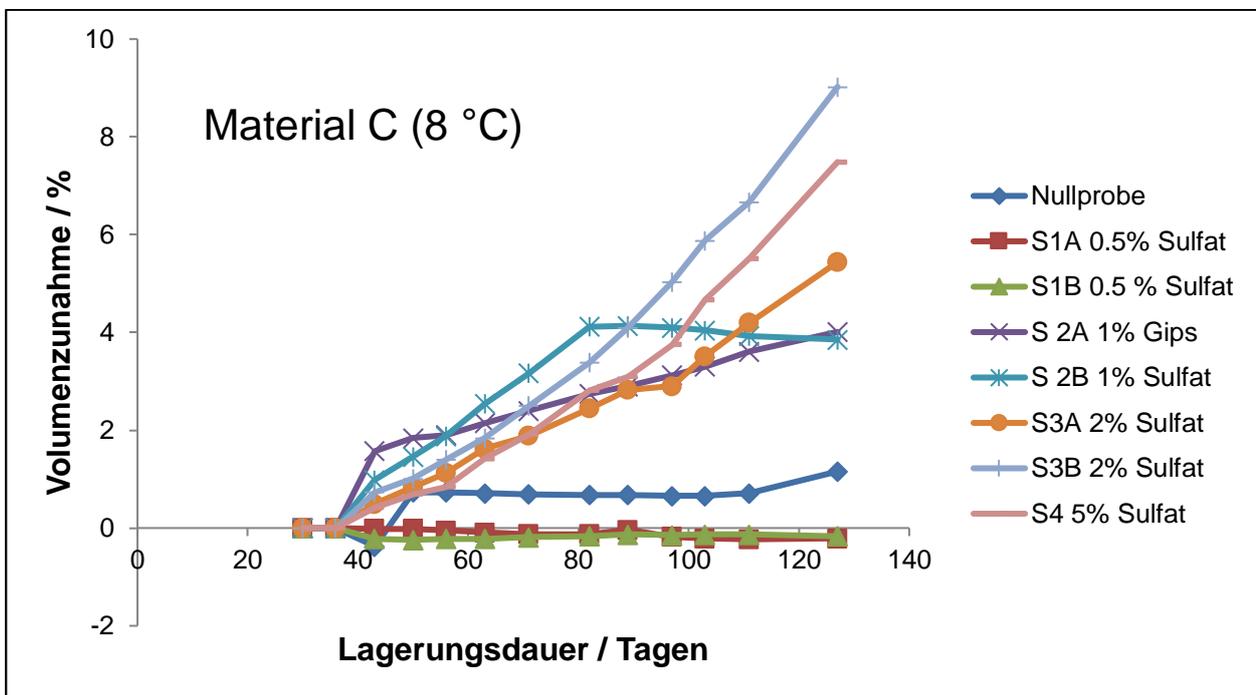


Bild 5-6: Volumenzunahme des Materials C (bei 8 °C)

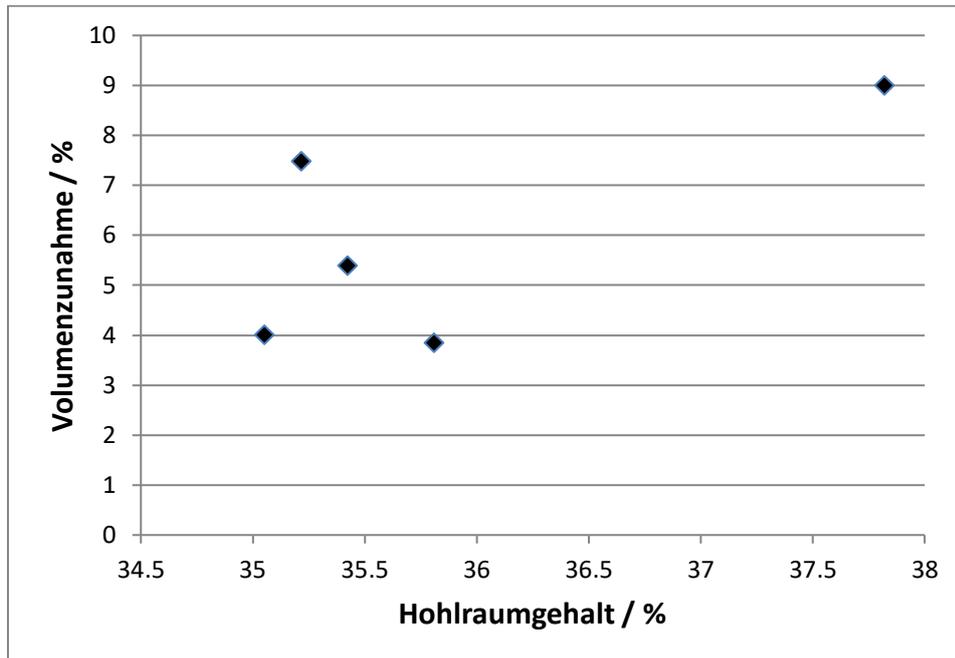


Bild 5-7: Hohlraumgehalt und Volumenzunahme nach 120 Tagen Lagerungsdauer.

Eine Ettringit-/Thaumasitneubildung wurde röntgenographisch für Proben mit extern zugesetztem Gips ab einem Gehalt von 1,8; 3,6 und 9 M.-% (siehe Anhang zu Kapitel 5.1) nachgewiesen.

## 5.2 Beschleunigte Versuche

### 5.2.1 Material A

Die beschleunigten Versuche zeigen bereits nach wenigen Tagen eine beginnende Ettringit- bzw. Thaumasitbildung. Der Anhang zu Kapitel 5.2.1 enthält eine halbquantitative Auswertung aller Versuche.

Bild 5-8 zeigt das Röntgendiffraktogramm des angereicherten Zementsteins aus Material A, dem kein Gips zugesetzt (Nullprobe) wurde (Probenpräparation siehe Kapitel 4.2.6). Im Röntgendiffraktogramm ist nur ein schwacher (100) Peak von Ettringit bei  $9,1^\circ$  in  $2\Theta$  zu erkennen. Die Peakhöhe ist typisch für einen hydratisierten Beton, da hier der Ettringitgehalt gering ist.

Bearbeitungsnummer: 1200/569/15  
 Auftraggeber: BAST  
 Projekt: Einlagerungsversuche  
 Probe: Beton Ausgangsstoff  
 Messung: BAST36 vom 2016-02-24

Cc: Calcit  
 Qz: Quarz  
 Po: Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )  
 Et: Ettringit

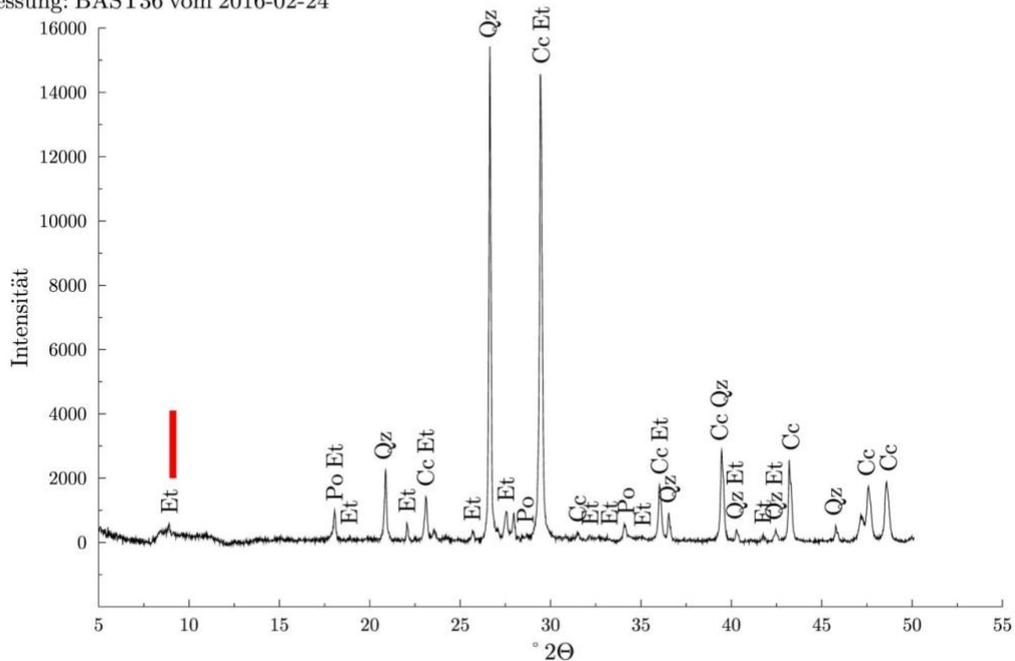


Bild 5-8: Röntgendiffraktogramm des Zementsteins (Material A, ohne extern zugeführtem Gips). Der rote Balken kennzeichnet die Lage der (100) Peaks von Ettringit und Thaumasit.

Zum Vergleich ist in Bild 5-9 das Röntgendiffraktogramm einer Probe nach 35 Tagen Reaktionszeit gezeigt, indem neben den Peaks des eingesetzten Calciumsulfat-Dihydrats (Gips) ein deutlicher (100) Peak von Ettringit und/oder Thaumasit gefunden wurde, was auf eine Ettringit- oder Thaumasitneubildung hinweist.

Bearbeitungsnummer: 1200/569/15  
 Auftraggeber: BAST  
 Projekt: Einlagerungsversuch  
 Probe: 0-0,5 mm 10% Gips 19-11-2015  
 Messung: Bast10 vom 2015-12-08

Qz: Quarz  
 Po: Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )  
 Gi: Gips  
 Et/Ta: Ettringit/Thaumasit  
 Fe: Feldspat

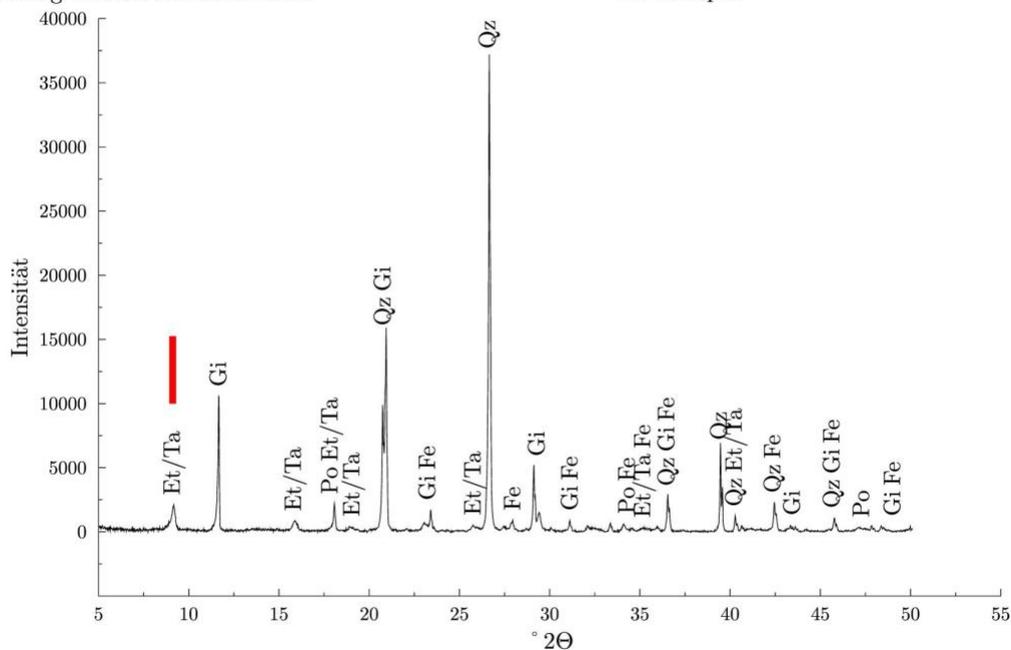


Bild 5-9: Röntgendiffraktogramm einer Probe nach 35 Tagen Lagerung bei 8 °C (Material A). Der rote Balken kennzeichnet die Lage der (100) Peaks von Ettringit und Thaumasit.

Nach 21 Tagen Einlagerung zeigt keine der Proben eine Ettringit- oder Thaumasitneubildung. Dagegen sind nach 3 Monaten Neubildungen von Ettringit- und/oder Thaumasit bei Zugabe von 1,0; 3,0 und 10,0 M.-% Gips zu erkennen. Nach einer dagegen kürzeren Zeit von 35 Tagen wurde nur bei einer Gipszugabe von 3,0 und 10,0 M.-% eine Ettringit- und/oder Thaumasitneubildung beobachtet. Ein Zusammenhang von Körnung und Ettringit- und/oder Thaumasitneubildung konnte nicht festgestellt werden. Die Ergebnisse der beschleunigten Versuche stimmen mit dem neuen Prüfverfahren überein, wobei nach Zugabe von 1-2 M.-% Gips bereits mit einer Ettringit- und/oder Thaumasitneubildung und damit einer Volumenzunahme zu rechnen ist.

Einige Beugungsdiagramme weisen einen hohen Untergrund im  $2\theta$ -Bereich von  $5^\circ$  bis  $15^\circ$  auf. Dies weist auf die Bildung röntgenamorpher Phasen hin. Sie können mittels Röntgendiffraktometrie nicht näher quantifiziert werden.

## 5.2.2 Material B

Nachdem das Material B im Prüfzylinder keine Volumenzunahme zeigte, wurden mit diesem Material beschleunigte Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Röntgendiagramme dieser Versuche (Anhang zu Kapitel 5.2.2) bestätigen die Tests im Prüfzylinder. Auch hier wurde bei den meisten Proben und Körnungen kaum eine Zunahme des Ettringit- oder Thaumasitgehaltes festgestellt. Nach 20 Wochen bildet sich Ettringit/Thaumasit bei einem Zusatz von 1,3 und 10 M.-% Gips.

### 5.2.3 Material C

Die Ergebnisse der beschleunigten Versuche sind im Anhang zu Kapitel 5.2.3 dargestellt. Sie bestätigen die Ergebnisse des neuen Prüfverfahrens für das Material C.

Für die feine Gesteinskörnung 0 - 0,5 mm wurde folgendes festgestellt:

Bereits nach 6 Wochen werden bei Zusatz von 10 M.-% Gips erhebliche Mengen und bei Zusatz von 3 M.-% Gips erhöhte Mengen an Ettringit/Thaumasit neu gebildet. Bei Zusatz von 1 M.-% Gips wurde Ettringit/Thaumasit nach 14 Wochen neu gebildet. Bei Zusatz von 0,5 M.-% Gips wurde keine signifikante Erhöhung der Ettringitmenge nach 14 Wochen Einlagerungszeit festgestellt.

Für die Gesteinskörnung 2 - 5,6 mm wurde nach 14 Wochen keine Ettringit-/Thaumasitneubildung festgestellt.

## 5.3 Bestimmung der Porosität mittels Quecksilberdruckporosimetrie

Die einzelnen Porenradienverteilungen sind in Bild 5-10 bis 5-12 dargestellt.

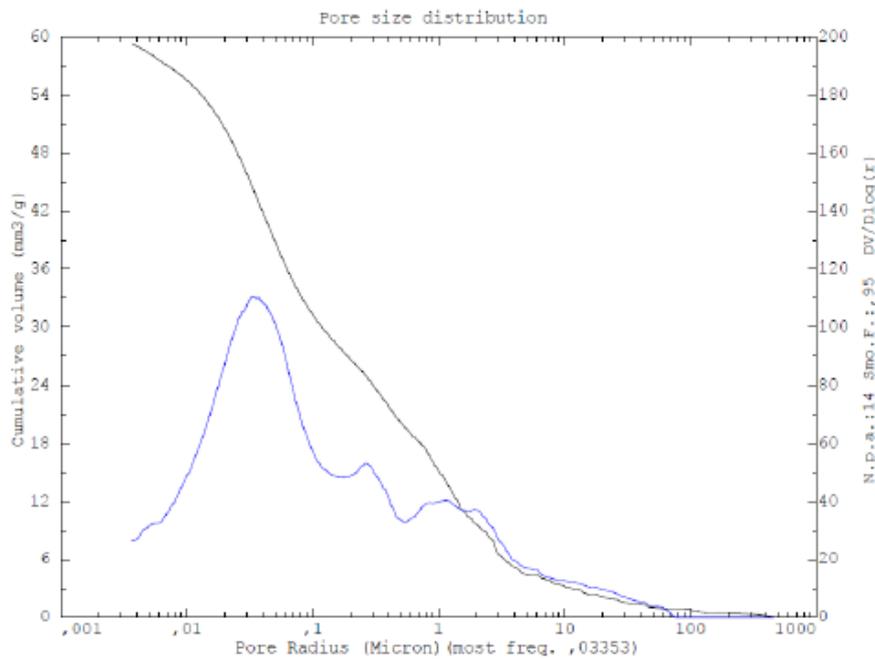


Bild 5-10: Porenradienverteilung des verwendeten Betons von Material A.

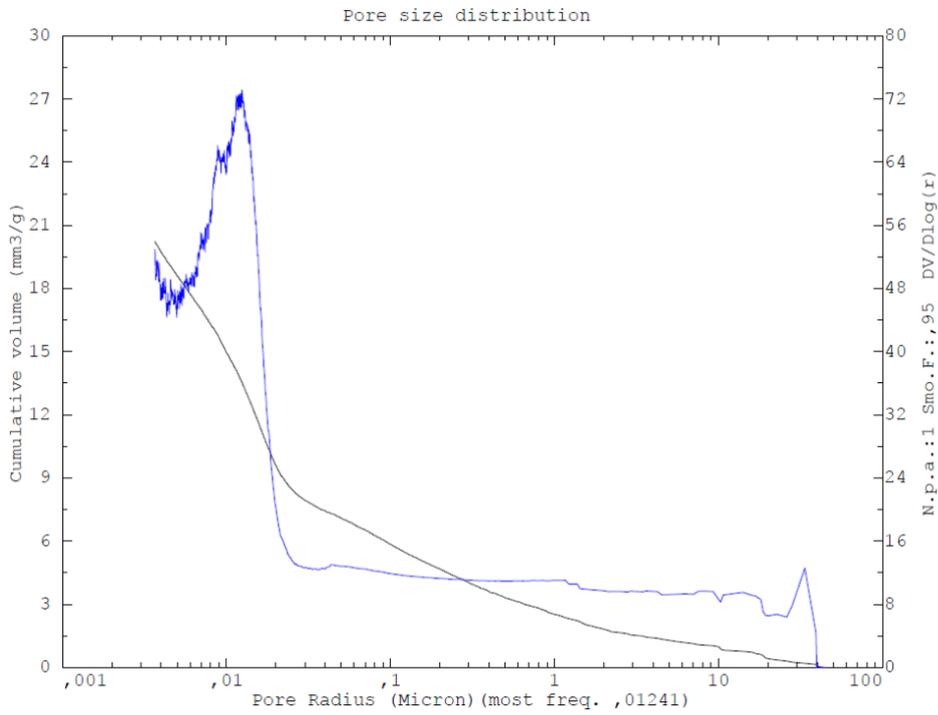


Bild 5-11: Porengrößenverteilung des verwendeten Betons von Material B

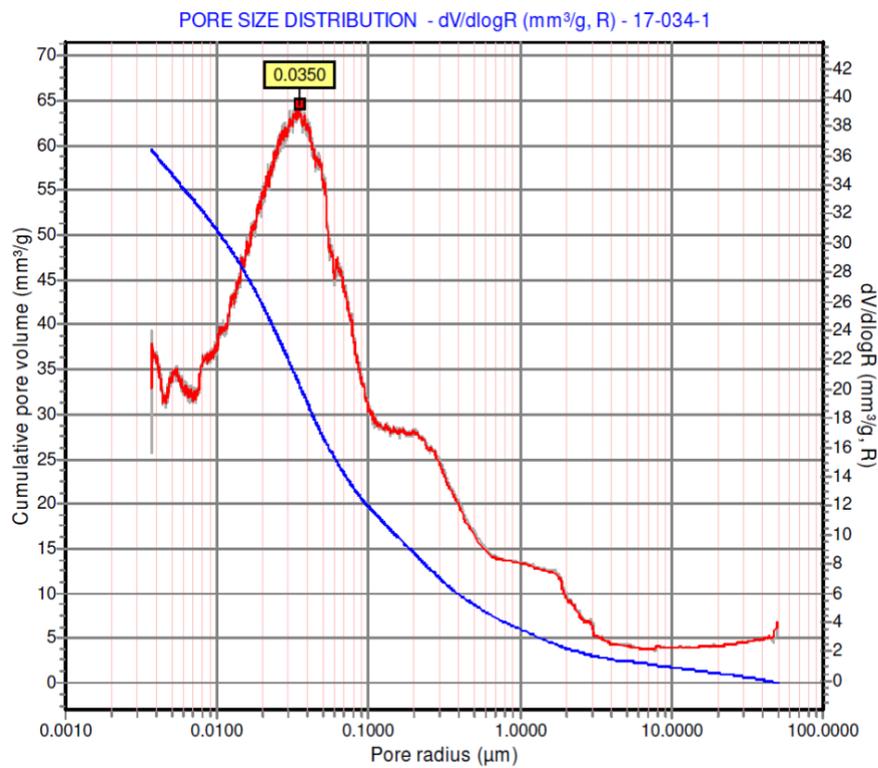


Bild 5-12: Porengrößenverteilung des verwendeten Materials von C Betons

Das maximale Intrusionsvolumen ist Tabelle 5-3 zu entnehmen:

Material	Maximales Intrusionsvolumen in mm <sup>3</sup> /g
A	61
B	20
C	60

Tabelle 5-3: Maximales Intrusionsvolumen

Die Werte für Material A und B ergaben sich aus einer Doppelbestimmung. Das maximale Intrusionsvolumen für das Material B wurde aus einer fünffachen Bestimmung gemittelt, da aufgrund des ungewöhnlich geringen Volumens Zweifel an der Messung bestanden. Jedoch ergaben alle Messwerte für das maximale Intrusionsvolumen dieselbe Größenordnung.

## 5.4 Bestimmung weiterer physikalisch/chemischer Kenndaten

Diese Daten werden für die Simulationsberechnung verwendet (siehe Kapitel 6). In manchen Fällen war eine experimentelle Bestimmung nicht möglich. Hier werden stattdessen geschätzte Werte angegeben, die typisch für das Material sind.

Die Ergebnisse zur Sorptionsfeuchte für Material A und C sind in Tabelle 5-4 dargestellt.

	Sorptionsfeuchte in Vol.%	Sorptionsfeuchte in Vol.%
Material	A	C
85 % r.L.F.	5,44	8,65
43 % r.L.F.	2,34	5,4

Tabelle: 5-4: Sorptionsfeuchte der verwendeten Betone

Beim dichten Material B hat sich nach 6 Monaten kein Gleichgewicht eingestellt und der Versuch wurde abgebrochen und ein Eingangswert entsprechend [RIGO 2005] geschätzt.

Die Messergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme enthält Tabelle 5-5

Material	Kapillare Wasseraufnahme in kg/m <sup>2</sup> /√s
A	0,018
B <sup>*1</sup>	0,015
C	0,009

Tabelle 5-5: Kapillare Wasseraufnahme der RC-Betone

\*1 Die kapillare Wasseraufnahme konnte experimentell nicht bestimmt werden, da nur Bruchstücke in ungeeigneter Probenform vorlagen. Es wird ein Schätzwert entsprechend [RIGO 2005] angenommen.

Der Verlauf der kapillaren Wasseraufnahme für den Beton von Material A ist in Bild 5-13 dargestellt.

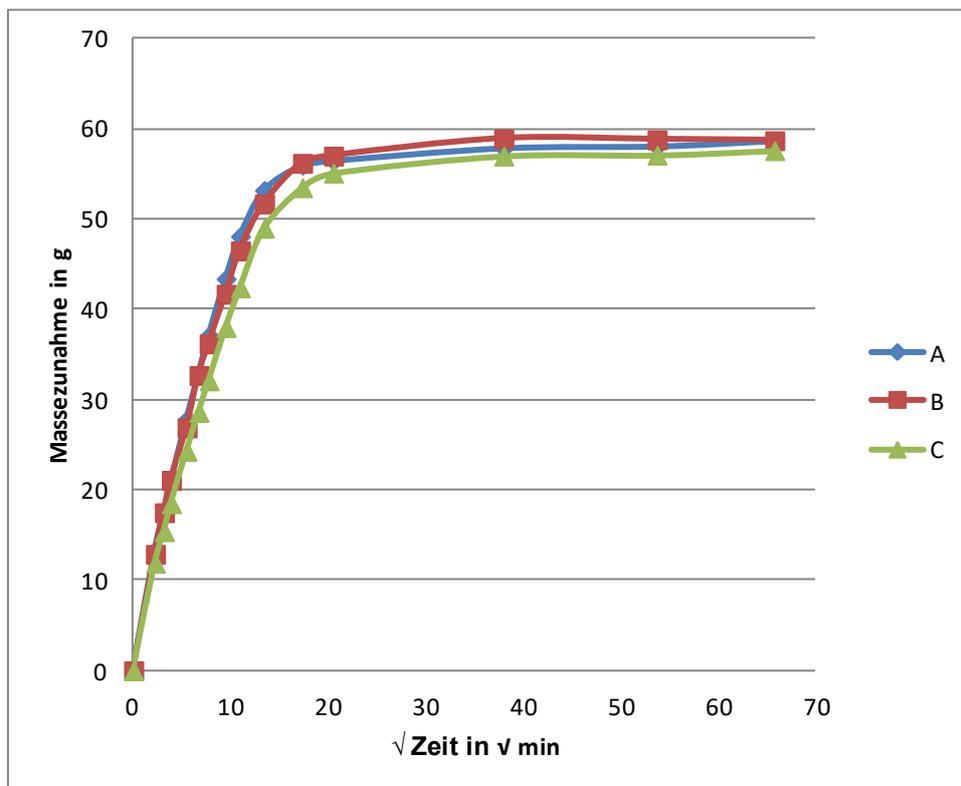


Bild 5-13: Verlauf der kapillaren Wasseraufnahme für den Beton von Material A (3-fach Bestimmung (A, B, C))

Die Ergebnisse der Wasseraufnahme unter Normaldruck bzw. der Wasseraufnahme unter Vakuum und der Trockenrohddichte zeigt Tabelle 5-6.

Material	Wasseraufnahme unter Normaldruck in Vol.%	Wasseraufnahme unter Vakuum in Vol.%	Trockenrohddichte in g/cm <sup>3</sup>
A	13,38	16,87	2,2119
B	11,3	13,2	2,3205
C	22,58	24,92	2,0427

Tabelle 5-6: Wasseraufnahmen und Trockenrohddichte der unterschiedlichen Betone

Zur Überprüfung der Angaben hinsichtlich Gesteinskörnung und Luftporen für den Beton des Materials A wurden Dünnschliffe angefertigt (siehe Bild 5-14 und Anhang zu Kapitel 5.4.1). Entsprechend dem Mischungsentwurf wurden für Gesteinskörnungen typische Mineralien wie Quarz und Feldspäte gefunden. Der Dünnschliff zeigt einen hohen Luftporenanteil im Festbeton. Dieser liegt höher als der mittels LP-Topf bestimmte (3,7 %). Für den Beton des Materials B und C wurde ein Luftporengehalt von 4 % angenommen.

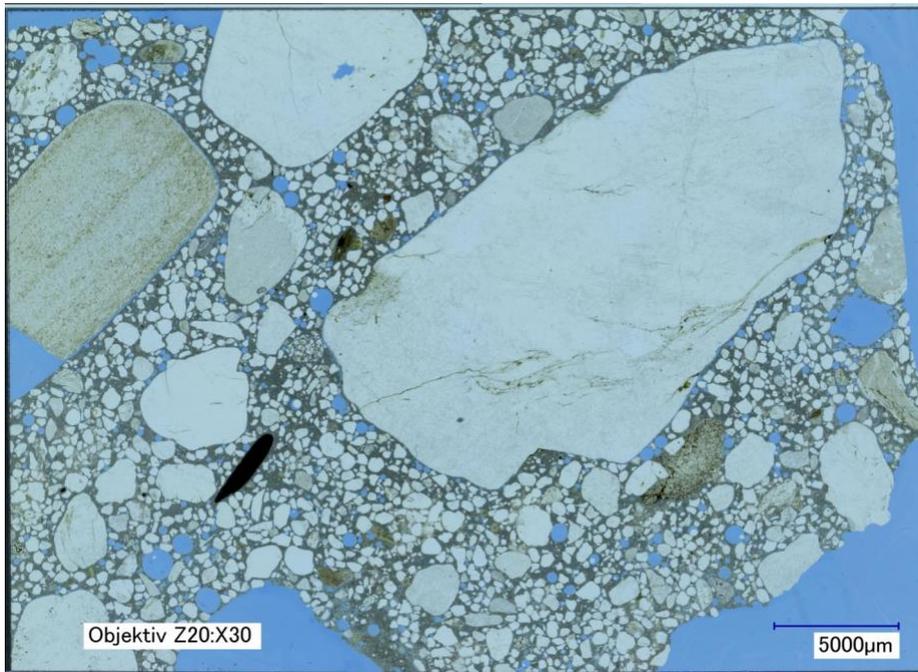


Bild 5-14: Dünnschliff zur nachträglichen Luftporenbestimmung vom Beton des Materials A

Die Diffusionskoeffizienten enthält Tabelle 5-7. Daraus wurden die Diffusionskoeffizienten weiterer Ionen siehe [RIGO 2005] berechnet.

Material	Diffusionskoeffizient von $K^+$ in $m^2/s$
A	$1,1 \cdot 10^{-11}$
B <sup>*1</sup>	$1,0 \cdot 10^{-12}$
C	$1,2 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 5-7: Diffusionskoeffizient der Kaliumionen

\*1 Der Diffusionskoeffizient konnte experimentell nicht bestimmt werden, da nur Bruchstücke in ungeeigneter Probenform vorlagen. Es wird ein Schätzwert entsprechend [RIGO 2005] angenommen.

## 5.5 Thermogravimetrische Messungen

Die Thermogravimetrischen Kurven (TG-Kurven) zeigen meist 4 Stufen (siehe Bild 5-15):

25-110 °C: Dehydratisierung von CSH-Phasen, Ettringit, Thaumasit und Gips, Verlust von Porenwasser,

110-410 °C: Dehydratisierung von CSH-Phasen, Ettringit, Thaumasit und Gips,

410-540 °C: hauptsächlich Portlandit, Dehydratisierung von CSH-Phasen und

540-1000 °C: Dehydratisierung von CSH-Phasen und Entsäuerung von Calcit.

Die entsprechenden Masseverluste enthält die Tabelle im Anhang zu Kapitel 5.5. In einigen Fällen überlagern die ersten beiden Stufen, so dass in der o.g. Tabelle 3.1 der Masseverlust für den Temperaturbereich von Ettringit (50 – 130 °C) angegeben ist.

Die TG-Kurven lassen teilweise keine eindeutige Zuordnung des Masseverlustes zur Entwässerung des Ettringits/Thaumasits zu, da die Ettringitmenge zu gering ist und sich demzufolge diese Entwässerungsstufe nicht separieren lässt. Es ist eine Stufe im Temperaturbereich von 400 °C - 475 °C zu

erkennen, bei dem der Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) zum Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) reagiert und Wasser frei wird. In diesem Temperaturbereich ergibt sich ein durchschnittlicher Masseverlust von 1 M.-%.

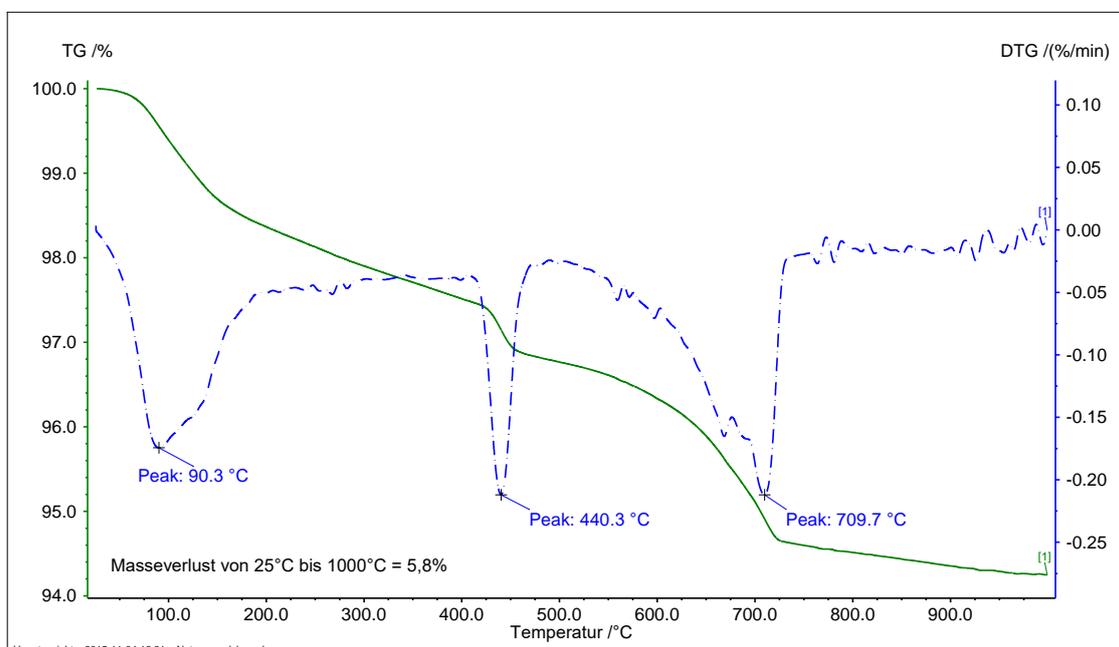


Bild 5-15: TG Analyse einer zementsteinangereicherten Probe

Die Streuung innerhalb einer Doppelbestimmung ist gering.

## 5.6 Bewertung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde ein Prüfverfahren zur direkten Bestimmung der Volumenzunahme durch Ettringit- und/oder Thaumasitbildung bei der Reaktion von RC-Baustoffen aus Betonabbruch mit extern zugesetztem Gips entwickelt. Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, dass die Methode prinzipiell dazu geeignet ist, die Volumenzunahme zu bestimmen.

Material A und C zeigen bei einem extern zugesetzten Gipsanteil zwischen 0,9 Gew.-% und 1,8 Gew.-% eine Volumenzunahme. Die Materialien enthalten Betone (Alter < 1 Jahr) mit nicht sulfatbeständigen CEM I-Zementen, die mit einem w/z-Wert von 0,5 - 0,55 hergestellt wurden. Das Material B verhält sich anders. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Material B eine extrem geringe Porosität aufweist ( $20 \text{ mm}^3/\text{g}$ ). Dies bedeutet, dass der Transport der extern zugesetzten Sulfationen über kapillares Saugen sehr gering ist. Im Gegensatz dazu liegt die Porosität der Materialien A und C bei  $60 \text{ mm}^3/\text{g}$ . Normalerweise liegt das kumulierte Porenvolumen von Betonen im Bereich von  $50 - 70 \text{ mm}^3/\text{g}$ . Bei dem Beton von Material B wurde Hüttensand verwendet und der Beton hatte ein Alter von mehreren Jahrzehnten. Die Hydratation sowohl des Zementes als auch des Hüttensandes ist also größtenteils abgeschlossen. Hüttensandhaltige Zemente und daraus hergestellte Betone haben eine deutlich geringere Porosität als Normalbetone (siehe Kapitel 3.4) und sind im Gegensatz zu diesen in der Regel hoch sulfatbeständig.

Es bestand die Vermutung, dass geringe bzw. hohe extern zugesetzte Gipsgehalte niedrige bzw. hohe Volumenzunahmen verursachen. Dies konnte im Rahmen des Projektes nicht nachgewiesen werden. Weiterhin wurde kein Zusammenhang zwischen der Feinheit des zugesetzten Gipses (Korngröße größer oder kleiner  $4 \text{ mm}$ ) und der Volumenzunahme gefunden. Das Gleiche gilt für den Hohlraumgehalt (hohe Hohlraumgehalte = niedrige Volumenzunahmen, niedrige Hohlraumgehalte = hohe Volumenzunahmen).

Zur Klärung wäre es notwendig, mit extern zugesetztem Gips (niedriger, mittlerer und hoher Anteil) statistisch abgesicherte Versuchsreihen durchzuführen. Statistisch abgesichert heißt: Mindestens 10 Versuche mit gleicher Gesteinskörnung und gleichem Gipsgehalt. Dies war im Rahmen des Forschungsprojektes aufgrund der langen Versuchsdauer nicht möglich. Weiterhin sollte die Masse der im Prüfzylinder eingesetzten Gesteinskörnung größer sein (ca.  $10 \text{ kg}$ ). Bei den Versuchen nach [DIN EN 1744-

1] werden nur insgesamt ca. 3 kg eingewogen. Dadurch ist die Repräsentativität für die gröbere Gesteinskörnungen (> 11,2 mm) nicht ausreichend.

Unsere Erfahrungen mit dem jetzigen Versuchsaufbau des neuen Prüfverfahrens haben gezeigt, dass künftig folgende Modifizierungen notwendig sind: Die Wegaufnehmer sind über eine Stange mit dem Prüfzylinder verbunden. Diese Stange muss fest am Gehäuse verschweißt sein. Die Verwendung einer Gewindestange birgt die Gefahr, dass die Gewinde rosten und es zu gravierenden Messfehlern kommt. Weiterhin sollten automatische (z.B. induktive) Wegaufnehmer verwendet werden, da mit solchen Messsystemen eine kontinuierliche Aufzeichnung der Volumenzunahme gewährleistet ist. Dadurch wird die Interpretation der Ergebnisse deutlich erleichtert, da eine Vielzahl von Messpunkten zur Verfügung steht.

Der Vergleich der beschleunigten Versuche bestätigt die Ergebnisse des neuen Prüfverfahrens. Sie zeigen, dass deutlich höhere Mengen an Ettringit und/oder Thaumasit bei den Materialien A und C gegenüber dem Material B nachgewiesen wurden. Bild 5-16 und 5-17 zeigen diesen Sachverhalt für die Gesteinskörnung 0 - 0,5 mm bzw. 2,5 - 5,6 mm. Der (100) Ettringit und Thaumasit Peak ist jeweils für die Materialien A und C nach 12 bzw. 10 Wochen Einlagerungsdauer größer als bei den beschleunigten Versuchen mit dem Material C nach 14 Wochen. Bei letzterem ist keine Änderung der Intensität des Ettringit- und/oder Thaumasitpeaks zu erkennen. Weiterhin deuten die beschleunigten Versuche darauf hin, dass eine schnelle Ettringit-/Thaumasitbildung vorzugsweise in der feinen Gesteinskörnung (0 - 0,5 mm) stattfindet.

Bearbeitungsnummer: 1201/162/16  
Material: A,B,C  
Körnung: 0-0,5 mm  
Gipsgehalt: 1 und 10 M.%

Cc: Calcit  
Qz: Quarz  
Gi: Gips  
Et/Ta: Ettringit/Thaumasit

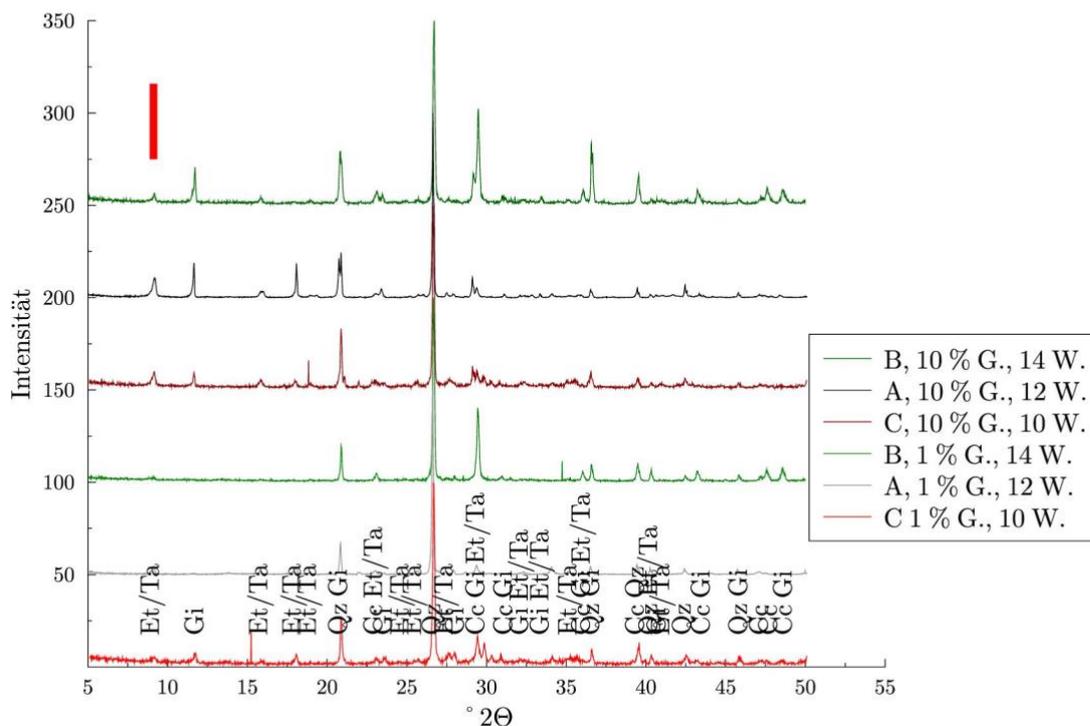


Bild 5-16: Röntgendiffraktogramme der Materialien A, B und C für die Kornfraktion 0 - 0,5 mm und einem externen Gipsgehalt von 3 bzw. 1 M.-%. Der rote Balken kennzeichnet die Lage der (100) Peaks von Ettringit und Thaumasit.

Bearbeitungsnummer: 1201/162/16  
 Material: Vergleich Material A,B,C  
 Körnung: 2,5-5,6 mm  
 Gipsgehalt: 1 und 3 M.%

Cc: Calcit  
 Qz: Quarz  
 Gi: Gips  
 Et/Ta: Ettringit/Thaumasit

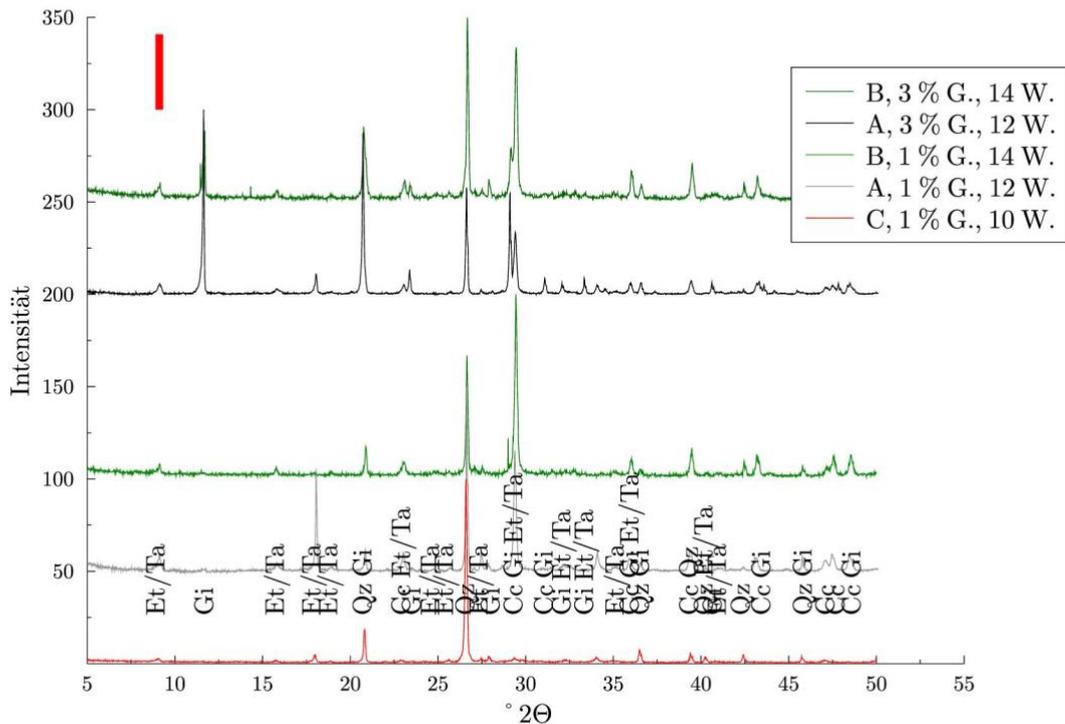


Bild 5-17: Röntgendiffraktogramme der Materialien A, B und C für die Kornfraktion 2,5 - 5,6 mm und einem externen Gipsgehalt von 10 bzw. 1 Gew.-%. Der rote Balken kennzeichnet die Lage der (100) Peaks von Ettringit und Thaumasit.

Bei höherem Zusatz von Gips war eine Differenzierung zwischen Thaumasit und Ettringit anhand des Röntgendiffraktogramms eindeutig möglich. Bemerkenswert ist, dass eine Thaumasitbildung bei Temperaturen deutlich oberhalb von 15 °C nachgewiesen wurde. Dieser Befund deckt sich mit neuerer Literatur. In älterer Literatur wurde von einer Thaumasitbildung nur unterhalb von 15 °C ausgegangen (siehe Kapitel 3.3.4).

## 6 Simulationsberechnungen mittels Transreac

Dieser Teil umfasst Erläuterungen zum Programmpaket Transreac, Portierung des Programmsystems auf eine neue Plattform, die Zusammenstellung von Eingangsdaten für die Validierung des Simulationsmodells sowie die rechnerische Bestimmung des Grenzwertes für extern zugesetzten Gips im RC-Beton ungebundener Tragschichten zur Verhinderung von Treibdehnungen.

Die Simulation des Sulfatangriffes auf Beton erfolgt mit dem Programm Transreac. Transreac wurde im Fachgebiet Baustoffe der TU Braunschweig entwickelt und kombiniert die Berechnung von chemischen Reaktionen und Transportprozessen. Dabei werden auch Veränderungen der Transportparameter, z.B. im

Falle des inneren Angriffes durch Sulfate (wie z.B. Gips) ein erhöhter Transport durch Treibdehnungen, berücksichtigt. Auf dieser Grundlage werden korrosive Effekte wie z.B. beim Sulfatangriff Treibdehnungen und Verringerung der Festigkeit berechnet. Dazu sind eine Reihe von Eingangsdaten nötig.

Bislang wurde Transreac nicht auf RC-Materialien angewendet. Es wurden feste Baukörper, z.B. Betonkörper, Sandsteinkörper oder auch Verbundkörper aus Beton und Gips, betrachtet. RC-Materialien liegen in ungebundenen Tragschichten jedoch als verdichtete Gesteinskörnung ohne Bindemittel vor. Daraus ergeben sich z.B. andere Haupt-Transportprozesse. Aufgrund dessen muss Transreac modifiziert und validiert werden. Zur Validierung des modifizierten Modells werden die Ergebnisse mit dem Prüfzylinder und die beschleunigten Versuche (siehe Kapitel 4) herangezogen. Verglichen werden für die Validierung die Treibdehnungen und das Auftreten von Ettringit/Thaumasit.

Nach zufriedenstellender Übereinstimmung erfolgt dann eine rechnerische Ermittlung des Grenzwertes für den extern zugegebenen Gipsgehalt zur Verhinderung von Treibdehnungen in RC-Materialien ungebundener Tragschichten. Zur Ermittlung des Grenzwertes wird ein RC-Material mit sehr ungünstigen Eigenschaften hinsichtlich der Ettringit-/Thaumasitbildung herangezogen und Treibdehnungen für schrittweise erhöhte zugesetzte Gipsmengen berechnet. Der Gipsgehalt, bei dem Treibdehnungen auftreten, stellt dann den Grenzwert dar. Dieses wird als Worst-Case-Szenario bezeichnet.

## **6.1 Verwendetes Simulationsmodell Transreac**

Zur Simulation des Korrosionsverhaltens wurde das Simulationsmodell Transreac verwendet. Dieses berücksichtigt eine Kombination aus zeit- und ortsabhängigen Berechnungen des thermodynamisch und kinetisch stabilen Phasenbestandes mit einer Feuchte-, Wärme- und Stofftransportberechnung [SCHMIDT-DÖHL 1996]. Den Algorithmus von Transreac verdeutlicht Bild 6-1.

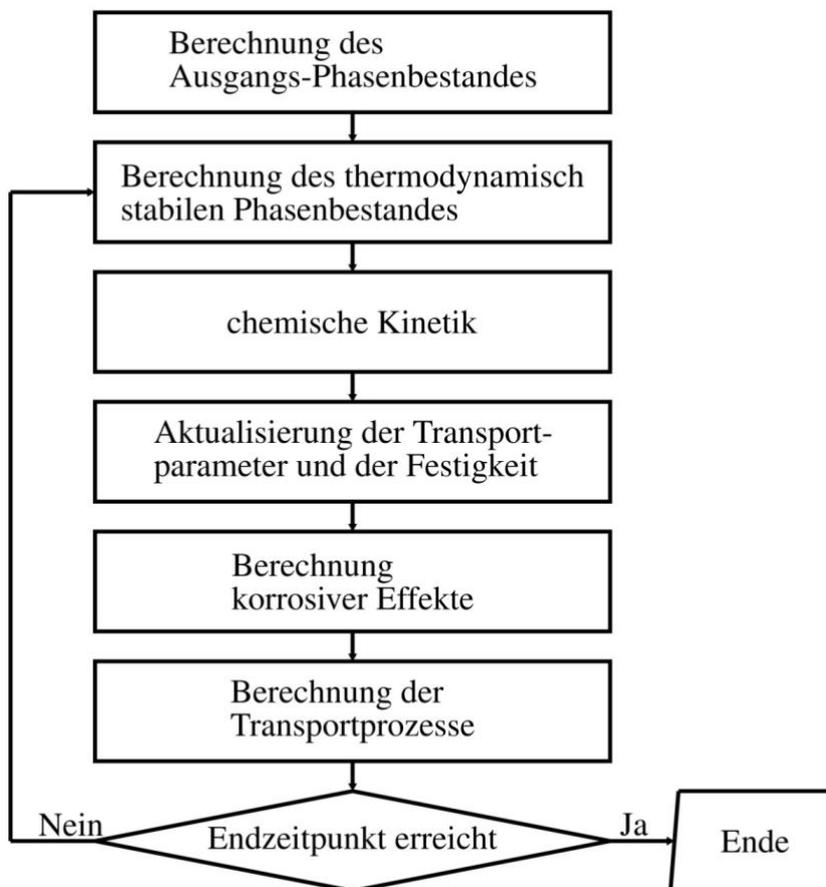


Bild 6-1: Angewendetes Simulationsverfahren: Transreac

Am Anfang jeder Simulation wird der thermodynamisch stabile Ausgangsphasenbestand berechnet. Anschließend erfolgt eine Simulation des Schädigungsprozesses, der infolge von Einwirkungen auf dieses Ausgangsmaterial stattfindet. Einwirkungen wie Temperatur, Feuchte sowie das Eindringen flüssiger Lösungen oder gasförmiger Stoffe können berücksichtigt werden.

Die Simulation des Schädigungsprozesses wird zeit- und ortsabhängig durchgeführt. Dazu wird in jedem Zeitschritt nach veränderter chemischer Zusammensetzung oder Veränderung der Temperatur der thermodynamisch stabile Phasenbestand simuliert. Zudem ist es möglich, die chemische Kinetik heterogener Reaktionen erster Ordnung mit in die Berechnung einzubeziehen. Anschließend erfolgen eine Neuberechnung der Transportparameter und der Materialfestigkeit sowie die Modellierung korrosiver Effekte. Die Grundlage dieser Berechnungen bilden die Volumenveränderungen der festen Phasen. Danach werden Grenzkriterien für das Versagen der Probe überprüft. Nach Durchlaufen dieser Berechnungen für jedes Ortselement erfolgt die Simulation von Transportprozessen. Diese Kombination aus Berechnung chemischer Reaktionen mit Transportprozessen wird für jeden Zeitschritt wiederholt, wobei eine automatische Zeitschrittsteuerung für eine Optimierung der Rechenzeit sorgt. Die Simulation ist beendet, wenn der Endzeitpunkt erreicht ist.

Im Bereich der Transportsimulation benutzt Transreac mit einigen Vereinfachungen die auch der Feuchte- und Wärmetransportsoftware WUFI zugrundeliegenden Modelle von Künzel [KÜNZEL 1994], so dass die Berechnung von Wasserdampfdiffusion, kapillarem Saugen sowie der Wärmeleitung und des Feuchte- und Wärmeübergangs möglich ist. Zusätzlich kann der sogenannte "Huckepacktransport" gelöster Teilchen während eines kapillaren Saugprozesses sowie die Diffusion gelöster Teilchen simuliert werden. Bei der Modellierung von Diffusionsprozessen mehrerer gelöster Ionen tritt der Effekt der Ladungstrennung auf, da verschiedene Ionen unterschiedlich schnell diffundieren. Bei der Modellierung des chemischen Angriffs

durch komplex zusammengesetzte Mischlösungen ist die Berücksichtigung dieses Effektes unvermeidlich. Es entsteht ein Diffusionspotential, das die antreibende Größe eines zusätzlich auftretenden Transportprozesses darstellt. Auch dieser Effekt wird in Transreac berücksichtigt. Daneben ist es auch möglich, die Permeation von Flüssigkeit (Darcy-Gesetz) und den damit verbundenen "Huckepacktransport" gelöster Teilchen zu berechnen.

Im Bereich der Simulation der chemischen Reaktionen benutzt Transreac einen Optimierungsalgorithmus, mit dem die Gibbs-Energie in jedem Ortselement zu jedem Zeitschritt minimiert wird. Das Pitzer Modell [PITZER 1991] wird zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten gelöster Teilchen herangezogen. Es ist grundlegend wichtig, die chemischen Reaktion, wie z.B. die Lösungsgleichgewichte relevanter Phasen wie Gips, Ettringit, Thaumasit, Portlandit u.s.w. genügend genau zu berechnen, da der erste Schritt einer schädigenden Ettringit- oder Thaumasitreaktion über die Lösungsphase verläuft. Die Berechnung der Löslichkeit relevanter Phasen wurde in einem früheren Projekt optimiert. Es wurde ein thermodynamisch intern konsistenter Datensatz erstellt. Dabei wurden eine Reihe von Lösungsgleichgewichten (siehe Anhang zu Kapitel 6.1) relevanter Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Lösungsmitteln aus der Literatur berücksichtigt, wie z.B. Lösungsgleichgewichte von Gips, Ettringit und Portlandit in Wasser mit unterschiedlichen pH-Werten und ionischen Zusätzen. Alle diese Gleichgewichte konnten auf Grundlage der Thermodynamik zufriedenstellend rechnerisch nachvollzogen werden. Damit ist in diesem Projekt sichergestellt, dass die Berechnung der chemischen Reaktionen (z.B. Auflösung von Gips und Bildung von Ettringit) zuverlässig ist.

Aufgrund des beschriebenen Aufbaus ist das Verfahren sehr flexibel. Die Simulation eines Säureangriffs auf ein Betonbauteil unterscheidet sich z.B. von der Simulation eines Sulfatangriffs nur in der veränderten Zusammensetzung der angreifenden Lösung. Alle anderen Eingangsparameter bleiben unverändert. Angewandt wurde Transreac bislang zur Simulation folgender chemischer Medien: Ammonium, Chlorid, Sulfat, Säure, Magnesium, kalklösende Kohlensäure und zur Berechnung der Carbonatisierung. Das Spektrum der Materialien umfasste dabei folgende Baustoffe: Injektionsmörtel, Mörtel, Beton, Stahlbeton und Sandstein.

Momentan gibt es keine Modelle, um die Wirkung von über den Baukörper zufällig verteilten baubedingten Rissen zu beurteilen. Transreac berücksichtigt nur Risse, die infolge eines lösenden Angriffes und der evtl. anliegenden Kräfte entstehen. Die Simulationen werden demnach an ungerissenen Baukörpern durchgeführt.

## 6.2 Portierung des Programmsystems Transreac

Zur Verwirklichung dieses Projektes wurde eine Workstation neuester Generation mit spezieller Hard- und Software verwendet. Berechnungen mit Transreac nehmen oft Zeitspannen von mehreren Wochen oder Monaten in Anspruch. Für das Forschungsvorhaben mit Gesteinskörnungen aus RC-Baustoffen dürfte die Rechenzeit erheblich höher liegen. Aus diesem Grund musste Transreac für spezielle Hardware, die das Rechenverfahren beschleunigen, optimiert werden. Dies erfolgte mit den Softwarepaketen PGI Software und Microsoft Visual Studio. Um Berechnungen durchzuführen und zu beschleunigen, wurde das Programmpaket Transreac mittels der PGI Software neu kompiliert. Durch diese Programmierarbeiten ist paralleles Rechnen auf speziellen Grafikkarten und Rechnerkernen (NVIDIA Tesla K 40 Grafikkarte auf 1024 Rechenkernen) möglich. Dadurch wird die Rechenzeit erheblich verkürzt.

## 6.3 Eingangsdaten

Transreac arbeitet auf der Grundlage der Berechnung von chemischen Reaktionen und Transportprozessen. Dazu benötigt Transreac eine Reihe von Eingangsparametern, u.a. Transportkennwerte und die mineralogisch/chemische Zusammensetzung. Aus Ergebnissen von früheren Sensitivitätsanalysen zu den Eingangsparametern [RIGO 2005] sind die wichtigsten bekannt, die deshalb möglichst experimentell bestimmt werden sollten, um realitätsnahe Berechnungsergebnisse zu erhalten.

Dies sind:

- Sorptionsisotherme

- Bestimmung Diffusionskoeffizient
- Porenradienverteilung mittels der Quecksilberdruckporosimetrie
- Trockenrohdichte
- maximale freie Wasseraufnahme
- kapillare Wasseraufnahme
- offene Porosität
- Luftporengehalt

Die experimentellen Bestimmungen dieser Parameter enthalten die Kapitel 5.3, 5.4 und 5.5.

Die restlichen nötigen Parameter, wie die chemisch/mineralogische Zusammensetzung, Hydratationsgrade u.Ä., werden unter Hinzuziehen von Zusatzinformationen wie folgt abgeschätzt.

### 6.3.1 Klimatische Randbedingungen

Entsprechend der Versuche mit dem neuen Verfahren im Prüfzylinder bzw. der beschleunigten Versuche (siehe Kapitel 4) werden Temperaturen von 8 °C und Raumtemperatur bzw. 10 °C und eine rel. Feuchte von 100 % r.L.F. angenommen.

Für die Simulation von RC-Material in ungebundenen Tragschichten wurde ein Worst-Case-Szenario für den inneren Sulfatangriff verwendet. D.h. es wurde ein Feuchtegehalt von 100 % r.L.F. angenommen und entsprechend der Temperaturmessung der Versuchsstrecke Seelow [KELLERMANN-KINNER 2017] alternierende Temperaturen im Winter von 0 °C, 30 °C im Sommer und 15 °C im Herbst und Frühling angesetzt, um die Berechnung eines maximalen Transportes von Sulfaten sicherzustellen.

### 6.3.2 Festigkeiten

Entsprechend der Rezepturen wird eine Festigkeit von 37 N/mm<sup>2</sup> (für Material A, B und C) angenommen. Die Grenzzugbruchdehnung wird mit 0,01 % geschätzt.

### 6.3.3 Chemisch/mineralogische Ausgangszusammensetzung sowie Parameter für die Berechnung der chemischen Reaktionen

Im Bereich der chemischen Reaktionen werden nur RC-Betone berücksichtigt. Die restlichen RC-Materialien wie z.B. Ziegel, Kalksandstein werden als chemisch inert angesehen, d.h. sie tragen nicht zur Ettringitbildung bzw. Thaumazitbildung bei. Transreac behandelt die restlichen RC-Materialien wie eine inerte Gesteinskörnung in einem Beton.

Die chemische Zusammensetzung des Zementes für den Beton des Materials A wurde analysiert (siehe Kapitel 4.1.1). Aus der chemischen Zusammensetzung des Zementes wurde die Klinkerphasenzusammensetzung unter Berücksichtigung von geschätzten Hydratationsgraden [RIGO 2005] aus der Bogue-Berechnung berechnet (siehe Tabelle 6-1)

Klinkerphase	Gehalt in mol/m <sup>3</sup> Beton	Hydratationsgrad
C <sub>3</sub> S	886	0,95
C <sub>2</sub> S	160	0,8
C <sub>3</sub> A	125	1
C <sub>4</sub> AF	37	0,95
Anhydrit	112	
Wasser	9160	
Na <sub>2</sub> O	16	
K <sub>2</sub> O	22	

Tabelle 6-1: Geschätzter Hydratationsgrad und berechnete Klinkerphasenzusammensetzung des Betons des Materials A

Als Gesteinskörnung im Beton kam Kies zum Einsatz. Dieser wird als inert angesehen. Nicht-hydratisiertes Material wurde bei der chemischen Berechnung mit Transreac nicht berücksichtigt. Der thermodynamische

Datensatz entspricht dem in [RIGO 2005] auf Grundlage der Datenbank Babushkin et. al [BABUSCHKIN 1985]. Das Größtkorn betrug 16 mm.

Für das Material B wurde zunächst versucht, aus der chemischen Zusammensetzung des Betons auf die Zusammensetzung des Zementes zu schließen. Ergebnisse hierzu waren nicht schlüssig. Daher wurde eine durchschnittliche chemische Zusammensetzung eines CEM III/B Zementes (70 % Hüttensandgehalt) und  $w/z = 0,5$  angenommen und die in [RIGO 2005] genannte Ausgangszusammensetzung verwendet.

Entsprechend [RIGO 2005] wurde der thermodynamische Datensatz von hüttensandhaltigen Betonen verwendet.

Als leichtlösliche Spezies werden KOH, NaOH,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend [SCHMIDT-DÖHL 1996] behandelt. Reaktionskinetische Daten wurden aus [RIGO 2005] übernommen.

## **6.4 Validierung von Transreac**

Bei der Validierung wurde stufenweise vorgegangen. Zunächst wurden die beschleunigten Versuche zur Überprüfung der Eingangsdaten (siehe Kapitel 4.2.2) herangezogen. Im zweiten Schritt erfolgt die Validierung des für den RC-Beton modifizierten Modells anhand der Versuche im Prüfzylinder (siehe Kapitel 4.2.1).

### **6.4.1 Validierung der beschleunigten Versuche**

Die Simulation erfolgte mit den in Kapitel 6.3 dargestellten Eingangsdaten. Die dann erhaltenen berechneten Daten wurden mit den experimentellen Ergebnissen der beschleunigten Versuche verglichen. Insbesondere wurde die neugebildete Ettringit- und/oder Thaumasitmenge betrachtet. Bild 6-2 zeigt einen Vergleich der experimentell bestimmten und berechneten Ettringit/Thaumasitmenge für das Material A bei Zusatz von 10 M.-% Gips. Die experimentellen Daten stellen die qualitative Auswertung aus Kapitel 5.2.1 dar. Sie zeigen kein differenziertes Bild hinsichtlich der Körnung. Gezeigt ist ein Durchschnittswert über alle Körnungen. Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Messungen zeigt, dass der zeitliche Verlauf der Ettringit-/Thaumasitbildung rechnerisch nachvollzogen werden konnte. Der Zeitpunkt des starken Anstiegs der Ettringit-/Thaumasitbildung unterscheidet sich nur um wenige Tage.

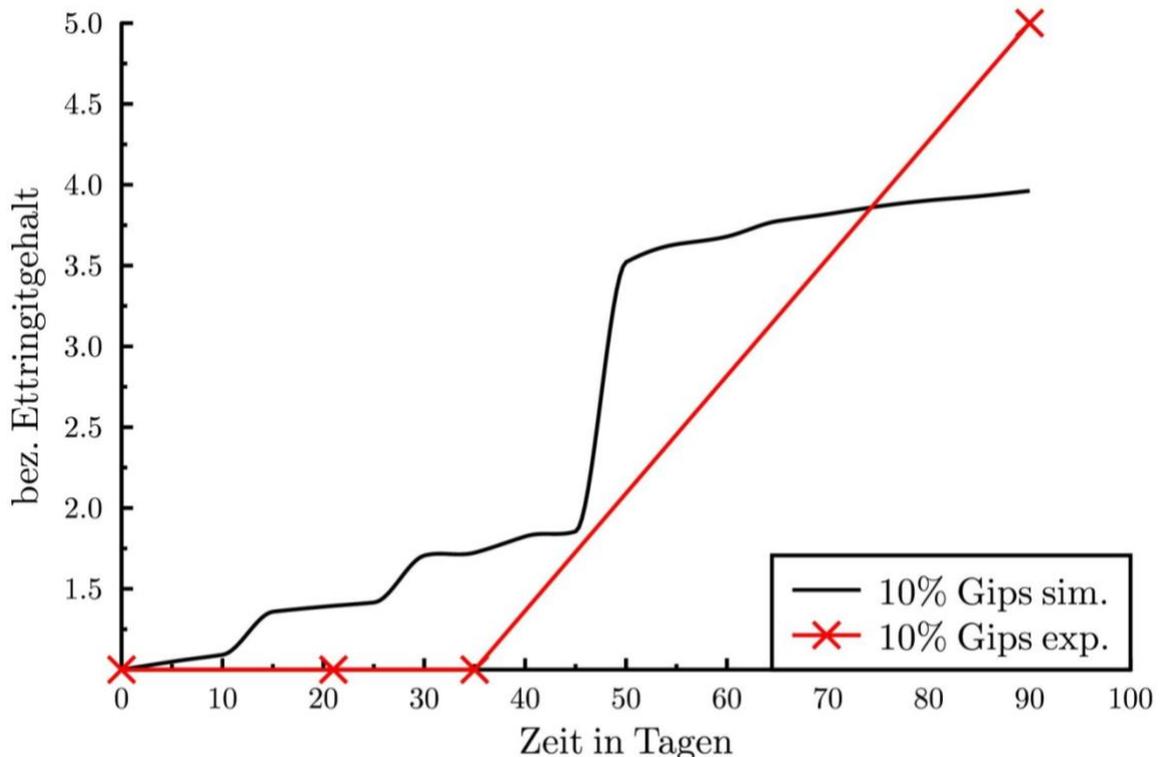


Bild 6-2: Vergleich Simulation und Experiment für die beschleunigten Versuche für das Material A mit 10 M.-% Gips-Zusatz.

Ähnlich gute Ergebnisse zeigen auch die Simulationen für niedrigere Gipsgehalte sowie für die Simulation der Materialien B und C. Entsprechend der experimentellen Ergebnisse des Materials B wurde keine signifikante Erhöhung der Ettringit-/Thaumasitbildung nach 140 Tagen berechnet.

#### 6.4.2 Validierung des neuen Prüfverfahrens

Im Gegensatz zu den beschleunigten Versuchen wurde bei dem neuen Prüfverfahren im Prüfzylinder eine AB-Sieblinie des RC-Materials eingestellt und nicht nur eine Gesteinskörnungsklasse bzw. ein fester Körper betrachtet. Den experimentellen Daten der beschleunigten Versuche konnte jedoch kein eindeutiger Trend zur Abhängigkeit der Ettringit-/Thaumasitbildung zur Gesteinskörnungsgröße entnommen werden. Daraufhin wurde darauf verzichtet ein Modell zur Abhängigkeit der Gesteinskörnungsgröße zu entwickeln und in Transreac zu implementieren und es wurde eine mittlere Gesteinskörnungsgröße angenommen. Zudem konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Korngröße des zugegebenen Gipses mit der Volumenzunahme im Prüfzylinder experimentell festgestellt werden. Die Simulationen erfolgten deshalb mit feinem Gipspulver, also einer sehr großen frei zugänglichen Oberfläche des Gipses.

Zusätzlich wurde die Auflast, die bei den Versuchen im Prüfzylinder (siehe Kapitel 4.2.1) verwendet wurde, berücksichtigt.

Die Simulation des neuen Prüfverfahrens ergibt signifikante Dehnungszunahmen, wenn im Falle des Materials A und C mit externen Gipsgehalten oberhalb 1 M.-% gerechnet wurde. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Für das Material B wurden analog zu den experimentellen Ergebnissen keine Dehnungen berechnet.

Bild 6-3 zeigt beispielhaft einen Vergleich von Simulation und Experiment für Material A und 2 M.-% Gipszugabe.

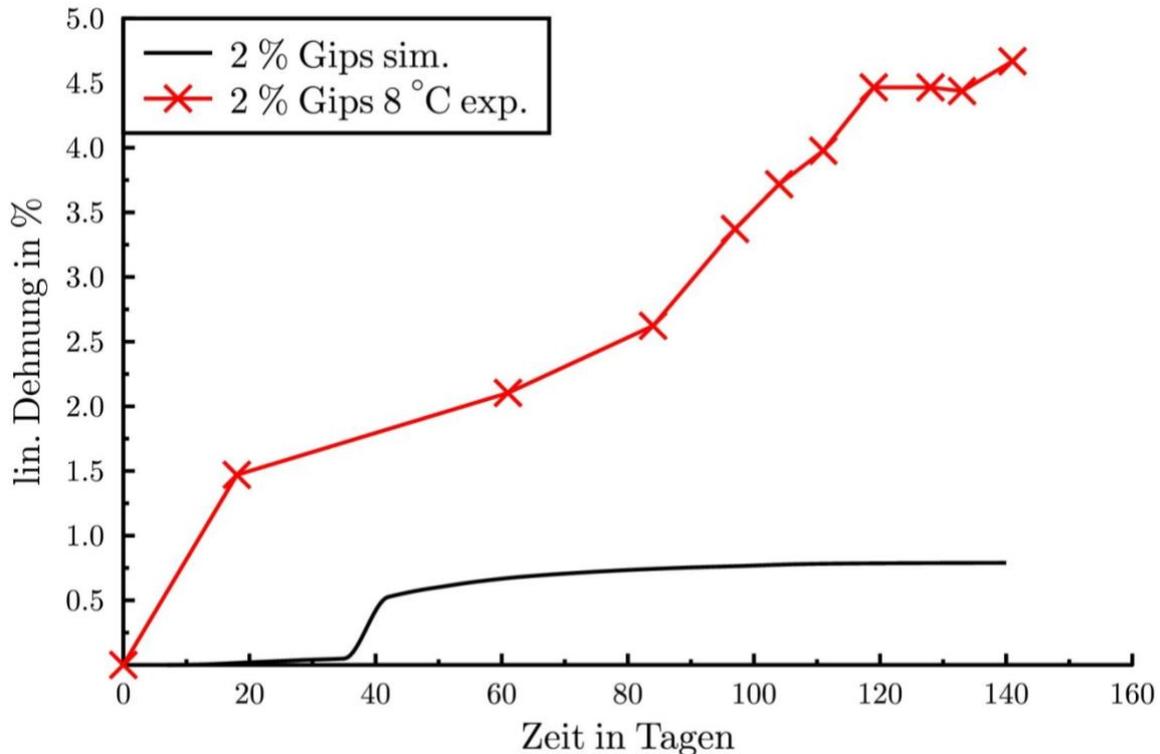


Bild 6-3: Vergleich Simulation und Experiment der Versuche im Prüfcylinder mit 2% Gips und Material A.

Die absolute Höhe der Dehnungen konnte rechnerisch nicht nachvollzogen werden. Zudem wurde das Erreichen einer Enddehnung bereits nach 40 Tagen berechnet. Die Experimente zeigen dagegen keine Enddehnung nach 140 Tagen und insgesamt höhere Werte der Dehnung.

## 6.5 Rechnerische Ermittlung des Grenzwertes für Gips im RC-Beton

Zur rechnerischen Ermittlung des Grenzwertes wurde ein Worst-Case-Szenario herangezogen.

Es wurde ein RC-Beton betrachtet, der mit einem w/z-Wert von 0,5 ungünstige Transportkoeffizienten wie bei Material A und C besitzt und eine ungünstige chemische Zusammensetzung (hoher  $C_3A$ -Gehalt) enthält. Die klimatischen Bedingungen (siehe Kapitel 6.3.1) wurden so gewählt, dass der Porenraum der ungebundenen Tragschicht stets mit Wasser gesättigt ist und demnach die maximal mögliche Sulfatkonzentration am RC-Beton anliegt.

Als reaktiv wurde nur der RC-Beton betrachtet. Die Reaktivität der restlichen Komponenten wie Ziegel, Kies usw. wurde vernachlässigt.

Berechnet wurden die Dehnungen infolge der Ettringit-/Thaumasitbildung. Bei Eintreten einer Dehnung in einem Zeitraum von 10 Jahren wurde davon ausgegangen, dass es zu Treibschäden kommt.

Der so erhaltende Grenzwert liegt dann auf der sicheren Seite.

In Bild 6-4 ist der berechnete Verlauf der Dehnung für einen RC-Beton mit einem externen Gipsgehalt von 1 M.-% dargestellt.

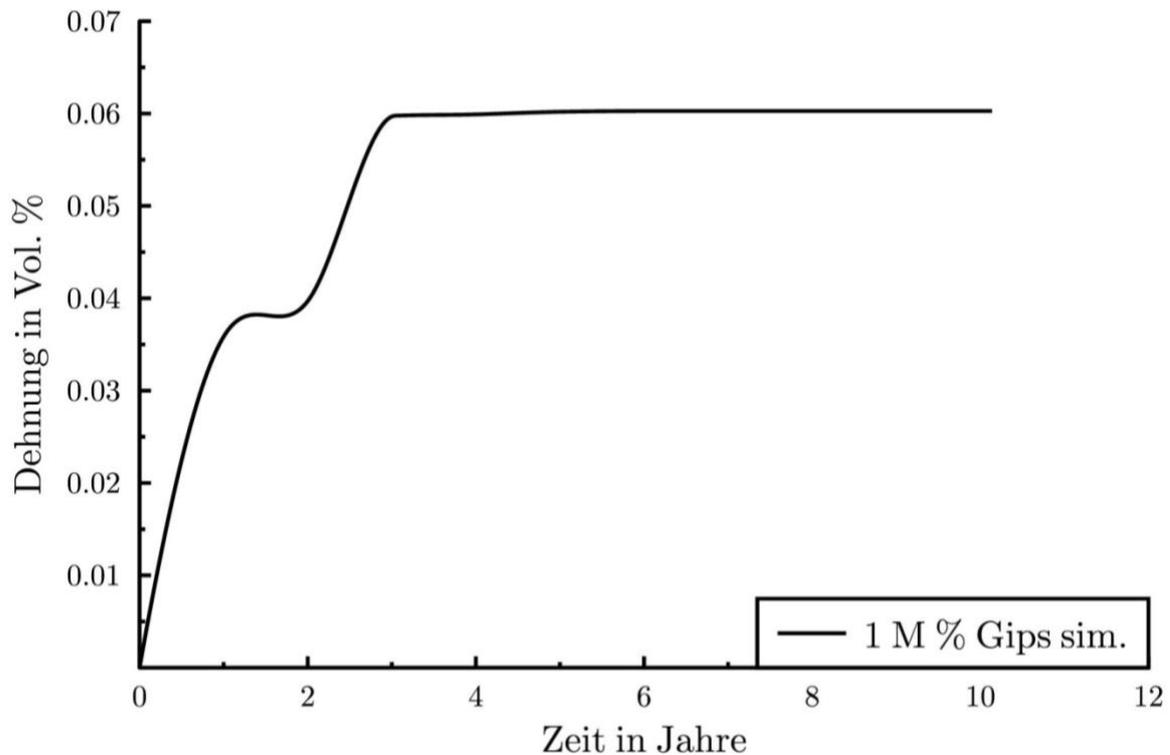


Bild 6-4: Simulation des Worst-Case-Szenarios für einen RC-Beton mit 1 M.-% zugesetzten Gips.

Diese Dehnungen sind gering, jedoch haben die Ergebnisse aus Kap. 6.4.2 gezeigt, dass die berechneten Dehnungen unterhalb der experimentell bestimmten Dehnungen liegen.

Bei Zusatz geringerer Mengen als 1 M.-% an Gips wurde keine Dehnung berechnet.

## 6.6 Bewertung und Diskussion der Simulationsergebnisse

Die Simulation des Sulfatangriffes auf Beton erfolgte mit dem Programm Transreac. Transreac kombiniert die Berechnung von chemischen Reaktionen und Transportprozessen. Bislang wurde Transreac nicht auf RC-Materialien angewendet. Aufgrund dessen musste Transreac modifiziert und validiert werden. Zur Validierung des modifizierten Modells werden die Versuche im Prüfcylinder und die beschleunigten Versuche (siehe Kapitel 4 und 5) herangezogen.

Hinsichtlich des inneren Sulfat-Angriffes musste das Simulationsmodell im Bereich der Kinetik verändert werden. Zur Validierung dieser Modifizierung wurden die beschleunigten Versuche genutzt. Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Ergebnissen aus den beschleunigten Versuchen der Materialien A, B und C zeigten hinreichend gute Ergebnisse, so dass die Modifizierung hinsichtlich des inneren Sulfat-Angriffes validiert werden konnte.

Bei der Betrachtung von RC-Baustoffen aus Beton in ungebundenen Tragschichten muss das Simulationsmodell hinsichtlich des erhöhten Hohlraumgehaltes im Vergleich zu einem normalen Beton verändert werden. Zur Validierung dieser Modifizierung wurden die Versuche im Prüfcylinder herangezogen. Die Simulation spiegelt die Versuche hinsichtlich des Eintretens von Dehnungen wieder. Die absoluten Höhen der Dehnungen und das Erreichen der Enddehnung wurden rechnerisch nicht nachvollzogen. Trotzdem kann mit dem modifizierten Modell ein Grenzwert für den extern zugesetzten Gipsgehalt bestimmt werden, wenn das erste Auftreten von Dehnungen als Kriterium für eine Treibdehnung in der ToB genutzt wird. Das Simulationsmodell müsste für die exakte Berechnung der Versuche im Prüfcylinder verbessert werden. Insbesondere scheint es sich bei der Ettringit-/Thaumasitbildung um lokale Ereignisse zu handeln, die nicht ohne Weiteres in Transreac zu implementieren sind und eines gesonderten

Forschungsprojektes bedürfen. Bei Transreac werden die Stoffeigenschaften und korrosive Effekte homogen über das Volumenelement verschmiert. Lokale Ereignisse, z.B. die Bildung von Ettringit an einer Stelle bei der zufällig zwei Zementsteinpartikel aufeinanderstoßen und so lokal hohe Drucke erzeugt werden, können nicht abgebildet werden.

Wichtig ist, dass das Eintreten von Dehnungen in Abhängigkeit des Gipsgehaltes für die beschleunigten und der Versuche im Prüfzylinder für die Materialien A, B und C korrekt berechnet wurde. Dies erlaubt eine rechnerische Ermittlung des Grenzwertes für den extern zugesetzten Gipsgehalt im RC-Beton in ungebundenen Tragschichten durch Berechnung von Worst-Case-Szenarios. D.h. ein RC-Material mit sehr ungünstigen Eigenschaften hinsichtlich der Ettringit-/Thaumasitbildung wurde herangezogen um Treibdehnungen unter ungünstigen äußeren Bedingungen für schrittweise erhöhte zugesetzte Gipsmengen zu berechnen. Der kleinste Gipsgehalt bei dem Treibdehnungen nach zehn Jahren auftreten stellt dann einen Grenzwert dar, der auf der sicheren Seite liegt. Dieser Gipsgehalt liegt bei kleiner 1 M.-% extern zugesetztem Gips (0,55 M.-% Sulfat) und steht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen.

## **7 Qualitative und quantitative Analyse des Sulfatgehaltes**

### **7.1 Infrarotspektroskopie**

#### **7.1.1 Quantitative Analyse**

Die Entwicklung einer FT-IR-Methode läuft nach folgendem Schema ab. Zunächst werden die Proben mit dem Spektrometer vermessen und durch eine Referenzmethode der Analytgehalt bestimmt. Daran schließt sich die Kalibration der Methode an. Durch die Auswahl geeigneter Frequenzbereiche und Datenvorbehandlungen soll durch einen PLS-Algorithmus eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den Referenzdaten und den Spektraldaten erhalten werden. Der Konzentrationsbereich der Kalibrierung sollte grundsätzlich größer sein als der Bereich der später zu analysierenden Proben und sollte darüber hinaus durch die Kalibrationsproben homogen abgedeckt sein. Die Referenzmethode, die zur Bestimmung der Konzentrationsdaten dient, muss sorgfältig ausgewählt werden, da die Methode mit den Referenzwerten gleichzeitig die Fehler der Referenzanalytik übernimmt.

Vor dem Vermessen der Kalibrationsproben muss festgelegt werden, welche Probenvorbereitung stattfinden soll und unter welchen Messbedingungen gemessen werden soll, denn eine Kalibrationskurve gilt nur für Analysen, die unter identischen Bedingungen durchgeführt wurde.

Sind diese Bedingungen festgelegt, kann durch Auswahl bestimmter Frequenzfenster und Datenvorbehandlung ein Modell erstellt werden. Es ist nicht sinnvoll, das gesamte Spektrum zur Auswertung zu nutzen, sondern nur den Frequenzbereich der für die quantitative Analyse interessant ist. Durch geeignete Datenvorbehandlungen können außerdem einige Effekte, wie z.B. Basislinienverschiebungen der Spektren minimiert werden. Die Validierung der Methode kann durch Kreuz- oder Test-Set-Validierung erfolgen.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden zur Erstellung der Kalibrationskurve Beton, Estrichgips, Kalksandstein, Ziegel und Gesteinskörnung verwendet. Die Einzelkomponenten wurden mit einer Scheibenschwingmühle pulverisiert und anschließend wurde Gips dazugemischt. Die eingesetzten Mischungen sind dem Anhang zu Kapitel 4.3.2 und die Ergebnisse der quantitativen Sulfatanalyse nach [DIN EN 1744-1] (Säureaufschluss, nasschemisch) Anhang zu Kapitel 7.1.1 zu entnehmen. Die Proben D und Wi stammen aus den Analysen von Bohrmehlen aus Bestandsbauwerken. Die Bandbreite der Kalibrationsproben ist in Bild 7-1 graphisch dargestellt.

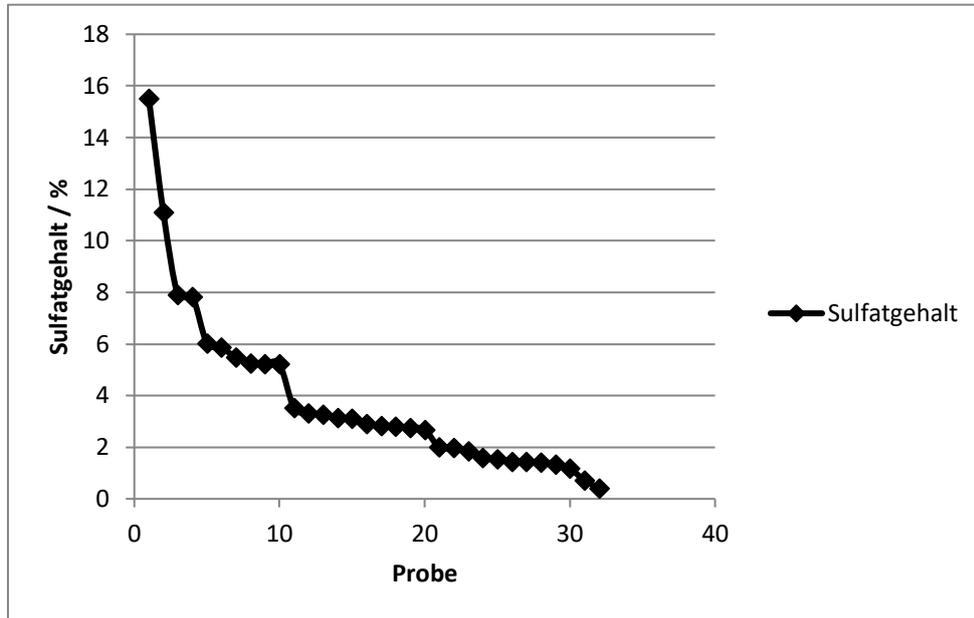


Bild 7-1: Bandbreite der Sulfatgehalte der Kalibrationsproben für die IR-Messungen

Die Kalibrationsproben wurden mittels ATR-Technik eingemessen. Bild 7-2 zeigt exemplarisch die IR-Spektren der Ausgangsstoffe.

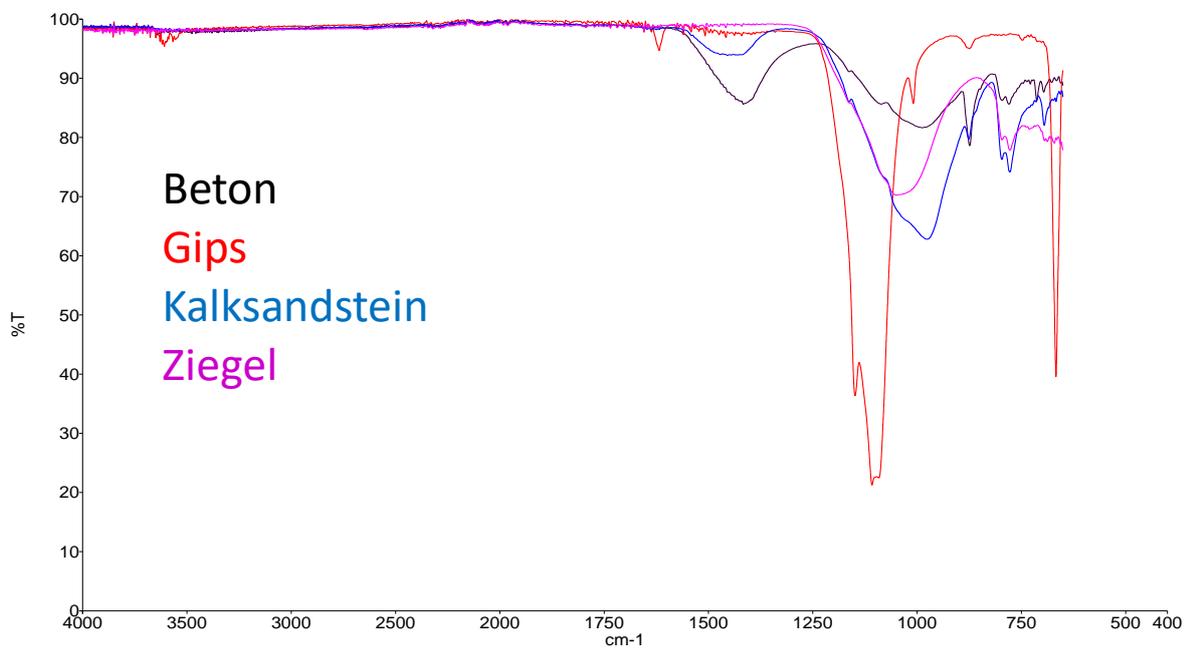


Bild 7-2: IR-Spektren der Ausgangsstoffe

Für die quantitative Auswertung sind folgende Bereiche von Interesse:  $1550 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  (Deformationsschwingungsbanden der Kristallwassermoleküle) und  $1100 - 1250 \text{ cm}^{-1}$  (Stretschwingungsbanden der Sulfatmoleküle). Aus den Spektren geht hervor, dass der letztere Bereich ungeeignet für eine Kalibration ist, da hier die Banden der silikatischen Phasen überlagern. Zur Erstellung

der Kalibrationskurven wurde deshalb der Bereich der Deformationsschwingungsbanden der Kristallwassermoleküle herangezogen (Bild 7-3).

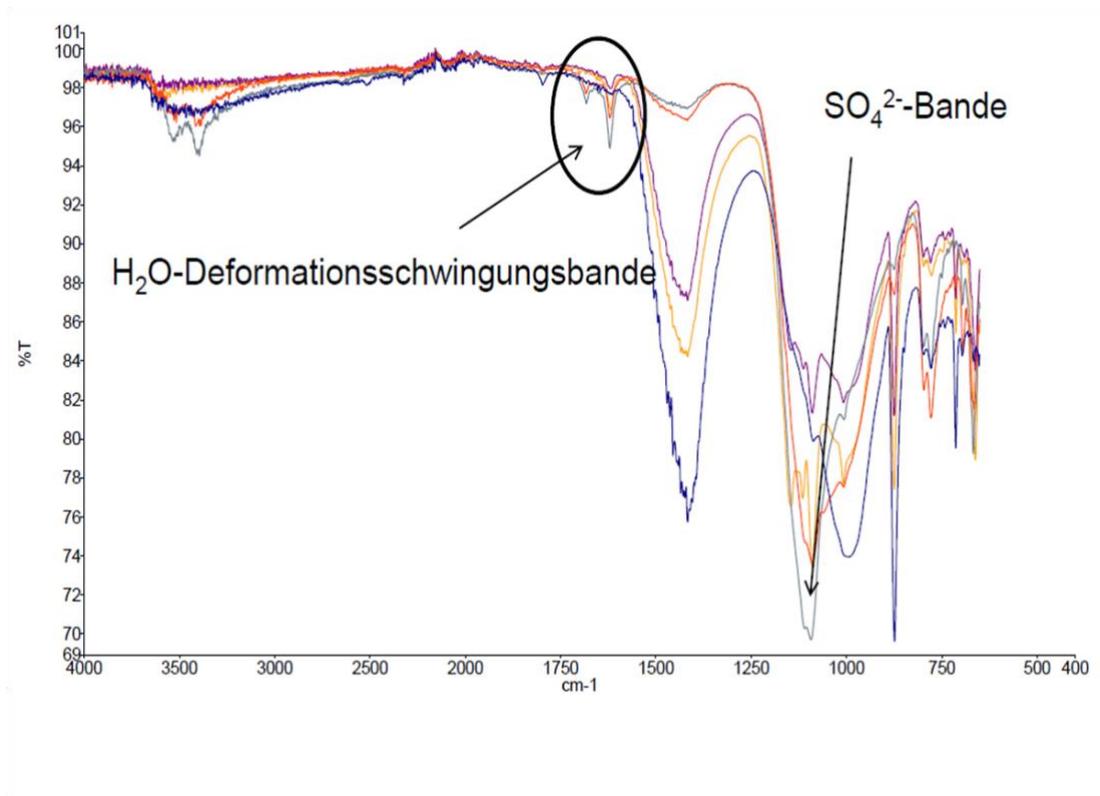


Bild 7-3: Deformationsschwingungsbereich der Kristallwassermoleküle für ausgewählte Kalibrationsproben

Bild 7-4 zeigt die Regressionsgerade der nasschemisch bestimmten und der mittels partiell least square (PLS) IR-spektroskopisch bestimmten Sulfatgehalte. Die Regressionsgerade zeigt eine unbefriedigende Übereinstimmung. Die Untersuchungen ergaben, dass die Nachweisgrenze im analysierten Frequenzbereich bei etwa 1,5 M.-% Sulfat liegt. Entnommene Bauwerksproben mit Sulfatgehalten unterhalb dieser Nachweisgrenze (nasschemisch bestimmt) konnten mittels ATR nicht quantifiziert werden. Aus den Untersuchungen zur Nachweisgrenze können jedoch Aussagen getroffen werden, ob der Sulfatgehalt von unbekanntem Proben bei  $> 1,5$  M.-% oder  $< 1,5$  M.-% liegt (siehe auch Bild 7-3). Für diese Quantifizierung ist jedoch eine genaue Probenvorbereitung notwendig. Die Proben müssen getrocknet, homogenisiert, gebrochen und gemahlen werden. Insbesondere anhaftende Feuchtigkeit stört bei der Aufnahme der Spektren, da die Deformationsschwingungsfrequenzen des freien Wassers mit denen der Kristallwassermoleküle überlagern.

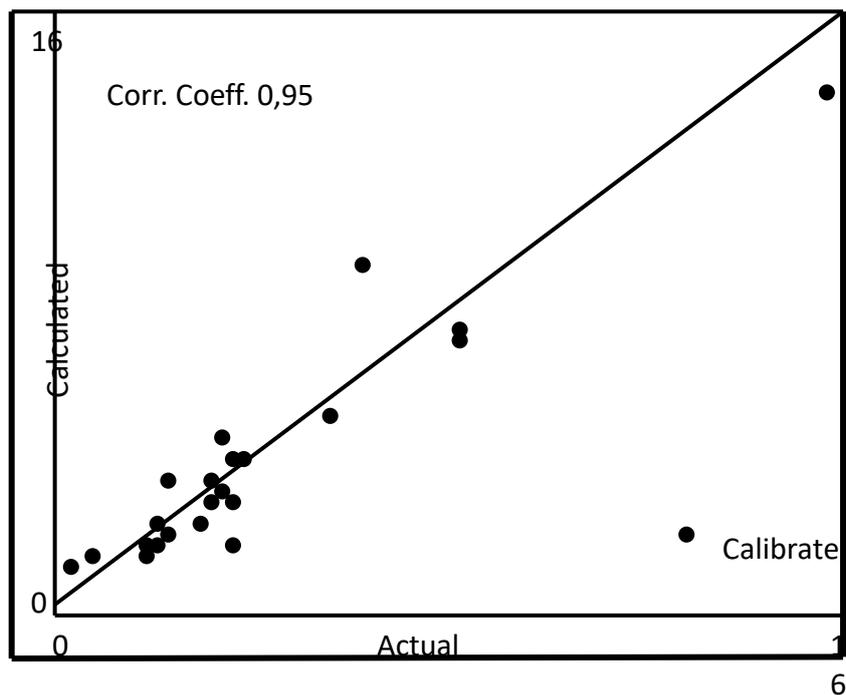


Bild 7-4: Regressionsgerade der nasschemisch und mittels PLS bestimmten Sulfatgehalte

Die Quantifizierung von Lösungen mittels Infrarotspektroskopie ist seit Jahren Stand der Technik und wird z.B. bei der Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Wässern, erfolgreich angewendet. Die dort verwendete Küvettentechnik mit ungewöhnlich hoher Schichtdicke erlaubt es, Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen bis etwa 0,1 mg / L Wasserprobe zu bestimmen.

Für die quantitative Analyse des Sulfatgehaltes von Lösungen eignet sich die ATR-Methode somit besonders gut. Bild 7-5 zeigt die Regressionsgerade der nasschemisch bestimmten und der mittels partiell least square (PLS) IR-spektroskopisch bestimmten Sulfatgehalte der Lösungen. Maßgebend für die Auswertung waren die Streckschwingungsbanden der Sulfatmoleküle ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ). Für die gelösten Sulfate zeigte sich, dass die errechneten ATR-Konzentrationen sehr gut mit den nasschemisch ermittelten Konzentrationen innerhalb der geforderten Toleranzgrenzen korrelieren.

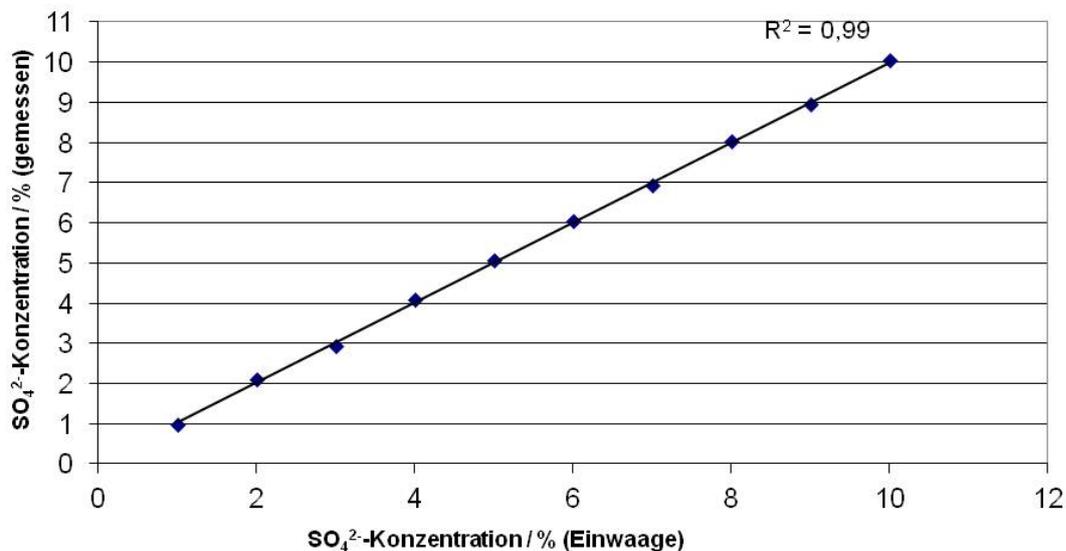


Bild 7-5: Kalibrationskurve für die Bestimmung von Sulfatkonzentrationen in Lösungen

### 7.1.2 Qualitative Analyse

Die Ursprünge der qualitativen IR-Spektroskopie reichen bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts zurück, als hunderte organischer und anorganischer Verbindungen qualitativ erfasst wurden. Das Ergebnis war die Erkenntnis, dass jede Verbindung ein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt und dass bestimmte chemische Gruppen immer bei der gleichen Wellenlänge Absorptionsbanden zeigen. In den meisten Fällen ist qualitative Analyse gleichbedeutend mit Identitätsvergleich. Hierbei wird entweder das Spektrum der zu untersuchenden Substanz mit ihrem Referenzspektrum abgeglichen oder der Vergleich wird mittels Spektrenbibliotheken durchgeführt. Letztendlich kann beim Vergleich eines unbekanntes Spektrums mit einem bekannten Spektrum stets eine eindeutige Zuordnung der unbekanntes Substanz erfolgen.

Die heutigen Spektrenbibliotheken umfassen die Spektren von tausenden organischen, anorganischen und mineralischen Verbindungen. Moderne Software ermöglicht es zudem, eigene Spektrenbibliotheken für jede Eingangs- oder Qualitätskontrolle aufzubauen, die fast beliebig viele Spektren umfassen können. Diese können oder sollten auch möglichst alle verfügbaren Daten aus der Vorgeschichte enthalten, wie z.B. Informationen über die Probenahme, Aufbereitung, Analysenergebnisse mit Hilfe anderer Methoden, etc.. Diese Daten können sich bei der rechnergestützten Interpretation als sehr hilfreich erweisen, da sie gleich mitgeliefert werden. Die Zeitdauer für die Aufnahme der Spektren liegt im Bereich von 1 bis 2 Minuten, die Auswertung erfolgt innerhalb von Sekunden.

Es lassen sich z.B. im Bereich der RC-Baustoffe sehr schnell Störstoffe (z.B. Holz, Kunststoffe) identifizieren. Bild 7-6 zeigt als Beispiel die Spektren von Polyethylen und Polypropylen in RC-Baustoffen. Somit lassen sich sehr schnell auch andere organische Verunreinigungen wie Öle, Bitumen oder gar teerhaltige Stoffe nachweisen.

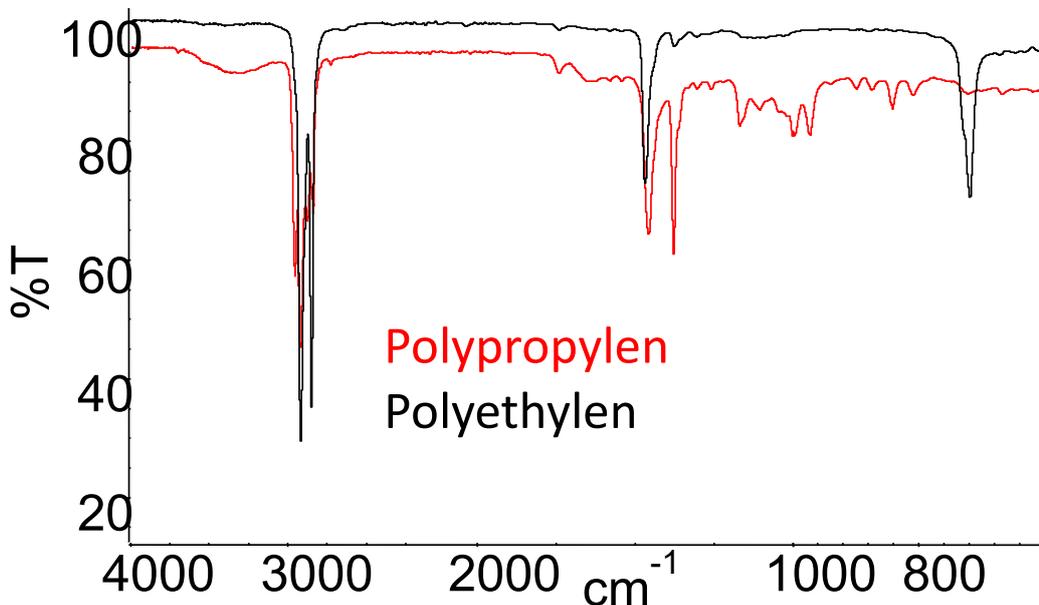


Bild 7-6: IR-Spektren von Störstoffen in RC-Baustoffen

Bei den mineralischen RC-Materialien kann mittels Spektrenvergleich mit bekannten, genau charakterisierten RC-Materialien, die in einer umfangreichen Datenbank hinterlegt sind, eine schnelle quantitative Zuordnung getroffen werden. Die MPA Braunschweig verfügt über eine Spektrenbibliothek mit mehreren Tausend Spektren von organischen und mineralischen Baustoffen und Gemischen.

Analysiert man ein IR-Spektrum über eine solche Datenbank wird über mathematische Algorithmen ein Vergleich zwischen gemessenen und gespeicherten Spektren durchgeführt und eine Bewertung vorgenommen. Anhand der Bewertung werden dem Nutzer gewichtete Vorschläge unterbreitet. Die Wichtung spiegelt quasi das Übereinstimmungsmaß wieder. Bild 7-7 und 7-8 sollen dies exemplarisch erläutern. In Bild 7-7 wurde exemplarisch eine Probe aufgenommen, die überwiegend aus Beton bestand. Das erhaltene Spektrum wurde anschließend mit der Datenbank abgeglichen.

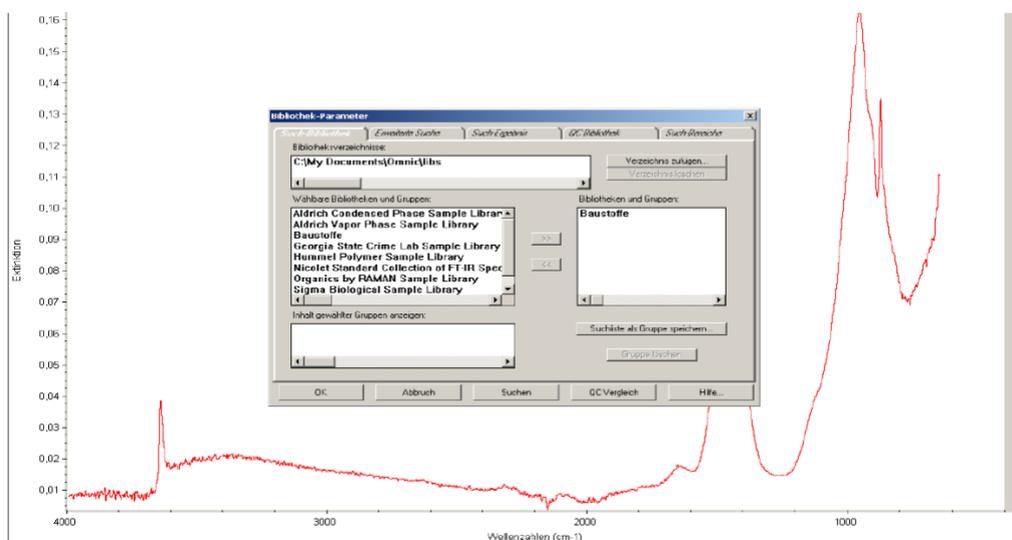


Bild 7-7: IR-Messung einer unbekannt Probe

Bild 7-8 zeigt das Ergebnis des Datenvergleichs. Die größte Übereinstimmung besteht mit einer Betonprobe, die einer Bestandsbrücke entnommen wurde

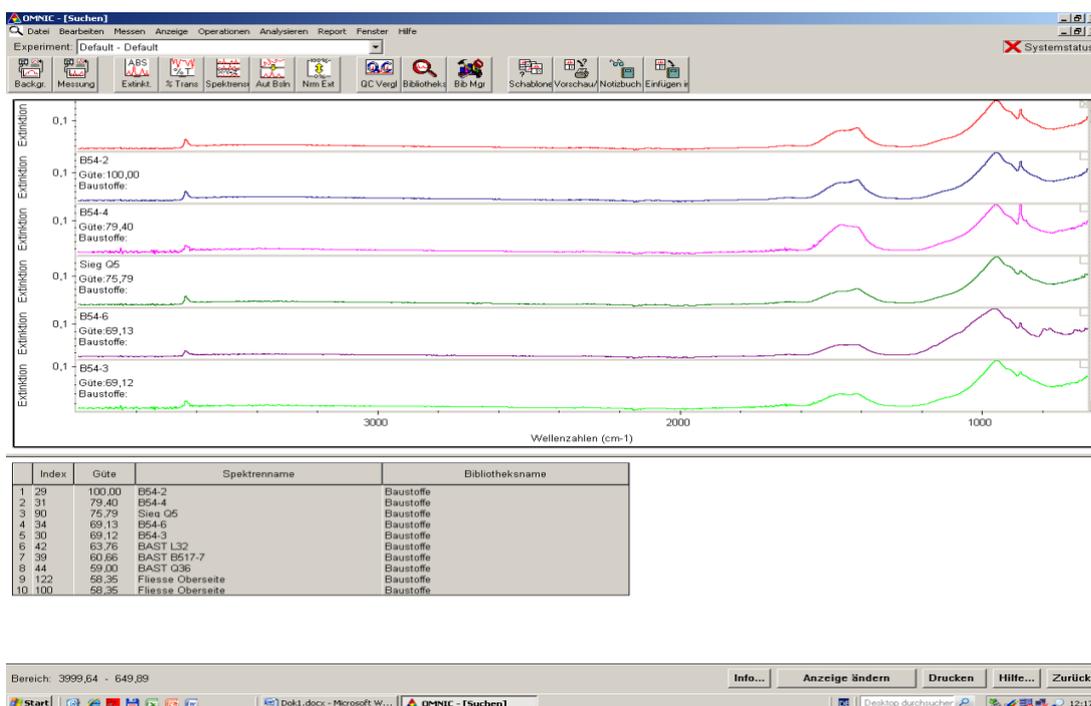


Bild 7-8: Ergebnis des Datenvergleichs

## 7.2 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

### 7.2.1 Probenpräparation und Erstellung der Kalibrationskurve

Bei der RFA hängt die gemessene Intensität der Elemente in der Probe neben den Konzentrationen entscheidend von der umgebenden Matrix ab. Die Matrixeffekte beruhen auf Absorptions-, Verstärkungs-, Schwächungs- und Streueffekte. Dabei spielen insbesondere nichtlineare Effekte wie

Elementzusammensetzung, Probendicke, Packungsdichte und Partikelgröße eine nicht zu vernachlässigende Größe, da diese die Fluoreszenzintensität wesentlich beeinflussen.

Aufgrund dieser Effekte sind für die Kalibrierung Probenmaterialien zu verwenden, welche der Matrix der zu analysierenden Proben entspricht. Dies ist die wichtigste Voraussetzung für die quantitative Analyse. Da die Korngröße einen Einfluss auf die Fluoreszenzintensität hat, sollten die Pulverproben möglichst auf gleiche Kornfeinheit aufgemahlen werden.

Grundsätzlich können nur trockene Materialien verwendet werden, da durch Feuchte/Wasser die Fluoreszenzintensität geschwächt wird.

Für die Erstellung der Kalibrationskurve wurden die Proben im Anhang zu Kapitel 4.2.3 in einer Scheibenschwingmühle auf  $< 100 \mu\text{m}$  aufgemahlen und anschließend eingemessen. Dazu wurden die Probencups für die RFA an der Unterseite mit einer  $3,5 \mu\text{m}$  Mylar-Folie bespannt und mit der pulverisierten Probe in einer Schichtdicke von ca. 1 cm gefüllt. Anschließend wurde der Probencup mehrmals auf der Tischplatte aufgeschlagen, um eine weitgehend einheitliche Schüttdichte zu gewährleisten. Die Analysendauer beträgt ca. 3 Minuten. Die Intensität der Röntgenfluoreszenzsignale ist stark abhängig von der Korngröße. Mit abnehmender Korngröße nimmt die Intensität bis zu einem Minimum ab, danach bleibt sie konstant (siehe Bild 7-9).

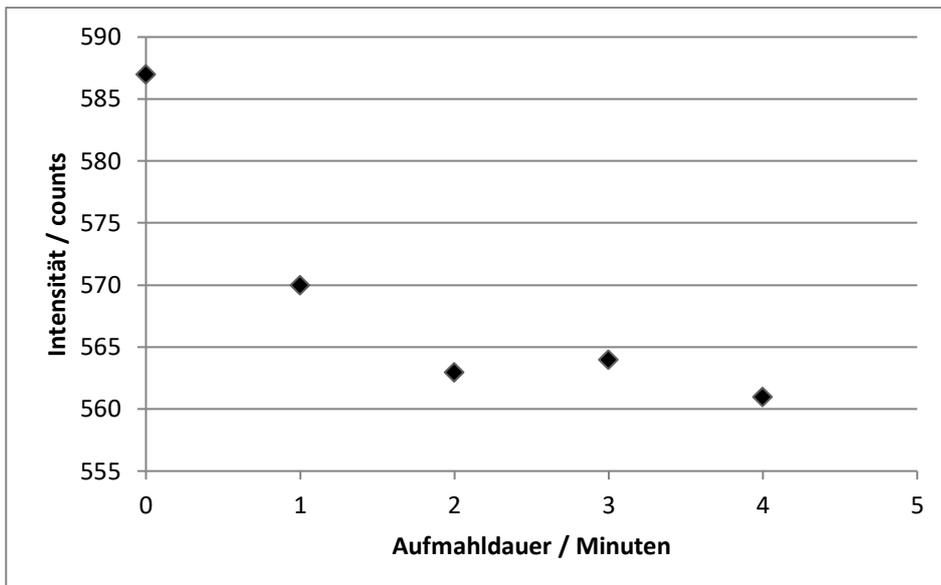


Bild 7-9: Abhängigkeit der Intensität des Röntgensignals von der Feinheit.

Die Ergebnisse der nasschemisch und mittels RFA bestimmten Sulfatgehalte sind in Bild 7-10 dargestellt.

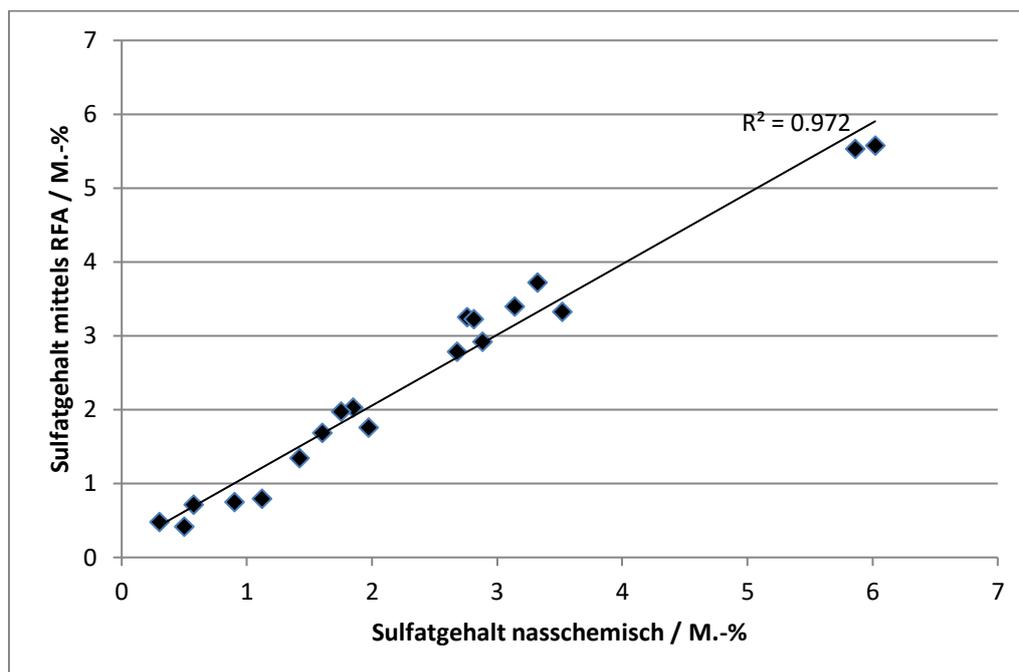


Bild 7-10: Ergebnisse der quantitativen Analyse von Sulfat.

Die Ergebnisse zeigen, dass sie hinreichend befriedigend sind, im Vergleich zum Schwefel-Analysator (siehe Kapitel 7.2.2) sind die Abweichungen jedoch deutlich größer.

Allerdings sind auch bei EDX-Geräten mit großen Leistungen (40 kV und 40 mA) die Unterschiede zwischen den Sulfatgehalten von Pulverpresstabletten und nasschemischen Verfahren relativ groß (siehe Tabelle 7-1). Bei dieser Methode, die z.B. bei der Produktionskontrolle von Zementen eingesetzt wird, wird ein erheblicher Aufwand für die Kalibration betrieben.

Probe	SO <sub>4</sub> nasschemisch / M.-%	SO <sub>4</sub> Pulverpressling / M.-%	SO <sub>4</sub> Schmelztablette / M.-%
Zement 1	2,5	2,7	2,6
Zement 2	3,2	2,8	3,1
Zement 3	3,2	3,1	3,0
Zement 4	3,2	3,0	3,1
Zement 5	3,6	3,3	3,4
Zement 6	2,8	2,8	2,7
Zement 7	3,6	3,2	3,5

Tabelle 7-1: Vergleich der nasschemisch und mittels EDX erhaltenen Ergebnisse

Lediglich bei der Verwendung von Schmelztabletten werden die Abweichungen geringer.

Mit der Röntgenfluoreszenzanalyse kann eine Vielzahl von Elementen auch qualitativ bestimmt werden. D.h., die Methode eignet sich auch für die qualitative Analyse. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung kann direkt auf der Baustelle bestimmt werden, ob es sich bei den Proben um Kalksandstein, Beton oder Gips handelt. Somit eignet sich die Methode auch für eine Vorsortierung durch die Abbruchunternehmen. Ziegelsteine zeichnen sich z.B. durch einen hohen Eisen- und Aluminiumanteil aus, Gips durch einen hohen Schwefel- und Calciumgehalt. Anhand einer hinterlegten Datenbank lässt sich auch hier, analog zur FTIR-Spektroskopie, das Material bestimmen.

### 7.3 Schwefelanalysator

Analysiert wurden die im Rahmen des Forschungsprojektes hergestellten Stoffgemische zur Kalibration. Zu berücksichtigen ist, dass hier der Gesamtsulfatgehalt bestimmt wird. D.h., eine Unterscheidung von Sulfid- und Sulfatschwefel kann nicht vorgenommen werden. Die Ergebnisse der Messungen aller Proben sind in Bild 7-11 dargestellt.

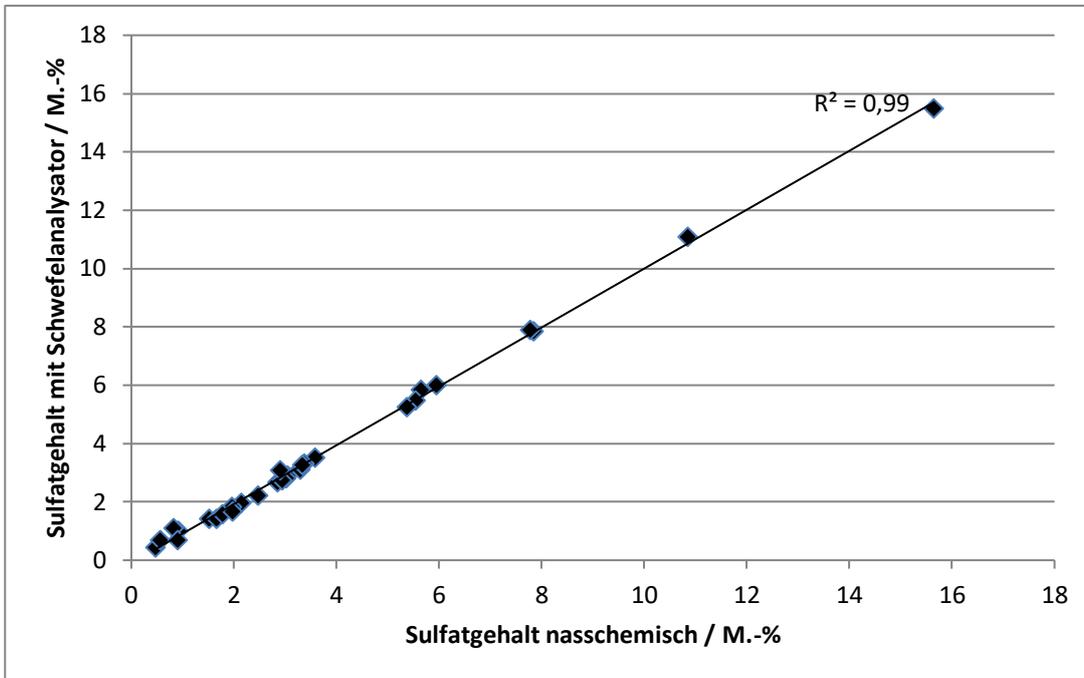


Bild 7-11: Nasschemisch und mittels CS-Analysator gemessener Sulfatgehalt

Die Ergebnisse zeigen, dass die Übereinstimmung zwischen nasschemisch und mittels CS-Analysator bestimmten Sulfatgehalten sehr gut ist. Berücksichtigt man nur die Sulfatkonzentrationen < 3,5 % (Bild 7-12), ergibt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

Nachteilig ist, dass sich diese Art von Geräten nicht in Fahrzeugen direkt auf der Baustelle betreiben lassen. Jedoch ist es kein Problem, die Geräte in Laborcontainer auf größeren Baustellen zu betreiben und nach Abschluss des Bauvorhabens durch das Laborpersonal zur nächsten Baustelle zu verbringen, dort aufzubauen und wieder in Betrieb zu nehmen. Die Handhabung des Gerätes ist einfach und kann z.B. auch von Baustoffprüfern durchgeführt werden.

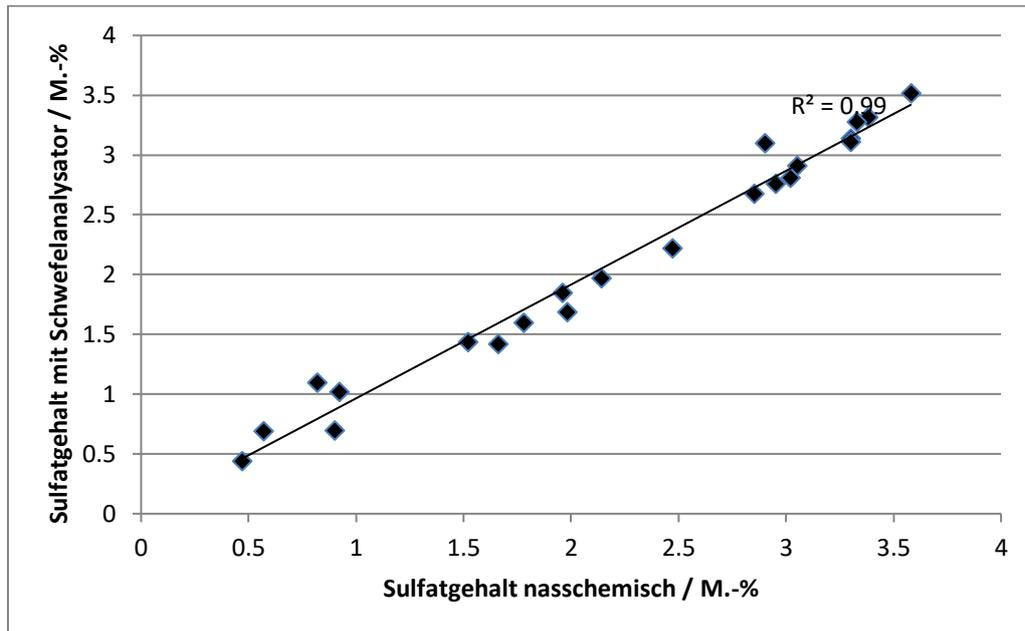


Bild 7.12: Nasschemisch und mittels CS-Analysator gemessener Sulfatgehalt im Bereich < 3,5 % SO<sub>4</sub>.

Mittels des CS-Analysators lässt sich der Sulfatgehalt sehr genau quantifizieren. Wichtig für die Geräteauswahl ist, dass möglichst schnell Temperaturen von 2000 °C erreicht werden und das Probeneinwaagen von mindestens 200 mg über den gesamten Messbereich verwendet werden können.

## 7.4 Bewertung und Diskussion der Ergebnisse der Sulfatanalyse

Ziel des Forschungsprojektes war die Entwicklung einer schnellen und kostengünstigen Methode für die quantitative Analyse des Sulfatgehaltes in Gesteinskörnungen aus RC-Beton.

Verfahren für die schnelle und quantitative Analyse von Elementen in Stoffströmen existieren bereits [MÖLLER 2004]. Mittels Neutronenaktivierungsanalyse lassen sich online auf dem Förderband (Geschwindigkeiten ca. 3m/s) bis zu 12 Elemente incl. Feuchtegehalt von Gesteinskörnungen oder Brennstoffen simultan messen. Das Messprinzip ist ähnlich der Röntgenfluoreszenzanalyse. Nur wird statt einer Röntgenröhre eine kleine Neutronenröhre verwendet. Die Kalibrierung der Geräte ist sehr aufwendig. Es werden je Kalibrationspunkt einige hundert kg Material benötigt. Dieses muss vorher aufbereitet (Probenteilung, -trocknung, -feinmahlung) und anschließend nasschemisch analysiert werden. Die Methode wird weltweit in vielen Steinbrüchen der Zement-, Kalk- und Gipsindustrie verwendet. Auch erste, sehr große Steinbrüche, die Gesteinskörnungen für Beton oder Straßenbau produzieren, verfügen über diese Analyseverfahren. Für eine Baustellenanalyse ist dieses Verfahren jedoch nicht geeignet, da die Strahlenschutzauflagen (Neutronenquelle !) immens hoch sind. Zudem belaufen sich die Kosten für die Beschaffung auf > 1 Mio. Euro.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden drei Analyseverfahren getestet. Allen Verfahren ist gemeinsam, dass der größte Zeitaufwand in der Probenahme und der Probenaufbereitung liegt. Folgende Schritte sind dazu notwendig:

- Repräsentative Probenahme im Werk oder auf der Baustelle
- Probenteilung
- Trocknung der Probe unter Verwendung eines Infrarottrockners (Zeitaufwand wenige Minuten)
- Aufmahlen der Proben
- Analyse mit den im Bericht getesteten Analyseverfahren (wenige Minuten)

Die Zeitersparnis gegenüber der nasschemische Analyse von Sulfat (Normverfahren nach [DIN EN 1744-1]) beläuft sich auf ca. zwei Tage.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Mittels IR-Spektroskopie (ATR-Methode) lässt sich der Sulfatgehalt nur unzureichend quantifizieren. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 1,5%, so dass sich lediglich sagen lässt, ob der Sulfatanteil der Proben > 1,5 % oder < 1,5 % beträgt. Aussagekräftiger ist der Spektrenvergleich mittels Datenbanken. Hier lassen sich sehr schnell und einfach unerwünschte Bestandteile (z.B. Kunststoffe, Bitumen, Gips) nachweisen. Weiterhin kann durch den Vergleich von Spektren mit gut charakterisierten Proben durch Wichtung auf die Materialbasis und damit auch auf einen Sulfatgehalt zurückgeschlossen werden.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse eignet sich sowohl für die qualitative als auch quantitative Analyse des Sulfatgehaltes. Eine wesentliche Rolle spielt die Probenpräparation, d.h., die Korngröße. Je feiner das Material, umso genauer werden die Analysen. Es lassen sich mit dieser Methode hinreichend gute Ergebnisse erzielen. Eine quantitative Analyse von stückigem, nicht aufgemahlenem, Material ist nicht möglich. Wie bei der Infrarotspektroskopie können auch mit dieser Methode qualitative Aussagen über die Bestandteile des RC-Gemisches getroffen werden.

Als dritte Methode wurde ein Schwefelanalysator verwendet. Hierbei wird die zu untersuchende Probe auf ca. 2000 °C aufgeheizt. Die freigesetzten Schwefelverbindungen werden im Sauerstoffstrom zu SO<sub>2</sub> oxidiert und anschließend mit einer Nahinfrarotzelle detektiert. Die Kalibrierung und Handhabung des Gerätes ist sehr einfach. Einziger Nachteil ist, dass das Gerät auf der Baustelle nur in einem Laborcontainer betrieben werden kann. Die mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse zeigen gegenüber den nasschemisch bestimmten Sulfatgehalten die geringsten Abweichungen. Die Analysedauer (incl. Einwaage) beträgt ca. 10 Minuten.

Sowohl mit der RFA als auch mittels Schwefelanalysator liegt die Nachweisgrenze der Messmethode bei < 0,5 M.-% Sulfat. Da der Grenzwert für die Volumenvergrößerung durch Ettringit-/Thaumasitbildung bei 0,5 M.-% externem Sulfatgehalt liegt und der Beton 0,5 – 0,7 M.-% Sulfat enthält, liegt der kritische Gesamtsulfatgehalt (Sulfat Beton + extern zugeführtem Sulfat) bei mindestens 1,0 M.-%. Dieser Wert kann mit RFA und Schwefelanalysator bestimmt werden.

## 8 Zusammenfassung

Gegenstand des Forschungsprojektes war die Untersuchung der Ursache von Treiberscheinungen in Tragschichten ohne Bindemittel mit RC-Baustoffen aus Betonabbruch. Diese können in Kontakt mit einer externen Sulfatquelle (z.B. sulfathaltige Wässer, Böden oder sulfathaltige Bestandteilen im RC-Baustoff, wie z.B. Gips) unerwünschte Reaktionen eingehen. Dabei kann es zur Bildung von Mineralien wie Ettringit oder Thaumasit kommen, die zur Volumenvergrößerung oder Entfestigung des Zementsteins führen und erhebliche Straßenschäden verursachen können.

Ziel dieser Arbeit war zum einen die Entwicklung eines geeigneten Messverfahrens zur Bestimmung der Volumenzunahme von RC-Materialien aus und mit Betonabbruch. Zum anderen sollte aus den Messergebnissen in Verbindung mit Simulationsberechnungen ein Grenzwert festgelegt werden, bei dem es zur Volumenzunahme durch Ettringit-/Thaumasitbildung infolge von extern zugeführten Sulfationen (z.B. in Form von Gips) kommen kann.

Weiterhin sollten chemisch-/physikalische Analyseverfahren zur Bestimmung des Sulfatgehaltes in RC-Baustoffen getestet werden, um Vertreibern von RC-Baustoffen oder Behörden die Möglichkeit zu geben, den Sulfatgehalt Vor-Ort schnell zu ermitteln.

Zu Beginn des Forschungsvorhabens wurde eine ausführliche Literaturrecherche zu den Ursachen der Treiberscheinungen und zu Schadensfällen von ToB unter Verwendung von RC-Baustoffen aus Betonabbruch durchgeführt.

Diese Schäden können infolge der Ettringit und/oder Thaumasitbildung durch die Reaktion von extern zugeführten Sulfaten mit dem Zementstein von Betonen auftreten. In welchem Maße und wie schnell diese Reaktion eintritt, wird von den Eigenschaften des Betons wie der Porosität, dem w/z-Wert, dem Hydratationsalter, der stofflichen Zusammensetzung, dem pH-Wert und dem Aluminatgehalt (C<sub>3</sub>A-Gehalt) des Betons bestimmt. Betone die für den Einsatz bei niedrigen Expositionsklassen (z.B. XA0) mit

Normalzementen und w/z-Werten von 0,5-0,65 hergestellt wurden, neigen eher zur Volumenvergrößerung als z.B. dichte hüttensandhaltige Betone, die für höhere Expositionsklassen (z.B. XA2) konzipiert wurden.

Es hat sich herauskristallisiert, dass nur wenige Schadensfälle in der Öffentlichkeit bekannt sind. Alle bekannten Schäden sind aus dem Straßen- und Wegebau. Schäden im privaten Bereich werden meistens nicht in der Öffentlichkeit bekannt oder wurden trotz umfangreicher Literaturrecherche nicht gefunden. Die uns bekannten Schäden durch Treiberscheinungen in ToB traten in den meisten Fällen bei Geh- oder Radwegen auf. Die Besonderheit dort ist, dass die überdeckende Asphaltsschicht eine wesentlich geringere Schichtdicke aufweist als im Straßenbau. Somit kann die Asphaltsschicht durch die bei den Treiberscheinungen entstehenden Expansionsdrucke leichter angehoben werden. Die Analyse der vorhandenen Untersuchungsberichte der Schäden ergab, dass lediglich in einem Fall zweifelsfrei Treiberscheinungen durch Ettringitbildung nachgewiesen wurden. Es muss angemerkt werden, dass bei den anderen Schäden mit den dort angewendeten Untersuchungsmethoden der Nachweis von Ettringit oder Thaumasil nicht möglich ist. Hier müssen Verfahren wie z.B. die Röntgendiffraktometrie zum Einsatz kommen. Warum diese Untersuchungsmethoden nicht eingesetzt wurden, liegt wahrscheinlich daran, dass lediglich der Nachweis erbracht werden sollte, ob die eingebauten Materialien Normkonform in Bezug auf die Parameter (z.B. Frostbeständigkeit oder Sulfat) der entsprechenden Normen und Richtlinien waren. D.h., im Vordergrund stand nicht eine detaillierte Schadensklärung; es war in diesen Fällen immer die Prüfung der Normkonformität ausreichend. Somit könnten Schäden, die durch Ettringit- oder Thaumasilbildung verursacht wurden, nicht erkannt worden sein.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde ein Prüfverfahren zur direkten Bestimmung der Volumenzunahme in RC-Baustoffen entwickelt. Dazu wurden Gesteinskörnungen aus RC-Betonen und RC-Materialien Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) zugemischt und in einen am Boden perforierten Prüfzylinder nach [DIN EN 1744-1] eingebracht. Der Prüfzylinder wurde so in eine wassergefüllte Wanne gestellt, dass die Gesteinskörnung vollständig durchfeuchtet war. Anschließend wurde die Volumenzunahme während der Ettringit- und Thaumasilbildung über mehrere Monate verfolgt. Es wurden baupraktische Betone verglichen, die aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften laut Literatur zu sehr hohen (Worst-Case Beton) bzw. sehr niedrigen Volumenvergrößerung (Best-Case Beton) nach Gipszugabe neigen. Dadurch sollte der Grenzwert für den extern zugesetzten Gips für eine große Bandbreite baupraktischer Betone ermittelt werden. Mit Normalzementen hergestellte RC-Betone mit hoher Porosität (Worst-Case Betone) und einem w/z-Wert zwischen 0,5-0,55 zeigten eine deutliche Volumenzunahme ab einem extern zugesetzten Gipsgehalt zwischen 0,9 M.-% - 1,8 M.-% (entspricht zwischen 0,5 M.-% und 1 M.-% Sulfat). Die Volumenzunahme bzw. die Schädigung des Zementsteins wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie eindeutig auf eine Ettringit- und/oder Thaumasilbildung zurückgeführt. Bei einem mit sulfatbeständigem Zement (Hüttensandzement) hergestellten, extrem dichten Beton (Best-Case Beton) wurde auch nach 150 Tagen keine Volumenzunahme festgestellt.

Für die Höhe der gemessenen Volumenzunahme liegt kein Bewertungsmaßstab vor. Es handelt sich um Laborversuche (ähnlich der Volumenzunahme für Stahlschlacken nach [DIN EN 1744-1], bei denen das Potential für eine Volumenzunahme getestet wird. Daher kann zu diesem Zeitpunkt kein Grenzwert für die Volumenzunahme angegeben werden, ab dem es zu Treiberschäden im Straßenbau kommen kann.

Parallel dazu wurde ein Schnellverfahren entwickelt, bei dem die Gesteinskörnung in Polyethylen-Behältern mit Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) versetzt wurde. Die Versuche wurden bei 8 °C im Kühlschrank bzw. bei Raumtemperatur durchgeführt. 8 °C wurde deshalb gewählt, da aus der Literatur bekannt ist, dass Mörtelprismen bei dieser Temperatur die größte Dehnung bei Sulfatangriff zeigen. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass auch während der gesamten Versuchsdauer Material nach bestimmten Zeitpunkten entnommen und auf Ettringit und Thaumasil röntgenografisch untersucht werden kann.

Die beschleunigten Versuche bestätigen die Ergebnisse des neuen Prüfverfahrens. Sie zeigen, dass deutlich höhere Mengen an Ettringit und/oder Thaumasil nach Reaktion mit den Worst-Case Betonen als bei der Reaktion mit dem Best-Case Beton auftreten. Bereits nach 2 Wochen wurde eine Ettringit-/Thaumasilbildung im Falle der Worst-Case Betone nachgewiesen. Ab einem extern zugesetzten Gipsgehalt von 0,5 M.-% wurde keine Ettringit/Thaumasilbildung nach 14 Wochen festgestellt.

Mit Hilfe des Simulationsverfahrens Transreac, welches chemische Reaktionen und Transportprozesse in mineralisch gebundenen Materialien berechnet, wurden Worst-Case-Szenarien zur Abschätzung des Grenzwertes für externen Gipsgehalt (d.h. ohne den Sulfatanteil des RC-Betons) im RC-Beton berechnet.

Dazu wurde ein Worst-Case Beton herangezogen und Bedingungen für hohe Transportprozesse eingestellt. Das erste Auftreten von Dehnungen nach zehn Jahren wurde als Überschreitung des Grenzzustandes gewertet. Damit ist der so berechnete Grenzwert stark auf der sicheren Seite. Die rechnerische Simulation ergab einen Grenzwert für den externen Gipsgehalt im RC-Beton von < 1 M.-% (entspricht < 0,55 M.-% Sulfat).

Experiment und Simulation weisen also darauf hin, dass es oberhalb eines externen Gipsgehalts von 1 M.-% (0,55 M.-% Sulfat) zu Volumenvergrößerungen aufgrund von Ettringit-/Thaumasitbildung kommen kann. Dieses Ergebnis bestätigt den Grenzwert für säurelösliches Sulfat, der in den derzeit gültigen Regelwerken enthalten ist.

Die nasschemische Bestimmung des Sulfatgehaltes gestaltet sich nach den derzeitigen Richtlinien als recht zeitintensiv. Daraufhin wurden mehrere Verfahren für die schnelle und quantitative Analyse von Sulfat in RC-Baustoffen aus Betonabbruch getestet. Mittels IR-Spektroskopie (ATR-Methode) lässt sich der Sulfatgehalt nur unzureichend quantifizieren. Die Nachweisgrenze lag bei etwa 1,5 M.-%. Unerwünschte Bestandteile (z.B. Kunststoffe, Gips) können jedoch sehr schnell qualitativ nachgewiesen werden. Die Röntgenfluoreszenzanalyse und der Schwefelanalysator eignen sich für die quantitative Analyse des Gesamtsulfatgehaltes (Sulfat und Sulfid) an fein aufgemahlenem RC-Material. Die Nachweisgrenze liegt bei < 0,5 M.-% Sulfat. Die Analysen mittels Schwefelanalysator zeigen gegenüber den nasschemisch bestimmten Sulfatgehalten die geringsten Abweichungen.

## 9 Literatur

LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Postfach 10 01 63, 76231 Karlsruhe: Analytische Untersuchung von Bauschuttrecyclingmaterial in Baden-Württemberg 2009.

Attal, A.: Biological mechanism of H<sub>2</sub>S formation in sewer pipes, *Water Science and Technology* 1992 (26), 907.

Babuschkin, M., Mchedlov-Petrosyan, M.: *Thermodynamic of silicates*. Springer Verlag, Berlin, 1985.

Baetzner, S., Lipus, K.: Einfluss der Hüttensandreaktivität/-qualität auf den Sulfatwiderstand Hüttensandhaltiger Betone und Mörtel. Bericht AiF Forschungsvorhaben Nr. 14768 N, 2008.

Barnett, S.J., Macphee, D.E., Lachowski, E.E., Crammond, N.J.: XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite, *Cement and Concrete Research* 2002 (32) 719.

Bensted, J.: Thaumasite-direct, woodfordite and other possible formation routes, *Cement and Concrete Composites*, 2003 (25), 873.

Bergwasserproblematik in Tunnelbauwerken, Tagungsband zum Symposium an der EMPA-Akademie, Dübendorf 2001.

Bertin, E.P.: *Introduction to x-ray spectrometry analysis*, Plenum Press, New York, 1978.

Bock, E.: *Biologische Korrosion, Tiefbau-Ingenieurbau-Straßenbau* 1984 (26) 240.

Bollmann, K.: *Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen*, Dissertation Universität Weimar, 2000.

Böttger, K.G.: *Mörtel für die Erhaltung historischer Kalkputze: Haftmörtel, Hinterfüllmörtel und Kalkputze*, Dissertation, Weimar 1997.

Bramshuber, W.: Sulfatwiderstand von Beton – Auslegung, Prüfung, Ausführung. Vortrag 2. Jahrestagung und 55. Forschungskolloquium des DAfStB, 26.11.2014 ([http://www.dafstb.de/application/Jahrestagungen/2014/Kurzfassung\\_Sulfatwiderstand\\_Beton-Bramshuber.pdf](http://www.dafstb.de/application/Jahrestagungen/2014/Kurzfassung_Sulfatwiderstand_Beton-Bramshuber.pdf) vom 03.08.2017).

Brandenburgische Technische Richtlinien für die Verwertung von Recycling-Baustoffen im Straßenbau; Herstellung, Prüfung, Auslieferung und Einbau (BTR RC-StB), 2014.

Chartschenko, L., Stark, J.: Theoretische Grundlagen zur Anwendung von Quellzementen in der Baupraxis. Tagungsbericht des Internationalen Symposiums „75 Jahre Quellzement“, 11.-13.12.1995, Weimar, Hrsg.: J. Stark, Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar - Universität, S. 31, 1995.

Clifton, J.R., Frohnsdorff, G., Ferraris, C.: Standards for evaluating the susceptibility of cement-based materials to external sulfate attack. *Materials science of concrete - Sulfate attack mechanisms*, Quebec, Canada, 1999, 337.

Crammond, N.: The thaumasite form of sulfate attack in the UK, in: *Cement and Concrete Composites*, 2003 (25), 809.

Diamon, S.: Thaumasite in Orange County, Southern California: An inquiry into the effect of low temperature, in: *Cement and Concrete Composites*, 2003 (25), 1161.

Ehrich, S.: Biogene Schwefelsäurekorrosion - Untersuchungen zur mikrobiellen Besiedlung und zur Beständigkeit zementgebundener Baustoffe, Dissertation, Hamburg 1998.

Gips-Datenbuch, Bundesverband der Gipsindustrie, Berlin 2013.

Günzler, H., Böck, H.: IR-Spektroskopie. Eine Einführung, Wiley-VCH; 2. überarb. Auflage, 1996.

Hansen, C.W., Pressler, E.: Solubility of  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in dilute alkali-hydroxide solution, *Industrial and Engineering Chemistry* (October 1947) 1280.

Hein, W.: Sulfatgriff des Meerwassers auf Beton?, *Mitt. Bl. D. BAW* 21, 1973 (35) 57.

Keil, F.: Zement: Herstellung und Eigenschaften. Springer Verlag 1971.

Keller, P., Mosthof, A., Lapev, V., Gilde, S.: Gipskeuper: Baugrundrisiken durch die Bildung von Ettringit/Thaumasit. 3. Kolloquium Bauen in Boden und Fels, TA Esslingen, 2002.

Kellermann-Kiener, C.: Private Mitteilung, 2017

Klose, N.: Betonbauwerke in Abwasseranlagen, *Tiefbau-Ingenieurbau-Straßenbau* 1985 (27) 76.

Kollmann, H.: Mineralogische Untersuchungen über Ausblühungen und Treiberscheinungen an Baustoffen durch Sulfate, *Giessener Geologische Schriften*, Nr. 18, 1978.

Köhler, S.: Thaumasitbildung in Modellsystemen und die Bedeutung des Ettringits, Dissertation TU München, 2009.

Kuzel, H.-J.: Röntgenuntersuchungen im System  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{CaCl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , *Neues Jahrbuch für Mineralogie* 1966 (7), 193.

Künzel, H.: Verfahren zur ein- und zweidimensionalen Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransports in Bauteilen mit einfachen Kennwerten, Dissertation, 1994 Stuttgart.

Lee, S.T., Moon, H.Y., Swamy, R.N., Kim, S.S., Kim, J.P.: Sulfate attack of mortars containing recycled fine aggregates, *ACI Materials Journal*, 7 (2005) 224.

Leifeld, G., Münchberg, W., Stegmaier, W.: Ettringit und Thaumasit als Treibursache in Kalk-Gips-Putzen. *Zement-Kalk-Gips*, 1970 (23), 174.

Lipus, K., Puntke, S.: Sulfatwiderstand unterschiedlich zusammengesetzter Betone. *Beton*, 2 (2003) 169 – 180.

Matschei, T., Glasser, F.P.: Thermal stability of Thaumasite, *Materials and Structures*, 48 (2015) 2277.

Mehta, P.K.: Mechanism of expansion associated with ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, 1973 (3) 1.

Merckblatt über Bodenverfestigungen und Bodenverbesserungen mit Bindemitteln, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen Arbeitsgruppe Erd- und Grundbau, 2004.

- Moormann, C., Knoop, J.: Kenngrößen zur Risikoabschätzung des Ettringittreibens von sulfathaltigen Böden in Verbindung mit Bodenbehandlungen, Fachtagung der Gütegemeinschaft Bodenverbesserung und Bodenverfestigung, 20.01.2015, Kassel.
- Möller, H.: Systeme zur automatischen Produktions- und Qualitätskontrolle, ZKG International, Vol. 57, Heft 6 (2004) 24.
- Müllauer W: Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton – Phasenneubildung und Expansionsdrücke unter  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Belastung. Disertation, TU München, 2013
- Müller, A.: Bauschutt ohne Gips, Steinbruch und Sandgrube 11/2012.
- Müller, W.: Mechanismen des Sulfatangriffs auf Beton – Phasenbildung und Expansionsdrücke von Mörteln unter  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Belastung, Dissertation Universität München, 2013.
- Myneni, S.C.B., Traina, S.J., Logan, T.J.: Ettringite solubility and geochemistry of the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – $\text{H}_2\text{O}$  system at 1 atm pressure and 298 K, Chemical Geology 1998 (148), 1.
- Negro, A., Bachiorrini, A.: Expansion associates with Ettringite formation at different temperatures, Cement and Concrete Research, 1982 (12), 677.
- Nixdorf, B., Hemm, M. Schlundt, A., Kapfer, M., Krumbek, H.: Braunkohlentagebauseen in Deutschland. UBA-Texte 35/01, Umweltbundesamt, 2001, Berlin.
- Nobst, P., Stark, J.: Investigations on the influence of cement type on thaumasite formation, Cement & Concrete Composites 2003 (25), 899.
- NCHRP WEB-only document 145, Recommended Practice for Stabilization of Sulfate Rich Subgrade Soils.
- Optimierung des Rückbaus/Abbaus von Gebäuden zur Rückgewinnung und Aufbereitung von Baustoffen unter Schadstoffentfrachtung (insbes. Sulfat) des RC-Materials sowie ökobilanzieller Vergleich von Primär- und Sekundärrohstoffeinsatz inkl. Wiederverwertung, Umweltforschungsplan des Bundesbauministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 05/2013.
- Potentiale eines hochwertigen Recyclings im Baubereich, VDI ZRE Publikationen: Kurzanalyse Nr. 8, Juni 2014.
- Pipilikaki, P., Papageorgiou, D., Teas, C, Chaniotakis, E., Katsioti, M.: The effect of temperature on thaumasite formation, Cement & Concrete Composites 2008 (30), 964.
- Pitzer, K.S.: Activity coefficient in electrolyte solutions. Bd. 2 Boca Raton: CRC Press, 1991.
- Rager, A.: Einsatzmöglichkeiten der FT-IR-Technik in der pharmazeutischen Entwicklung und Produktion, Pharma + Food, Heft 2 (2003) 24.
- Rigo, E.: Ein probabilistisches Konzept zur Beurteilung der Korrosion zementgebundener Baustoffe durch lösenden und treibenden Angriff, Dissertation, 2005, Braunschweig.
- Rigo, E., Unterderweide, K., Schwick, W., Dietrichs, U.: Untersuchung der Reaktionsprodukte einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion in einem Versorgungstunnel unter der Ostsee, Beton- und Stahlbetonbau 104 (2009), 864.
- Rigo, E., Unterderweide, K.: Chemischer Angriff auf verpresste Anker und Pfähle. Numerische Simulationsberechnung zur Dauerhaftigkeit, Beton- und Stahlbetonbau 106 (2011), 306.
- Rigo, E., Bertram, J., Budelmann, H., Twelmeier, H.: Untersuchungen zum Beitrag von bayrischem und rheinischem Trass zur Bildung des Schadminerals Ettringit, Weimarer Gipstagung 2011.
- Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, O: Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars. Cement and Concrete Research 2002 (32), 585.
- Schreber, M.: Bauen von bindemittelstabilisierten Erdkörpern für Hochgeschwindigkeitstrassen der Deutschen Bahn in Gebieten mit gipshaltigen Böden, Diplomarbeit HTWK Leipzig, 2011.
- Schwiete, H.E., Ludwig, U, Jäger, P.: Untersuchungen im System  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{CaSO}_4$ – $\text{CaO}$ – $\text{H}_2\text{O}$ . Zement-Kalk-Gips 1964 (17) 229.

- Schmidt-Döhl, F.: Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe, Dissertation, 1996, Braunschweig.
- Schiessl, P., Meng, B.: Neuer Ansatz zur Charakterisierung der Porenstruktur zementgebundener Baustoffe im Hinblick auf die Interpretation von Transportvorgängen, Aachen (IBAC), 1998.
- Schwendtner, K.: IR-spektroskopische Quantifizierung am Gips / Anhydrit Rohstein des Bergbaues Puchberg am Schneeberg, Diplomarbeit Universität Wien, 2004.
- Shukla, J., Mohandas, V.P., Kumar, A.: Effect on pH on the solubility of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in aqueous NaCl solutions, J. Chem. Eng. Data, 2008 (53) 2797.
- Springenschmid, R.: Betontechnologie für die Praxis. Berlin: Bauwerk Verlag, 2007.
- Stark, J., Bollmann, K.: Ettringitbildung im erhärteten Beton – ein oder kein Problem?, Beton- und Stahlbetonbau 2000 (95) 104.
- Stark, J., Freyburg, S., Knorr, M.: Schädigende Ettringitbildung durch Schichtsilikate bei Bodenstabilisierung mit hydraulischen Bindemittel, Ibausil, Weimar 2009, Bd. 2, 799.
- Stark, J., Ludwig, H.M.: Zum Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von PZ-Betonen. Wiss Z. Hochsch. Archit. Bauwes. Weimar – Univ., 1995 (41), 17.
- Sulfatangriff auf Beton - Stellungnahme des DAfStb, 2001.
- Technische Lieferbedingungen für Baustoffgemische und Böden zur Herstellung von Schichten ohne Bindemittel im Straßenbau (TL SoB-StB 04) – Ausgabe 2004 / Fassung 2007.
- Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau (TL Gestein-StB 04) – Ausgabe 2004/Fassung 2007.
- TL G SoB-StB - Technische Lieferbedingungen für Baustoffgemische und Böden zur Herstellung von Schichten ohne Bindemittel im Straßenbau -Teil: Güteüberwachung, Fassung 2007.
- Unterderweide, K., Rigo, E.: Die nachträgliche, quantitative Bestimmung des Zementgehaltes in Festbeton – eine kritische Betrachtung. Der Bausachverständige 6 (2010) Seite 9.
- Unterderweide, K.: FT-IR spectroscopy for operational process and quality control of mineral building materials, ZKG International 4 (2010) 76.
- Umweltbundesamt, Grundwasser in Deutschland, 2008.
- Veith, G.: Verwendung von kalkaktivierter Hochofenschlacke bei der Bodenstabilisierung, Tiefbau 2001 (10) 680.
- Zementtaschenbuch, VDZ-Düsseldorf, 2013.
- Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Schichten ohne Bindemittel im Straßenbau (ZTV SoB-StB 04) – Ausgabe 2004 / Fassung 2007.
- DIN 18127; Baugrund, Untersuchung von Bodenproben – Proctorversuch, Beuth Verlag, September 2012.
- DIN EN 1744-1, Prüfverfahren für die chemische Analyse von Gesteinskörnungen – Teil 1: Chemische Analyse, Beuth Verlag, März 2013.
- DIN 52170 Teil 1-4, Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton. Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag, 1980.
- DIN 4030-1: Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase – Teil 1, Grundlagen und Grenzwerte, Beuth Verlag, Juni 2008.
- DIN EN 206: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität, Beuth Verlag, Juli 2014.
- DIN EN 197-1, Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1, Beuth-Verlag, November 2011.

DIN EN 14227-13: Hydraulisch gebundene Gemische – Anforderungen – Teil 13: Bodenverbesserung mit hydraulischem Tragschichtbinder, Beuth Verlag, 08/2006.

DIN EN 15743: Sulfathüttenzement – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien; Deutsche Fassung EN 15743:2010+A1:2015, Beuth Verlag, Juni 2015.

DIN EN ISO 12571: Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten – Bestimmung der hygroskopischen Sorptionseigenschaften (ISO 12571:2013); Deutsche Fassung EN ISO 12571, Beuth Verlag, Dezember 2013

DIN EN 772-21: Prüfverfahren für Mauersteine; Teil 21: Bestimmung der offenen Porosität und der Gesamtporosität von Mauersteinen aus Naturstein; Deutsche Fassung prEN 772-21, Beuth Verlag, Oktober 1993

DIN 52102: Prüfung von Naturstein und Gesteinskörnungen; Bestimmung von Dichte, Trockenrohddichte, Dichtigkeitsgrad und Gesamtporosität; Deutsche Fassung, Beuth Verlag, August 1988

DIN EN ISO 15148: Baustoffe - Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten (ISO/DIS 15148:1996); Deutsche Fassung prEN ISO 15148, Beuth Verlag, August 1996

DIN EN ISO 12571: Baustoffe - Hygroskopische Sorptionskurven - Bestimmungsverfahren (ISO/DIS 12571:1996); Deutsche Fassung prEN ISO 12571, Beuth Verlag, September 1996

## Bilder

- Bild 3-1: Abhängigkeit der Porosität in Beton vom w/z-Wert [ZEMENTTASCHENBUCH 2013]
- Bild 3-2: Abhängigkeit der Eindringtiefe betonschädigender Substanzen von w/z-Wert und Zementart [ZEMENTTASCHENBUCH 2013]
- Bild 3-3: Wasserlöslichkeit verschiedener Calciumsulfate [Gips-Datenbuch 2013]
- Bild 3-4: Löslichkeit von Sulfat und Calciumoxid in Abhängigkeit des Alkaligehaltes [HANSEN 1947]
- Bild 3-5: Abhängigkeit der Löslichkeit von Calciumsulfat Dihydrat von der NaCl-Konzentration [SHUKLA 2008]
- Bild 3-6: Stabilitätsbereich von Ettringit in Abhängigkeit des pH-Wertes [MYNENI 1998]
- Bild 3-7: Bildung von Ettringit in Abhängigkeit der KOH-Konzentration [BOLLMANN 2000]
- Bild 3-8: Aus Trass herausgelöste Aluminiummenge bei pH=13,5 aus [RIGO 2011a]
- Bild 3-9: Dehnung von Kalk-Trass-Gips Prismen aus [RIGO 2011a]
- Bild 3-10: Temperaturabhängigkeit der Dehnung von Mörtelprismen [MÜLLAUER 2013]
- Bild 3-11: Temperaturabhängigkeit der Dehnung von in Sulfatlösung gelagerten Mörtelprismen [BRAMESHUBER 2017]
- Bild 3-12: Dehnung der Flachprismen nach einem 2-stufigen Mechanismus [CLIFTON 1999]
- Bild 3-13: Dehnung von Probekörpern aus C<sub>3</sub>A, Gips, Portlandit und Quarz [NEGRO 1982] A=60 °C, B=50 °C, C=40 °C, D=30 °C, E=22 °C w/z 0,4, E' 22 °C w/z 0,5
- Bild 3-14: Porenradienverteilung von Portlandzement und Hochofenzement [SCHIESSL 1998].
- Bild 3-15: Dehnungsverhalten von Mörtelprismen mit verschiedenen Zementen [LIPUS 2003].
- Bild 3-16: Dehnungsverhalten von Mörtelprismen mit HS-Hüttenzementen [SCH 98]

- Bild 3-17: Zeitabhängige Entwicklung der Hebung am Beispiel einer Probe mit 4 % Weißfeinkalk und 5.000 ppm Sulfat [MOORMANN 2015]
- Bild 3-18: Probenmaterial 1. Dehnungen infolge Ettringitneubildung in Abhängigkeit des Sulfatgehaltes (CEM I: Zementzugabe, WFK: Weißfeinkalkzugabe) [MOORMANN 2015]
- Bild 3-19: Prognose über den Gipsaustrag aus Abbrucharbeiten [OPTIMIERUNG DES RÜCKBAUS 2013]
- Bild 3-20: Röntgendiffraktogramm der Probe. Der rote Balken kennzeichnet die Lage der (100) Peaks von Ettringit und Thaumasit.
- Bild 4-1: Prüfzylinder nach [DIN EN 1744-1]
- Bild 4-2: IR-Handspektrometer mit ATR-Zelle als Standby Gerät
- Bild 4-3: IR-Handspektrometer mit ATR-Zelle im Einsatz
- Bild 4-4: Verwendetes RFA-Handgerät
- Bild 5-1: Volumenzunahme des Materials A (bei 20 °C)
- Bild 5-2: Volumenzunahme des Materials A (8 °C)
- Bild 5-3: links: Röntgendiffraktogramm des Materials A nach dem Prüfverfahren bei Raumtemperatur. rechts: Abschnitt  $7,5-27,5^\circ 2\theta$  vergrößert. Die roten bzw. grünen Balken kennzeichnen die Lagen der drei intensivitätsstärksten Peaks des Ettringits bzw. des Thaumasits. Die Balkenhöhen entsprechen den relativen Intensitäten.
- Bild 5-4: Röntgendiffraktogramm des Materials A (bei 8 °C). Der rote Balken kennzeichnet die Lage der (100) Peaks von Ettringit und Thaumasit.
- Bild 5-5: Proctorkurve des verwendeten Betons nach [DIN 18147]
- Bild 5-6: Volumenzunahme des Materials C (bei 8 °C)
- Bild 5-7: Hohlraumgehalt und Volumenzunahme nach 120 Tagen Lagerungsdauer.
- Bild 5-8: Röntgendiffraktogramm des Zementsteins (Material A, ohne extern zugeführtem Gips). Der rote Balken kennzeichnet die Lage der (100) Peaks von Ettringit und Thaumasit.
- Bild 5-9: Röntgendiffraktogramm einer Probe nach 35 Tagen Lagerung bei 8 °C (Material A). Der rote Balken kennzeichnet die Lage der (100) Peaks von Ettringit und Thaumasit.
- Bild 5-10: Porenradienverteilung des verwendeten Betons von Material A.
- Bild 5-11: Porengrößenverteilung des verwendeten Betons von Material B
- Bild 5-12: Porengrößenverteilung des verwendeten Materials von C Betons
- Bild 5-13: Verlauf der kapillaren Wasseraufnahme für den Beton von Material A (3-fach Bestimmung (A, B, C))
- Bild 5-14: Dünnschliff zur nachträglichen Luftporenbestimmung vom Beton des Materials A
- Bild 5-15: TG Analyse einer zementsteinangereicherten Probe
- Bild 5-16: Röntgendiffraktogramme der Materialien A, B und C für die Kornfraktion 0 - 0,5 mm und einem externen Gipsgehalt von 3 bzw. 1 M.-%. Der rote Balken kennzeichnet die Lage der (100) Peaks von Ettringit und Thaumasit.
- Bild 5-17: Röntgendiffraktogramme der Materialien A, B und C für die Kornfraktion 2,5 - 5,6 mm und einem externen Gipsgehalt von 10 bzw. 1 Gew.-%. Der rote Balken kennzeichnet die Lage der (100) Peaks von Ettringit und Thaumasit.
- Bild 6-1: Angewendetes Simulationsverfahren: Transreac

- Bild 6-2: Vergleich Simulation und Experiment für die beschleunigten Versuche für das Material A mit 10 M.-% Gips-Zusatz.
- Bild 6-3: Vergleich Simulation und Experiment der Versuche im Prüfcylinder mit 2% Gips und Material A.
- Bild 6-4: Simulation des Worst-Case-Szenarios für einen RC-Beton mit 1 M.-% zugesetzten Gips.
- Bild 7-1: Bandbreite der Sulfatgehalte der Kalibrationsproben für die IR-Messungen
- Bild 7-2: IR-Spektren der Ausgangsstoffe
- Bild 7-3: Deformationsschwingungsbereich der Kristallwassermoleküle für ausgewählte Kalibrationsproben
- Bild 7-4: Regressionsgerade der nasschemisch und mittels PLS bestimmten Sulfatgehalte
- Bild 7-5: Kalibrationskurve für die Bestimmung von Sulfatkonzentrationen in Lösungen
- Bild 7-6: IR-Spektren von Störstoffen in RC-Baustoffen
- Bild 7-7: IR-Messung einer unbekannt Probe
- Bild 7-8: Ergebnis des Datenvergleichs
- Bild 7-9: Abhängigkeit der Intensität des Röntgensignals von der Feinheit
- Bild 7-10: Ergebnisse der quantitativen Analyse von Sulfat.
- Bild 7-11: Nasschemisch und mittels CS-Analysator gemessener Sulfatgehalt
- Bild 7-12: Nasschemisch und mittels CS-Analysator gemessener Sulfatgehalt im Bereich  $< 3,5 \% \text{ SO}_4$ .

## Tabellen

- Tabelle 3-1: Grenzwerte für Expositionsklassen bei chemischem Angriff auf Beton [DIN 4030]
- Tabelle 3-2: Grenzwerte für die Zusammensetzung und Eigenschaften von Beton für aggressive chemische Umgebung [DIN EN 206]
- Tabelle 3-3: Grenzwerte für die Zusammensetzung und Eigenschaften von Normalbetonen [DIN EN 206]
- Tabelle 3-4: Überblick über die begutachteten Tunnelschäden in der Schweiz [BERGWASSERPROBLEMATIK IN TUNNELBAU WERKEN 2001]
- Tabelle 3-5: Grenzwerte für das Risiko der Kalkstabilisierung von sulfathaltigen Tonböden [NCHRP WEB-only document 145]
- Tabelle 3-6: Säurelösliche Sulfatgehalte der Fraktionen
- Tabelle 4-1: Zusammensetzung von Material A
- Tabelle 4-2: Zusammensetzung des verwendeten Betons
- Tabelle 4-3: Chemische Zusammensetzung (glühverlusthaltig) des Materials B
- Tabelle 4-4: Stoffliche Zusammensetzung der eingebauten Materialien A, B und C
- Tabelle 4-5: Zusammensetzung der Mischungen für die beschleunigten Versuche
- Tabelle 5-1: Hohlraumgehalt der Mischungen des Materials B
- Tabelle 5-2: Hohlraumgehalt der Mischungen des Materials C

- Tabelle 5-3: Maximales Intrusionsvolumen
- Tabelle 5-4: Sorptionsfeuchte der verwendeten Betone
- Tabelle 5-5: Kapillare Wasseraufnahme der RC-Betone
- Tabelle 5-6: Wasseraufnahmen und Trockenrohddichte der unterschiedlichen Betone
- Tabelle 6-1: Geschätzter Hydratationsgrad und berechnete Klinkerphasenzusammensetzung des Betons des Materials A
- Tabelle 7-1: Vergleich der nasschemisch und mittels EDX erhaltenen Ergebnisse

## Schriftenreihe

### Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

#### Unterreihe „Straßenbau“

## 2018

**S 115: Performance-orientierte Asphaltspezifikation – Entwicklung eines praxisingerechten Prüfverfahrens zur Ansprache des Verformungswiderstandes**

Wistuba, Isailović

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 116: Weiterführende Untersuchungen zur Beurteilung des Adhäsionsverhaltens zwischen Bitumen und Gestein**

Radenberg, Nytus, Boetcher, Diedel, Miehl

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 117: Bauzeitenverkürzung durch optimierten Asphalteinbau**

Böhm, Tiemann, Ulrich, Verges, Muschalla

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 118: Untersuchung der Dauerhaftigkeit unterschiedlicher Asphaltbinderkonzepte**

Renken, Wistuba

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 119: Grundfragen des straßenrechtlichen Nutzungsgregimes – Straßenrecht im Zeichen des Klimawandels**

Durner

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 120: Temperaturuntersuchungen am und im Mobile Load Simulator MLS30 – Analyse des Temperatureinflusses während eines Dauerversuchs für weitere Versuchsprogramme**

Wacker, Scherckenbach, Jansen

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 121: Repräsentative Ermittlung der performance-relevanten Asphalteeigenschaften als Grundlage neuer Vertragsbedingungen**

Roos, Plachkova-Dzhurova, Grafmüller, Milch, Hase, Schindler, Schröder, Zumsande, Wörner, Kazakova, Patzak

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 122: Ermittlung neuer Zuordnungswerte zur Einteilung bindiger Böden in Fest- und Lockergesteine**

Möller, Bundschuh, Birle, Heyer

€ 18,50

**S 123: Bindemitteldesign für Asphaltstraßen – Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils**

Stephan, Weigel

€ 19,00

**S 124: Dauerhafte Betonfahrbahndecken unter Berücksichtigung aktueller ökologischer und wirtschaftlicher Aspekte**

Müller, Schulte-Schrepping, Benra, Ludwig, Breitenbücher

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 125: Potenzial innovativer Messsysteme für den Erdbau – Literaturstudie**

Radenberg, Manke, Steeb, Jänicke

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 126: Bau und Messungen an einer Versuchsstrecke mit optimierter Kiestragschicht unter der Betondecke**

Freudenstein, Neudert

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 127: Entwicklung eines Finite Elemente Modells für die rechnerische Dimensionierung von Straßen gemäß RDO Beton**

Villaret, Kiehne, Riwe, Villaret

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 128: Reduzierung der Schwindverformungen des Straßenbetons durch den Einsatz neuartiger Schwindreduzierer**

Breitenbücher, Penttilä, Schulte-Schrepping

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

## 2019

**S 129: Verfahren zur Prognose des Alterungsverhaltens von Asphalt**

Hase, Beyersdorf, Hase, Rademacher

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 130: Entwicklung einer Prüfsystematik für Porous Mastic Asphalt (PMA)**

Radenberg, Holzwarth

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 131: Einfluss viskositäts- verändernder Zusätze auf den Zeitpunkt der Verkehrsfreigabe**

Radenberg, Gehrke

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 132: Temperierte Straße Untersuchungen zur Realisierung eines Demonstrators auf dem duraBAST**

Oeser, Carreño, Renken, Kemper, Kneer, Höfler, Al-Sibai, Hess, Gouya, zu Dohna, Steins

€ 15,50

**S 133: Beanspruchung der Straßeninfrastruktur durch Lang-Lkw – Stufe 2: Nacherhebung**

Wolf, Uhlig

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 134: Temperatureinfluss auf die Sichtbarkeit von Substanzmerkmalen (Oberfläche)**

Skakuj, Balck, Beckedahl, Schrödter, Koppers, Ramadan

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 135: Eignung von Boden-Bindemittel-Gemischen als Baustoff für den Hinterfüllbereich von Bauwerken**

Botor, Tost

€ 15,50

**S 136: KiST-Zonen-Karte RDO und RSO Asphalt**

Augter, Kayser

€ 16,50

**S 137: Ressourcenschonung Bedingungen für die Verwendung organogener und weicher Böden sowie von Sekundärbaustoffen als Massenbaustoffe im Erdbau**

Cudmani, Heyer, Engel, Schoenherr

€ 22,50

**S 138: Entwicklung eines scannenden Prüfgeräts zur Detektion von Delaminationen in Betonfahrbahndecken**

Groschup, Große, Eger, Freudenstein

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 139: Unterhaltung und Sanierung des Straßennetzes – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises „Straßenrecht“ am 17. und 18. September 2018 in Bonn**  
Durner

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 140: Erfahrungssammlung Bitumendaten – Frischbitumen**

Radenberg, Flottmann, Drewes

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 141: Ermittlung des Bindemittelgehaltes von Asphalt mit gummimodifiziertem Bindemittel**

Radenberg, Manke

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

## 2020

**S 142: Untersuchungen zur Verbesserung der Methode zum fachgerechten Schließen von Bohrkernentnahmestellen**

Beckedahl, Koppers, Schrödter € 15,50

**S 143: s/v-Wert beim dynamischen Plattendruckversuch**

Bräu, Vogt

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 144: Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Beurteilung des Kälteverhaltens von Bitumen**

Radenberg, Staschkiewicz € 17,50

**S 145: Schadenskategorie-spezifische Bewertung von AKR-Prüfverfahren**

Weise, Werner, Maier, Wilsch

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 146: Untersuchungen zur Möglichkeit der Verarbeitung von Gussasphalt bei maximal 230 °Celsius ohne viskositätsverändernde Zusätze**

Radenberg, Gehrke

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

## 2021

**S 147: Numerische Modellierung der Lysimeteruntersuchungen der BAST**

Birle, Cudmani, Melsbach

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 148: Ermittlung und Prognose von Spannungszuständen in Betonfahrbahndecken**

Freudenstein, Eger, Pichottka, Riwe, K. Villaret, S. Villaret, Frohböse

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 149: Untersuchungen zur Durchsickerung von RC-Baustoffen und industriellen Nebenprodukten bei Bauweisen für technische Sicherungsmaßnahmen**

Koukoulidou, Birle, Cudmani

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 150: Abschätzung des Restwerts im PMS am Ende des Bewertungszeitraums**

Stöckner, Sagnol, Brzuska, Wellner, Blasl, Sommer, Krause, Komma € 19,50

**S 151: Prognose der Griffigkeitsentwicklung von Waschbetonfahrbahndecken mit der Prüfanlage nach Wehner/Schulze Klein, Gehlen, Kränkel**

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 152: Wiederverwendung von RC-Baustoffen aus AKR-geschädigten Betonfahrbahndecken**

Mielich

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 153: Optimierung von Fugensystemen in Betonfahrbahndecken – Messtechnische Grundlage zur Ermittlung realer Beanspruchungen in situ**

Recknagel, Spitzer, Hoppe, Wenzel, Pirskawetz € 23,00

**S 154: Prozessoptimierung der Asphaltextraktion mit Oktansäuremethylester (OME)**

Büchler, Wistuba

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 155: KiST-Zonen-Karte RDO und RSO Beton – Verteilungsfunktion und Extremwerte**

Villaret, Augter, Kayser, Riwe

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 156: Asphaltoberbau und extreme Temperaturen**

Beckedahl, Schrödter, Koppers, Mansura, Reutter, Thelen

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 157: Erfassung von Bäumen mittels Laserscan-Daten zur Expositionsanalyse entlang des Bundesfernstraßennetzes in NRW**

Schipek, Steffen

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 158: Anforderungen an Baustoffe für schwach durchlässige, dauerhaft tragfähige, ungebundene Bankette**

Cudmani, Henzinger, Birle, Barka

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 159: Dauerhafte Betondecken – Optimierung der Fahrbahnoberfläche durch Texturierung mittels Grinding-Verfahren**

Villaret, Alte-Teigeler, Altreuther, Beckenbauer, Frohböse, Gehlen, Oeser, Skarabis, Tulke, Wang

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 160: Untersuchungen zur Ursache von Treiberscheinungen in Tragschichten ohne Bindemittel unter Verwendung von RC-Baustoffen aus Beton**

Rigo, Unterderweide

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

Fachverlag NW in der Carl Ed. Schünemann KG  
Zweite Schlachtpforte 7 · 28195 Bremen  
Tel.+(0)421/3 69 03-53 · Fax +(0)421/3 69 03-48

Alternativ können Sie alle lieferbaren Titel auch auf unserer Website finden und bestellen.

[www.schuenemann-verlag.de](http://www.schuenemann-verlag.de)

Alle Berichte, die nur in digitaler Form erscheinen, können wir auf Wunsch als »Book on Demand« für Sie herstellen.