

19.11 Sulfatangreb

Af Gitte Normann Munch-Petersen

Beton fremstillet efter gældende standarder er bestandig i vand. Hvis vandet indeholder sulfater, vil disse kunne reagere på forskellig måde med betonen, og starte en nedbrydningsmekanisme.

Tilsvarende kan sulfater iblandet betonen give anledning til nedbrydning. Det skal i denne forbindelse fremhæves, at cement indeholder sulfater for at styre den tidlige hærdeproces.

Sulfatangreb kan dels medføre ekspansive reaktioner i beton, dels omdannelse af beton til en blød masse. I begge tilfælde mister betonen sin styrke og sammenhængskraft. Dette kan fremme andre nedbrydningsprocesser, idet andre ioner lettere kan trænge ind i betonen. Sulfatangreb er dog sjældent den primære nedbrydningsmekanisme i beton i Danmark.



Figur 1. Sulfatnedbrydning i form af forsinket ettringit-dannelse i varmehærdede jernbanesveller. De på billedet viste sveller er produceret i Kina og tilsvarende skader er set på sveller i fx USA og Sverige.

Sulfatangreb kan forårsage

- Ekspansion og revnedannelse
- Dårlig binding mellem cementpasta og tilslag
- Nedbrydning af cementpastaen
- Afskalning og smuldring af overfladen.

Sulfatangreb, der forårsages af sulfater, der er til stede i betonblandingen fra starten, kaldes internt sulfat angreb, og sulfatangreb, der forårsages af sulfater, der tilføres i konstruktionens levetid fra omgivelserne, kaldes eksternt sulfat-angreb.

Sulfater fra interne kilder vil være jævnt fordelt i cementpastaen, mens sulfater der trænger ind fra eksterne kilder, giver højere koncentrationer nær overfladen, og lavere koncentrationer længere inde i betonen.

19.11.1 Cementkemiske betegnelser

Da de kemiske betegnelser for klinker og

Nedenstående cementkemiske betegnelser er anvendt i teksten

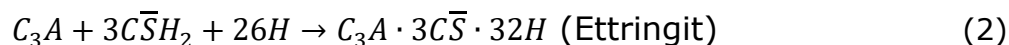
Komponent	Kemisk betegnelse	Cementkemisk notation
Calciumoxid	CaO	C
Siliciumoxid	SiO ₂	S
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	A
Jernoxid	Fe ₂ O ₃	F
Svovltrioxid	SO ₃	$\bar{S}$
Tricalciumsilikat	3CaO · SiO ₂	C ₃ S
Dicalciumsilikat	2CaO · SiO ₂	C ₂ S
Tricalciumaluminat	3CaO · Al ₂ O ₃	C ₃ A
Tetracalciumaluminatferrit	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
Magnesiumoxid	MgO	M
Kaliumoxid	K ₂ O	K
Natriumoxid	Na ₂ O	N
Vand	H ₂ O	H
Calciumhydroxid / Portlandit	Ca(OH) ₂	CH
Kuldioxid	CO ₂	$\bar{C}$
Ettringit	(CaO) ₃ (Al ₂ O ₃)(CaSO ₄) ₃ · 32H ₂ O	C ₃ A · 3 $\bar{C}\bar{S}$ · 32H
Monosulfat	(CaO) ₃ (Al ₂ O ₃)(CaSO ₄) · 12H ₂ O	C ₃ A · $\bar{C}\bar{S}$ · 12H
Gips	CaSO ₄ · 2H ₂ O	$\bar{C}\bar{S}H_2$
Thaumasit	CaSiO ₃ · CaCO ₃ · CaSO ₄ · 15H ₂ O	C ₃ S · $\bar{C}\bar{C}$ · $\bar{C}\bar{S}$ · 15H
Fridelsalt	C ₃ A · CaCl ₂ · 10H ₂ O	-
Hydroxy AFm	(3CaO – Al ₂ O ₃ – Ca(OH) ₂ – nH ₂ O	C ₄ AH _{n+1}

19.11.2 Sulfatreaktioner i forbindelse med hydratisering

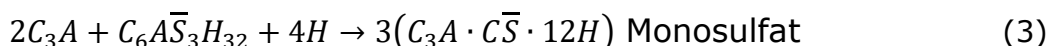
I forbindelse med cementproduktionen tilsættes cementen calciumsulfat (gips) for at forsinke (retardere) afbinding af betonen. Hvis der ikke var sulfat til stede, ville der inden for få minutter dannes store mængder hydroxy-AFm, C₄AH₁₃, hvilket ville medføre lynafbinding af betonen og dermed et øjeblikkeligt irreversibelt tab af betonens konsistens, hvilket ville umuliggøre udstøbningen. Reaktionen er vist i formel (1).



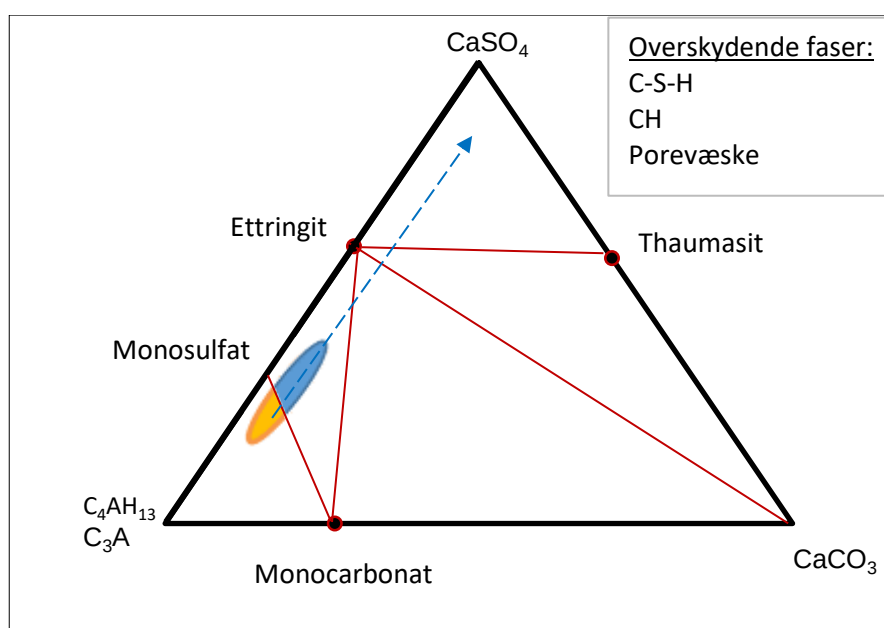
Normalt tilsættes 2-4 % gips til cementen, som (sammen med evt. sulfat fra de andre sulfatkilder) reagerer med C_3A og vand og danner ettringit:



Denne tidlige ettringitdannelse sker i den friske beton, og medfører ikke ekspansion. Når gipsen er opbrugt, omdannes ettringit til monosulfat, som indeholder én sulfatgruppe i stedet for de tre sulfatgrupper, der er i ettringit. Omdannelsen sker primært inden for de første 28 døgn:



I Figur 2 er fasediagrammet for $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3$ vist.



Figur 2. Ternært fasediagram for $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3$. Enhederne på akserne er vægt-%. Det blå/gule område viser normalområdet for cementpasta. Den blå pil viser, hvilke faser der vil dannes, hvis der tilføres $CaSO_4$ (gips) til systemet.

Det ses af Figur 2, at tilstedeværelsen af ettringit i den færdighydratiserede beton, afhænger af forholdet mellem calciumsulfat, $CaSO_4$ og tricalciumaluminat, C_3A . Hvis forholdet er højt, vil kun en del af ettringitten omdannes til monosulfat, og der vil derfor både være monosulfat og ettringit til stede (blåt område). Hvis forholdet er lavt, vil ettringit omdannes til monosulfat, og der vil også kunne være hydroxy AFm, C_4AH_{13} til stede (gult område).

For en fuld hydratiseret beton betyder dette i praksis, at hvis cementen indeholder mere end 5 % C_3A , vil størstedelen af sulfaten være bundet til aluminium i form af monosulfat $C_3A \cdot \bar{C}\bar{S} \cdot H_{12}$. Hvis C_3A -indholdet er mere end 8 %, vil hydratiseringsproduktet også indeholde hydroxy AFm, C_4AH_{13} .



Tricalciumaluminat+Portlandit+Gips+Vand → Monosulfat+Hydroxy-AFm

19.11.3 Eksterne sulfatangreb

Tilførelse af eksternt sulfat kan starte en kemisk nedbrydningsmekanisme, hvor sulfationerne angriber komponenter i cementpastaen. Et sådant angreb kan opstå, hvis betonen er i kontakt med sulfatholdigt vand, fx:

- Grundvand
- Havvand
- Spildevand
- Luftforurening
- Sulfatindhold i tøsalt
- Forsuring af gylle med svovlsyre, hvorved der dannes ammonium (formålet er at nedsætte fordampningen af ammoniak).

Den ofte massive dannelse af gips og ettringit dannet under et eksternt sulfatangreb kan medføre, at betonen revner eller smuldrer. Under specielle forhold kan der desuden dannes thaumasit, hvor cementpastaen omdannes til en blød masse.

Ved et eksternt sulfatangreb vil sulfat typisk forekommer lokalt, dvs. i overfladen, eller i forbindelse støbefejl eller støbeskel.

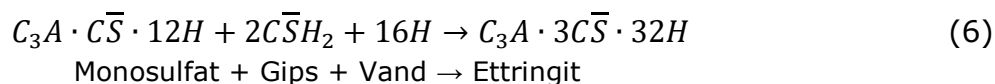
19.11.3.1 Ettringit og gips dannelse

Når der tilføres sulfater fra eksterne kilder, reagerer disse først og fremmest med calciumhydroxid, som er til stede i rigelige mængder i beton, enten som portlandit eller som kemisk komponent i porevæsken og de øvrige hydratfaser. Ved reaktionen dannes gips:



Portlandit+Svovltrioxid+Vand → Gips

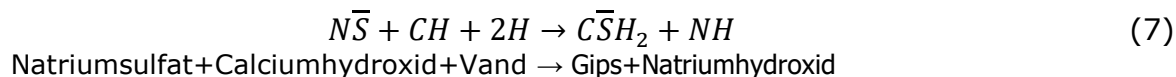
Den øgede gipsmængde vil i første omgang medføre at der sker en fuldstændig omdannelse af hydroxy-AFm til monosulfat. Derefter vil en fortsat tilførsel af gips og vand medføre, at monosulfaten omdannes til ettringit.



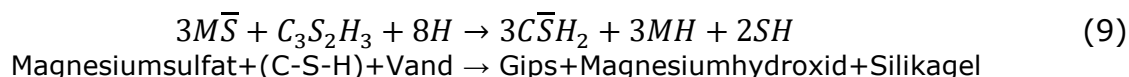
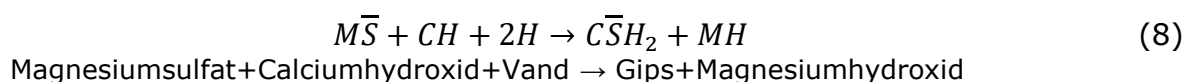
Efter at monosulfaten er opbrugt (dvs. at alt monosulfat er omdannet til ettringit), vil en yderligere tilførsel af sulfat primært resultere i udfældning af gips. Ved høje niveauer af sulfattilførsel, indbygges sulfat også i C-S-H. Er der samtidigt carbonat til stede, kan der under de rette temperatur- og fugtighedsforhold dannes Thaumasit, se herom i afsnit 19.11.5.

Der kan ske forskellige reaktioner, afhængigt af hvilken kation sulfat er bundet til. I havvand findes der natriumsulfat og magnesiumsulfat.

Natriumsulfat reagerer kun med calciumhydroxid. Ved reaktionen dannes gips og natriumhydroxid, og sidstnævnte holder pH stabilt (NaOH er en stærk base):



Magnesiumsulfat reagerer både med calciumhydroxid og C-S-H. Ved reaktionen dannes brucit $Mg(OH)_2$ og silikathydrat $2SiO_2 \cdot H_2O$. Dette medfører dels en nedbrydning af pastastrukturen og dels et fald i pH-værdien (idet $Mg(OH)_2$ er en svag base):



Der kan godt samtidig være monocarbonat, ettringit og gips til stede i cementpastaen, da der lokalt kan være forskelle på cementpastaens sammensætning.

19.11.3.2 Ekspansion forårsaget af ettringitdannelse

I forbindelse med sulfatreaktioner i cementpastaen vil stort set alle reaktioner medføre svind. Således vil omdannelsen af monosulfat til ettringit (ligning 6) medføre et svind på $40 \text{ cm}^3/\text{mol}$ i et lukket system, hvor der ikke tilføres vand udefra. Det er derfor ikke den kemiske reaktion, der i sig selv forårsager ekspansion i et lukket system. Hvis systemet er åbent og vandet tilføres udefra vil der omvendt ske en ekspansion, idet faststofvolumenet nu stiger med $248 \text{ cm}^3/\text{mol}$.



Figur 3. Reaktanterne (vand, gips og monosulfat) har et større volumen end reaktionsproduktet (ettringit), og ettringitdannelsen er derfor ikke ekspansiv, men faststofvolumenet stiger, og da vandet altid tilføres udefra, sker der en ekspansion, idet $V_{\text{ettringit}} > V_{\text{gips}} + V_{\text{monosulfat}}$.

Der findes flere teorier om, hvorfor beton revner i forbindelse med sulfatreaktioner, men mekanismerne bag de ekspansive reaktioner i forbindelse med sulfatreaktioner er stadig ikke fuldt forstået. De to mest populære forklaringer er:

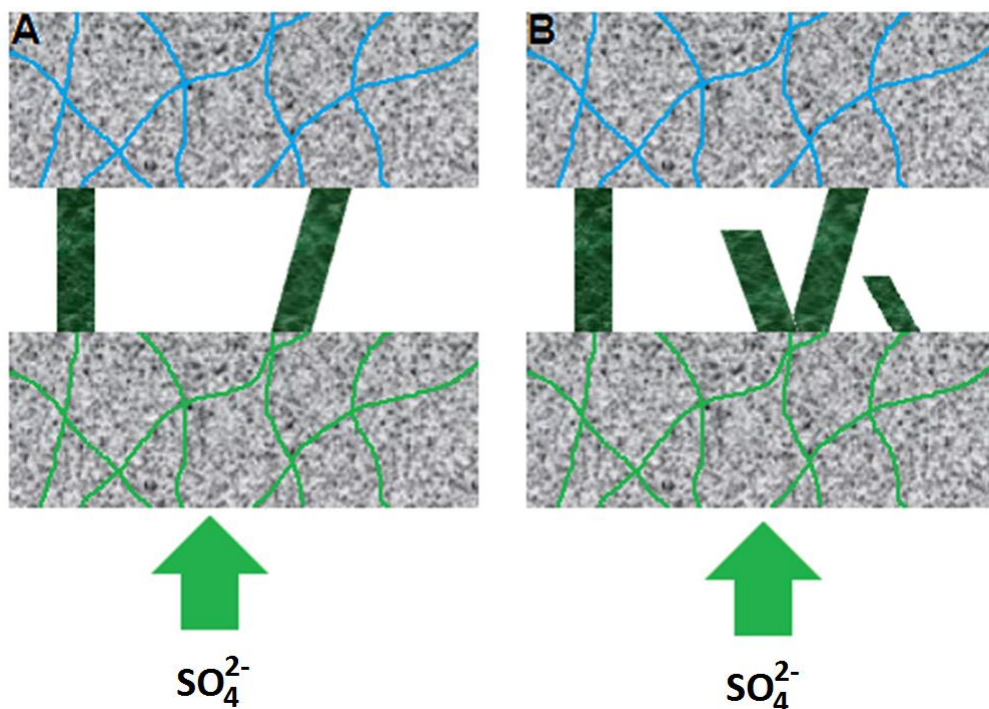
- 1) Rekrystallisering i kapillarporer og revner medfører revnedannelse.
- 2) Ettringit- og gipsdannelse i cementpastaen

Ad 1): Denne teori bygger på, at man ofte kan se ettringitkrystaller i porer og revner i forbindelse med sulfatangreb. Når man ved petrografi, SEM eller XRD konstaterer ettringit i porer og revner i beton, er det med overvejende sandsynlighed ikke ettringitdannelsen, der har forårsaget revnerne, men revnerne – dannet af andre mekanismer – der er fyldt ud med ettringit. Generelt er der ikke en veldefineret sammenhæng mellem ettringitdannelse i porer og observeret ekspansion.

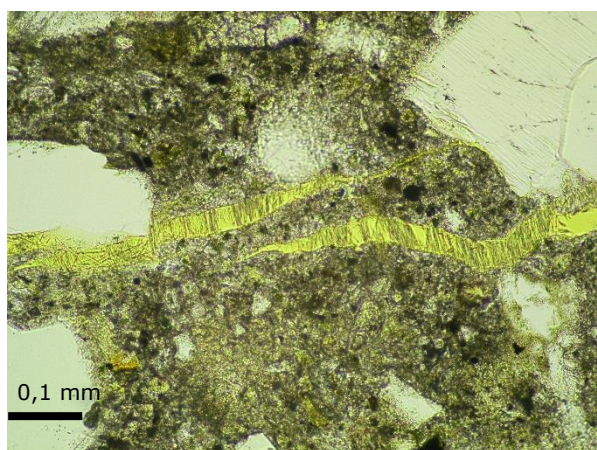
For krystalvækst i porer gør følgende forhold sig gældende:

- Jo større et krystal er, des mindre bliver dets specifikke overfladeareal, samt krumning. Små krystaller skal derfor overvinde et større tryk fra overfladespændingen i væsken for at vokse end store krystaller.
- Poretrykket stiger omvendt proportionalt med porediameteren, hvilket betyder, at et højt krystallisationstryk kun kan forekomme i små porer.
- Ettringit-krystaldannelse og vækst i små porer kræver større koncentration af sulfater i porevæsken, end krystaldannelse i store porer.

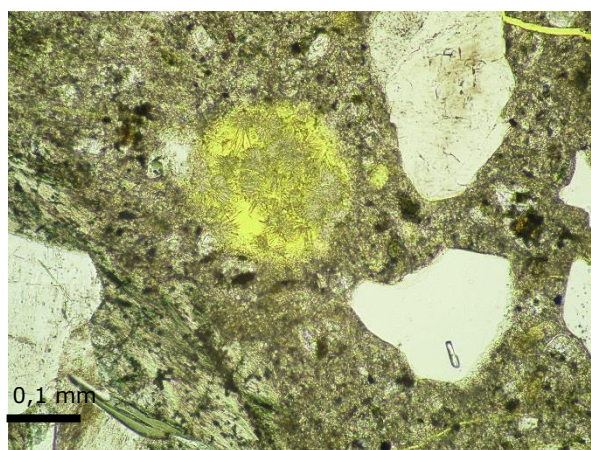
Dette betyder samlet, at krystalvækst primært vil ske ved dannelse af store krystaller i store porer. De maksimale krystallisationstryk, der kan opnås, er begrænset af graden af overmætning af sulfater i porerne, som er lav i store porer. Det er derfor ikke sandsynligt at krystallisationstrykket vil være i stand til at påvirke porevæggen med et tryk, der er stort nok til at det kan sprænge betonen. Derfor vil krystalvækst af ettringit sandsynligvis kun foregå i eksisterende porer og revner. Disse kan fx være dannet af alkalikiselreaktioner, eller kan være opstået pga. hærdevarmen. Den ettringit, der ses i disse revner, er sekundære udfældninger forårsaget af krystalvækst, dvs. at det er store krystaller, der vokser på bekostning af små krystaller. Det er mest favorabelt for ettringitkrystaller at vokse i disse revner – men ettringit vil altså næppe være årsagen til revnerne! I Figur 4 er krystalvæksten i en pore illustreret.



Figur 4 Krystaller, der som ettringit vokser ud fra overfladen, får tilført væske fra overfladen af betonen. A) De vokser derfor nedefra, og danner nåleformede krystaller. B) Hvis krystallen møder modstand, fordi den rammer den modstående væg, vil væksten i tilstødende krystaller favoriseres. Dette medfører, at krystallerne vokser i tilfældige retninger, og at der vil være luft imellem dem.



Figur 5. Tyndslib: Ettringitkrystaller i revne.



Figur 6. Tyndslib: Ettringitkrystaller i luftpore.

Ad 2): I C-S-H'en, er gelporer ca. 2 nm, hvilket er 20-200 gange mindre end kapillarporerne i cementpastaen. Gelporerne er så små, at der kan opstå et krystallisationstryk, der sandsynligvis er stort nok til at give ekspansion og revnedannelse.

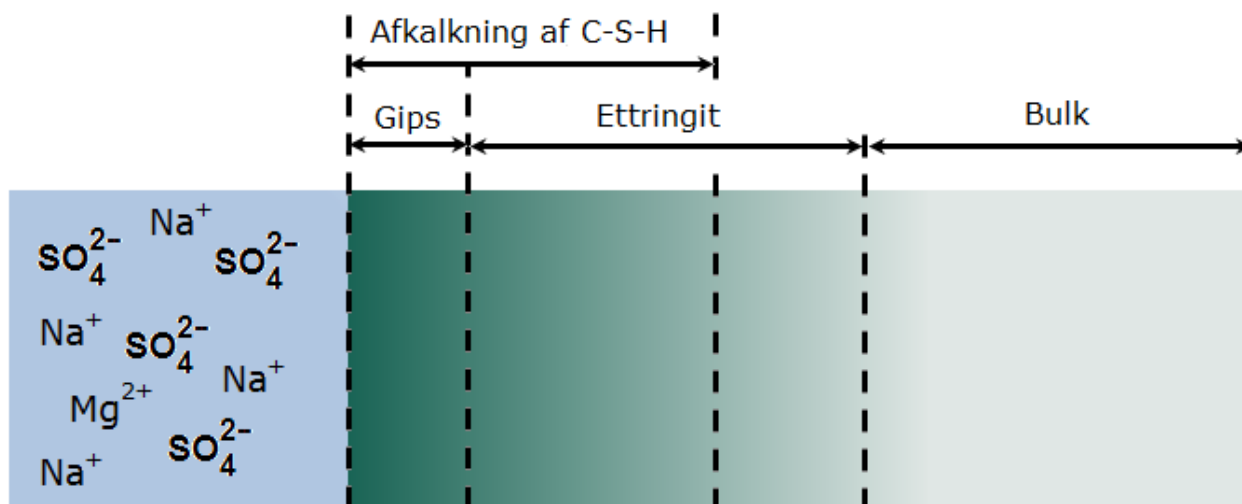
Sulfaterne reagerer først med CH, ureageret C_3A og monosulfat, hvorved der dannes nanokrystaller af ettringit i C-S-H'en. Disse ser ikke ud til at medføre nogen særlig

revnedannelse. Når C_3A og monosulfat er opbrugt lokalt, reagerer sulfaterne med CH og danner gips. Hvis gipsdannelsen sker i gelporerne, vil dette medføre ekspansive reaktioner. Den primære kilde til calcium er calciumhydroxid i porevæsken. Hvis calciumhydroxid lokalt er opbrugt, kan der frigives calcium fra C-S-H, som dermed afkalkes. Dette medfører, at cementpastaen nedbrydes, at bindingen mellem cementpasta og tilslag bliver forringet, samt at betonen smuldrer i overfladen.

Selvom ettringitdannelsen ikke ser ud til at være den primære årsag til revnedannelse, er der meget der tyder på, at ettringitdannelse alligevel spiller en vigtig rolle, idet eksterne sulfatangreb er værst, når cementen indeholder meget C_3A . Dette skyldes, at den potentielle mængde af ettringit, der kan dannes, afhænger af mængden af C_3A . Samtidig starter ettringitdannelse en nedbrydning af materialet, som medfører, at der kan ske andre skadelige reaktioner.

Skadesmekanismen afhænger af hvilken alkalimetation der er knyttet til sulfaten. Hvis sulfat er bundet til natrium, vil der primært ske revnedannelse. Hvis sulfat er bundet til magnesium, vil der primært ske en nedbrydning af C-S-H, samt et fald i pH. Ved lav pH er ettringit ikke stabilt og nedbrydes til monosulfat. Herved frigives der sulfat, som kan reagere med CH og danne gips.

Ved sulfatindtrængning dannes en angrebsfront, som bevæger sig indad i betonen. Koncentrationen af sulfater er størst nær overfladen, og når monosulfaten og hydroxy-AFm er opbrugt, vil der dannes gips. På Figur 7 er det illustreret, hvorledes de ovennævnte omdannelser danner en angrebsfront ind i betonen.



Figur 7. Angrebsfront ved sulfatangreb.

19.11.4 Internt sulfatangreb

Interne sulfatangreb forårsages af sulfater, der er til stede i den friske betonblanding. Interne sulfatkilder kan være:

- Calciumsulfat (gips/anhydrit) der tilsættes cementen for at styre afbindings-tidspunktet

- Sulfatholdige komponenter i tilslagene
- Sulfatholdige komponenter i tilsætninger og tilsætningsstoffer
- Blandevand.

19.11.4.1 Forsinket ettringitdannelse

Forsinket ettringitdannelse (forkortet DEF efter det engelske udtryk "Delayed Ettringite Formation") er et sulfatangreb, der forårsages af interne sulfatkilder, i beton der har været udsat for høje hærdetemperaturer.

De høje temperaturer kan fx skyldes, at temperaturen i betonen stiger under hydratiseringen, eller ved varmhærdning af betonen. Ettringit er ikke stabil ved temperaturer over 60-70°C i cementpastaen. Derfor vil den ettringit, der er dannet i de første timer af hydratiseringen, blive ustabil og omdannes til monosulfat. Den overskydende sulfat vil adsorberes i calciumsilikathydrat fasen, C-S-H, der udgør 50-60 % af den færdighydratiserede cement. Dermed er der dannet en intern sulfatkilde. Når temperaturen falder - og hvis der er frit vand tilstede - kan sulfationerne i C-S-H'en senere frigives og monosulfat omdannes til ettringit, hvilket medfører en ekspansion i C-S-H'en.

Da ettringit dannelse kan tage flere måneder eller år, kaldes processen "Forsinket ettringitdannelse" (DEF). Mængden af ettringit, der kan dannes pga. DEF, er begrænset af både mængden og forholdet mellem sulfater og aluminater i den friske betonblanding.

DEF opstår kun i beton, der har været udsat for høje hærdetemperaturer. De interne sulfatkilder kan ikke uden høj temperatur medføre DEF, da deres tilstedeværelse blot vil betyde at der dannes ettringit, mens betonen er i den plastiske fase, hvor vandet ikke tilføres udefra, hvorfor reaktionen ikke er ekspansiv, jf. Figur 3.

Sulfat, der frigives langsomt fra fx tilslag, vil heller ikke kunne medføre ekspansion, idet sulfaten vil blive udfældet i korngrænsen og ikke jævnt fordelt i C-S-H'en. Af samme grund vil DEF heller ikke kunne forårsages af et eksternt sulfatangreb. Ettringitdannelsen efter varmhærdningen medfører ikke altid ekspansion, da der også skal være vand til stede.

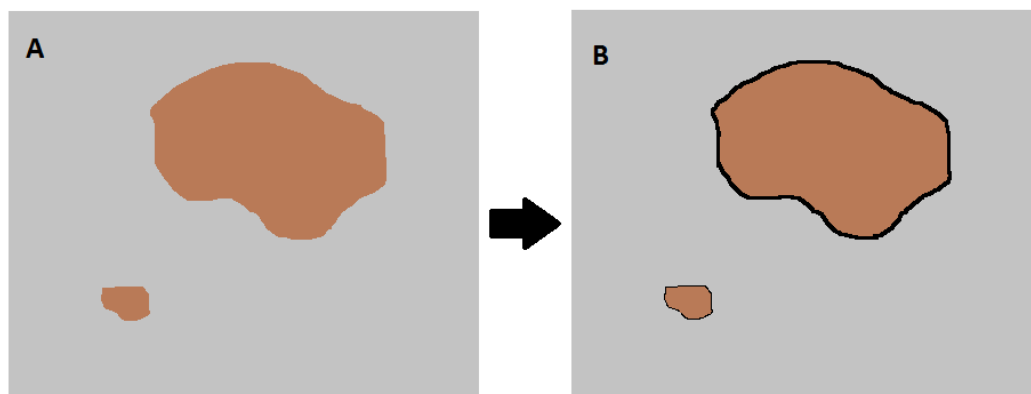
19.11.4.2 Ekspansionsmekanismer i forbindelse med DEF

I forbindelse med internt sulfatangreb er sulfaten allerede til stede i C-S-H'en. Dannelse af ettringit i C-S-H'en sker ved en reaktion mellem monosulfat, vand og sulfat.

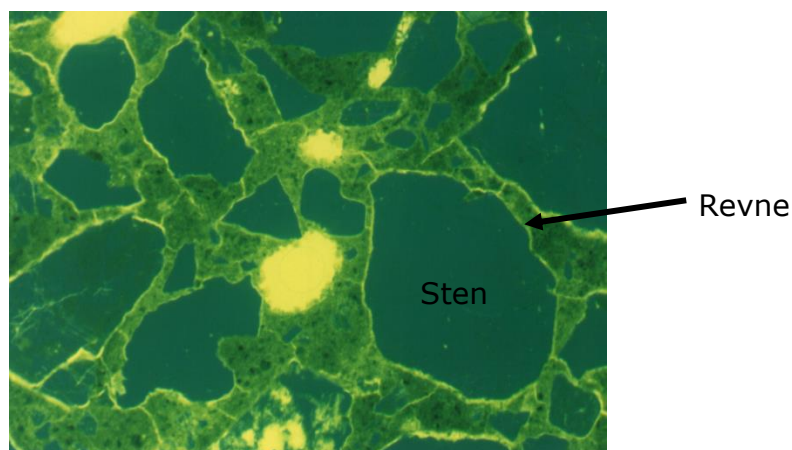
Mikrostrukturelle undersøgelser viser, at høje hærdetemperaturer medfører, at monosulfat og sulfat vil være jævnt fordelt i C-S-H'en umiddelbart efter nedkølingen. I forbindelse med DEF ses det også, at ettringitdannelsen - og den efterfølgende krystalvækst - også sker jævnt fordelt i C-S-H'en i de små gelporer. Gelporerne er så små, at der kan opstå et krystallisationstryk, der sandsynligvis er stort nok til at give ekspansion og revnedannelse.

Ekspansionen sker homogent i cementpastaen, og da tilslagene ikke ekspanderer, medfører dette, at der opstår revner i overgangszonen mellem tilslag og cementpasta. Jo større tilslagene er, des større bliver revnerne, se Figur 8. Dette skyldes, at cementpastaen ekspanderer homogent pga. dannelsen af ettringit krystaller, mens tilslagene bevarer formen. Efterfølgende kan revnerne blive fyldt med ettringit. [1], [2].

Reaktionen forløber kun, hvis der tilføres vand udefra. Selvom pastaekspansionen er homogen, vil reaktionen derfor normalt starte fra overfladen og ind i betonen, sammen med vandindtrængningen. Større mængder ettringit i luftporer og revner, vil omvendt være en indikator for petrografen for, at der er vandpåvirkning – men naturligvis kun som en del af det samlede helhedsbillede.



Figur 8. DEF ekspansion ved tilslag. A) Cementpasta med sten inden DEF. B) Revnedannelse omkring sten efter DEF. Revnerne bliver størst omkring store tilslag.



Figur 9. Tyndslib: DEF omkring sten i varmehærdet beton. Den markerede sten er ca. 8 mm i diameter.

19.11.5 Thaumasitdannelse

Thaumasit er et calcium-silikat-sulfat-carbonat hydrat, $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, der dannes i beton ved reaktion mellem C-S-H, carbonater, sulfater og vand. Thaumasit nedbryder C-S-H, så cementpastaen - ved større angreb - får en tandpastalignende konsistens og en væsentlig reduktion i styrken.

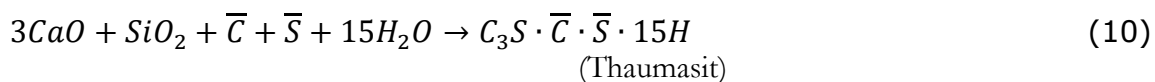


Figur 10. Thaumasitangreb. Under en iltnings-trappe i et vandværk -over vandlinjen - fandt man i forbindelse med et eftersyn dette thaumasit-angreb. Betonen "hang i laser" eller guirlander i luftrummet på trappens underside. Søjlen nederst i billedet har en diameter på ca. 20 cm. Betonen kunne skrælles af ved håndkraft, og betonen var omdannet til et fedtet hvidt materiale [4].

Følgende betingelser er en forudsætning for dannelsen af Thaumasit:

- Tilførsel af sulfater og/eller sulfider
- Tilstedeværelsen af carbonat
- Høj relativ fugtighed
- Lav temperatur (<15 °C)
- Normalt sker reaktionen kun ved lave temperaturer, men der er også set enkelte angreb ved højere temperaturer (20-25 °C).

Reaktionen forløber som vist i formel (10):



Det ses, at dannelsen af thaumasit, $C_3S \cdot \bar{C} \cdot \bar{S} \cdot 15H$, kræver tilstedeværelsen af tre anioner; silikat, carbonat og sulfat, forbundet med en kation; calcium.

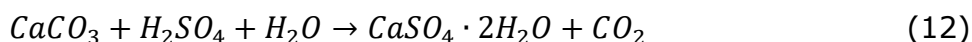
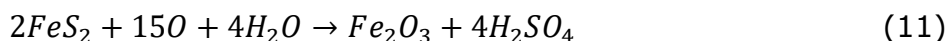
Bidraget af silikat, SiO_3^{2-} kommer fra uhydratiserede klinker, eller fra C-S-H, hvilket er hovedårsagen til at betonen mister sin styrke. Carbonat kommer normalt fra cement, tilslag eller kalkfiller og ved carbonatisering. Sulfater tilføres fra det omgivende miljø. Der skal være forholdsvis høje koncentrationer af sulfater, før der dannes thaumasit (se Figur 2).

Porevæsken i beton uden større indhold af pozzolaner som fx flyveaske er en mættet opløsning af calciumhydroxid. Calciumhydroxids opløselighed stiger ved faldende temperaturer, hvilket muligvis er årsagen til, at risikoen for at der dannes thaumasit, stiger ved faldende temperaturer. Der er dog også konstateret enkelte tilfælde af thaumasitdannelse ved højere temperaturer.

Da C_3A ikke indgår i dannelsen af thaumasit, kan thaumasitdannelse ikke forhindres ved anvendelse af såkaldt sulfatbestandig cement, idet den gængse beskrivelse af sulfatbestandigheden af Portland cement er relateret til C_3A -indholdet.

Thaumasitdannelse anses for en sjælden sulfatreaktion i Danmark, men det kan ikke udelukkes, at dette delvis kan skyldes, at man ikke altid er opmærksom på thaumasit ved tekniske undersøgelser af skadet beton. Thaumasits krystalstruktur er næsten magen til ettringits, idet $Si(OH)_6^{2-}$ erstatter $Al(OH)_6^{3-}$ og $(2CO_3^{2-} + 2SO_4^{2-})$ erstatter $3SO_4^{2-} + 2H_2O$. Ligesom ettringit, observeres thaumasit ofte i overgangszonen mellem tilslag og pasta. Da ettringit og thaumasit ser næsten ens ud i lysmikroskopet, eller i en SEM-analyse, er det i praksis svært at skelne mellem ettringit og thaumasit [1]. Det er derfor vigtigt, at man vurderer om betingelserne for at der dannes Thaumasit er til stede, når man vurderer, hvorvidt der tale om et ettringitangreb eller et thaumasitangreb.

I udlandet er der set en del thaumasitangreb. I England ses thaumasitangreb primært på fundamenter, moler, terrændæk, fortove og spildevandsrør, men der er også eksempler på thaumasitangreb på dæmninger samt bil- og togtunneller i de Italienske alper. Risikoen øges kraftigt i permeabel forstyrret lerjord med pyrit (svovlkis). Ved iltning omdannes pyrit til svovlsyre, som reagerer med calciumcarbonat i leret og danner calciumsulfat:

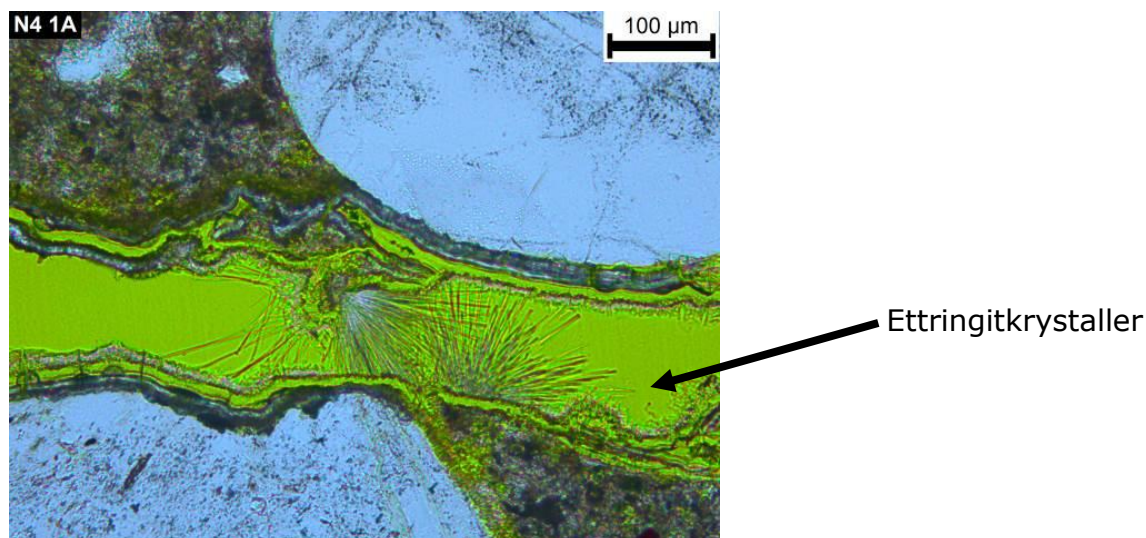


Da pH-værdien i grundvandet falder pga. svovlsyren, vil der ske en udludning af calciumhydroxid fra overfladen, samtidig med at overfladen bliver eksponeret for sulfater. Da temperaturen i jorden er lav, og fugtigheden høj, vil risikoen for thaumasitangreb stige. I uforstyrret ler vil grundvandet kun bevæge sig langsomt, og der vil ikke ske en iltning af pyrit, og dermed er risikoen for thaumasitangreb minimal.

19.11.6 Sulfatangreb i kombination med andre nedbrydningsmekanismer

19.11.6.1 Alkalikiselreaktioner og sulfatreaktioner

Der er ikke en direkte sammenhæng mellem AKR og ettringitdannelse i forbindelse med sulfatangreb. Ettringitdannelse forekommer primært i revner, der er dannet pga. af andre skademekanismer, herunder AKR-revner – se Figur 11. Dannelsen af revner kan være med til at øge indtrængning af vand samt uønskede ioner, som fx sulfat.



Figur 11. Foto af tyndslib. Udfældning af ettringit i revne med AKR-gel.

Hvis sulfatindholdet er højt, vil et højt alkaliindhold medføre øget ekspansion i forbindelse med DEF. I beton, hvor der forekommer AKR, vil der derfor også ses en øget ekspansion pga. DEF. Omvendt vil DEF også kunne medføre revnedannelse, som kan øge indtrængningen af alkalier, og dermed øge risikoen for AKR.

19.11.6.2 Carbonatisering og sulfatreaktioner

Carbonatisering sænker pH i overfladen. Da ettringit ikke er stabilt ved lave temperaturer, vil der i forbindelse med sulfatindtrængning dannes gips i overfladen, og ettringitfronten vil blive skubbet indad i betonkonstruktionen.

19.11.6.3 Binding af chlorider og sulfater

I beton kan chlorider bindes som Fridelsalt:

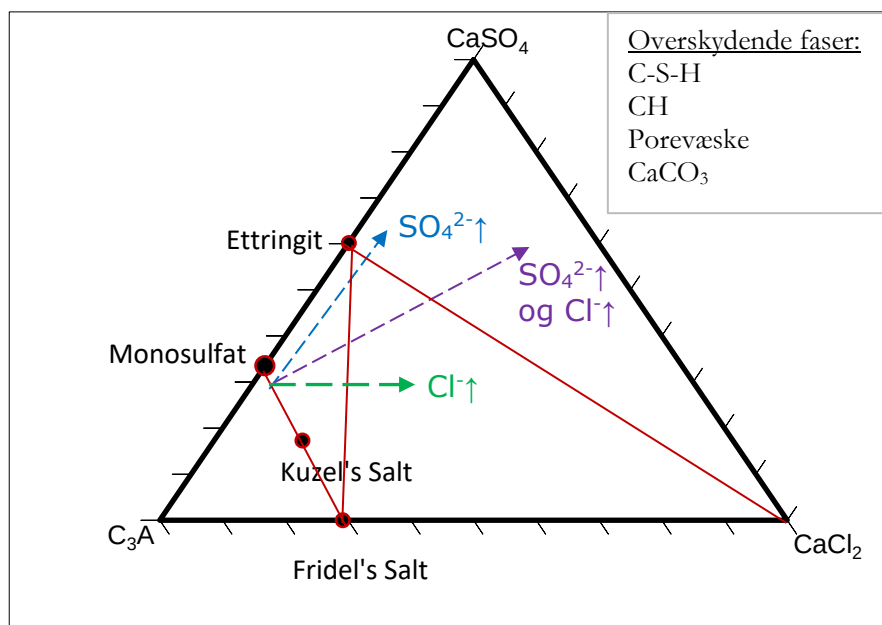


Fridelsalt er kun en af flere mulige reaktioner. Hvis der er sulfat tilstede kan der dannes Kuzel's salt:



Kuzel's salt binder kun halvt så mange chlorider som Fridelssalt.

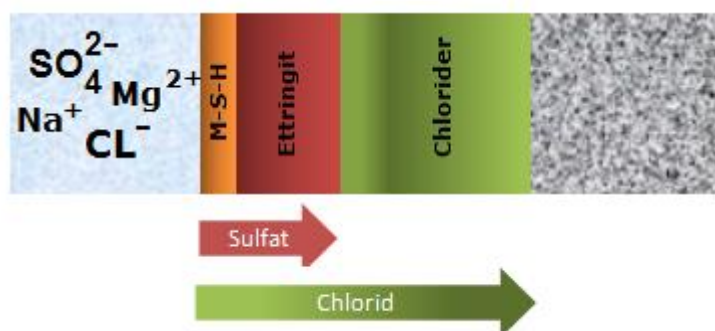
I Figur 12 er fasediagrammet for $C_3A - CaSO_4 - CaCl_2$ vist. Det ses, at hvis der er chloridioner tilstede, samtidig med sulfationer, vil det mindske mængden af de dannede ettringit. Laboratorieforsøg tyder på at ekspansionen er mindre for prøveemner der er eksponeret i en væske med natriumsulfat og natriumchlorid, end i væsker hvor der udelukkende er natriumsulfat [3].



Figur 12. Ternært fasediagram for $C_3A - CaSO_4 - CaCl_2$. Enhederne på akserne er vægt%. Den blå pil viser hvilke faser der dannes, hvis SO_3 tilføres systemet. Den lilla pil viser hvilke faser der vil dannes, hvis der tilføres SO_4^{2-} og chlorider til systemet samtidig. Den grønne pil viser hvilke faser der dannes, hvis chloridindholdet øges.

Hvis sulfaterne er knyttet til magnesium, i form af magnesiumsulfat, vil omdannelse af magnesiumsulfat til calciumsulfat medføre at pH falder, som beskrevet i afsnit 19.11.3. Dette betyder at såvel ettringit som Fridelsalt bliver ustabil. I overfladen vil der dannes magnesiumsilikat

Fridelssalts og Kuzel's salts stabilitet er pH-afhængig, hvilket betyder at chloriderne frigives til porevæsken, hvis pH falder, fx pga. carbonatisering. Pga. udludning og carbonatisering er pH lavere mod overfladen end længere inde i betonen. Samtidig vil et stigende sulfatindhold medføre at der dannes ettringit frem for Fridelsalt, som det også fremgår af Figur 12. Dette bidrager til at chloridfronten bliver skubbet ind i betonen, således at chloridkoncentrationen bliver lav et stykke ind i betonen, hvorefter koncentrationen stiger. Man ser samme proces ved almindelig udludning eller carbonatisering, hvor forholdet udelukkende skyldes fald i pH.



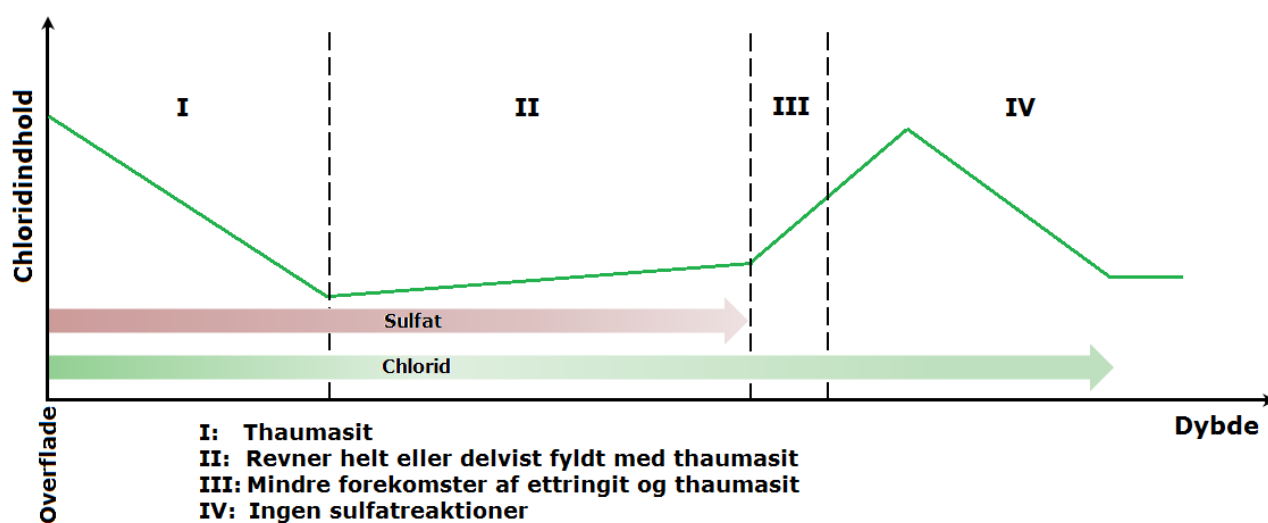
Figur 13. Ettringitfront og chloridfront ved indtrængning af sulfater og chlorider i beton.

19.11.6.4 Chloridindtrængning og thaumasit

Hvis konstruktionen er udsat for thaumasitangreb og chloridindtrængning, vil risikoen for armeringskorrosion stige. I Figur 14 er et eksempel på et chloridprofil i beton, der er udsat for thaumasitangreb.

Når der er overskud af CaSO_4 dannes thaumasit (eller gips ved højere sulfatkonzentrationer som vist på Figur 2). Alt C_3A er samtidigt bundet som ettringit. Da alt C_3A er opbrugt, kan Cl ikke bindes i Fridelsalt. Dette medfører at koncentrationen af Cl stiger i porevæsken.

I zone I vil der primært dannes thaumasit, der ikke yder modstand imod chloridindtrængning. Da chloriderne ikke kan bindes til cementpastaen, er de frie i porevæsken, og vil kunne trænge længere ind i betonen. Zone II er et overgangsområde, hvor sulfatkonzentrationen er faldende. Der dannes derfor en faldende mængde thaumasit samt evt. lidt ettringit i revner. I zone III er der kun få sulfatreaktioner, og da AFm faserne er stabile i dette område, kan chloriderne bindes i cementpastaen. I zone IV sker der en opkoncentrering af chlorider i cementpastaen, og chloridkoncentrationen stiger til et niveau der i nogle tilfælde vil overstige koncentrationen i overfladen. Når zone IV når ind til armeringen, vil risikoen for korrosion stige.



Figur 14. Chloridprofil i beton udsat for thaumasitangreb.

19.11.7 Faktorer der påvirker sulfatbestandigheden

Cementtype

Jo højere aluminiumsindholdet er i cementpastaen, jo mere ettringit vil der potentielt kunne dannes. Sulfatbestandig cement er cement med lavt aluminiumsindhold. Da den største aluminiumskilde i beton er C_3A , stilles der kun krav til, at dette klinkermineral begrænses i en sulfatbestandig cement.

I cementstandarden DS/EN 197-1 defineres der 3 kategorier af sulfatbestandige rene (CEM I) portlandcementer:

- | | |
|------------|--|
| CEM I-SR 0 | Sulfatbestandig portlandcement (indholdet af C_3A i klinker = 0 %) |
| CEM I-SR 3 | Sulfatbestandig portlandcement (indholdet af C_3A i klinker $\leq$ 3 %) |
| CEM I-SR 5 | Sulfatbestandig portlandcement (indholdet af C_3A i klinker $\leq$ 5 %). |

Da aluminium ikke indgår i thaumasitdannelsen, vil en sulfatbestandig cement ikke mindske risikoen for thaumasitangreb.

Desuden definerer EN 197-1 cementerne CEM III/B-SR og CEM III/C-SR som sulfatbestandige. Det er cements med store indhold af højevnsslagge. Desuden er puzzolancementerne CEM IV/A-SR og CEM IV/B-SR sulfatbestandige, hvis C_3A -indholdet i klinkedelen er mindre eller lig med 9 %.

Puzzolaner

Flyveaske (klasse F), mikrosilica og slagge må indeholde mellem 2 og 3 % sulfat. Alligevel har puzzolaner en positiv effekt på sulfatbestandigheden. Dette skyldes at:

1. Puzzolaner reducerer cementindholdet, hvilket giver mindre C_3A -indhold
2. Betonen bliver tættere, hvilket modvirker sulfatindtrængningen
3. Mængden af CH reduceres

Carbonatindhold

I beton med højt carbonatindhold vil der være øget risiko for thaumasitangreb ved lave temperaturer. Sulfatbestandig cement yder ingen beskyttelse mod thaumasitangreb. Man må derfor undgå tilslag og tilsætninger med højt carbonatindhold (kalkfiller) i miljøer, hvor der er risiko for thaumasitdannelse.

Betonrecept

Den mest effektive måde at forhindre eksterne sulfatangreb er, at forhindre eller forsinke sulfaternes indtrængning i betonen. Det er derfor vigtigt at sammensætte en god, tæt beton, med et lavt v/c-forhold.

Udførelse

Oftes ses sulfatangreb lokalt omkring støbefejl, fx stenreder, og i dårligt udførte støbeskel. Man skal derfor være ekstra omhyggelig med udstøbningen i miljøer, hvor der er højt sulfatindhold.

Høje temperaturer under hærkning, herunder varmhærkning af beton, giver risiko for DEF, og bør derfor undgås.

19.11.8 Målemetoder

Der findes ikke standardiserede målemetoder til at forudse, hvordan en given beton reagerer på et sulfatangreb.

En ofte anvendt metode er dog, at eksponere tynde skiver af beton i vand med høje koncentrationer af natriumsulfat eller magnesiumsulfat med henblik på at accelerere reaktionerne. Dette giver generelt meget større ekspansion, end man vil kunne måle i virkeligheden. Især magnesiumsulfat giver meget store ekspansioner, fordi magnesiumsulfat nedbryder cementpastaen mere end natriumsulfat.

19.11.9 Referencer

- [1] H. Taylor, C. Famy og K. Scrivener, »Delayed ettringit formation,« Cement and Concrete Research, pp. 683-693, January 2001.
- [2] C. Famy, "Expansion of heat-cured mortars," Imperial College of Science, Technology and Medicine (University of London), London, 1999.
- [3] M. Zhang, J. Chen, L. Yunfeng, D. Wang og Y. Jian, »Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate-chloride ions,« Construction and Building Materials , årg. 39, pp. 26-32, 2013.
- [4] K. Eriksen, »Beton bliver blød som smør, når thaumasit er på spil,« i Dansk Betondag, Svendborg, 2004.
- [5] J. Skalny, J. Marchand og I. Older, Sulfate Attack on Concrete, London: Spon Press, 202.
- [6] P. K. Metha, Concrete in the marine environment, Elsevier Applied Science, 1991.
- [7] J. Stark, »Frost resistance with and without deicing salt-a purely physical problem,« i Proceedings of the International RILEM Workshop, Frost Resistance of Concrete, London, UK, 1997.
- [8] T. Matschei og F. P. Glasser, »Temperature dependence, 0 to 40 C, of the mineralogy of Portland cement paste in the presence of calcium carbonate,« Cement and Concrete Research, nr. 40, pp. 763-777, 2010.