

# **DIE AUSWIRKUNGEN DER ALKALITÄT DER PORENLÖSUNG AUF EINE ALKALI-KIESELSÄURE-REAKTION**

Matthias Böhm<sup>\*</sup>, Silvan Baetzner

Verein Deutscher Zementwerke, Abteilung Zementchemie,  
Tannenstraße 2, D-40476 DÜSSELDORF

## **Übersicht**

Es werden die Ergebnisse einer Studie präsentiert, die eine Korrelation zwischen der Schädigung von Betonen mit verschiedenen Gesteinskörnungen durch eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) und der Alkalität der entsprechenden Porenlösungen zeigen. Der Schädigungsgrad wurde anhand von Längenänderungsmessungen bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Schädigung der Betone mit verschiedenen Portlandzementen unter ansonsten gleichen Bedingungen (Gesteinskörnung, Zementgehalt, w/z-Wert) von der Alkalität der Porenlösung des entsprechenden Zementsteins abhängt.

Die Experimente mit latent-hydraulischen und puzzolanischen Stoffen zeigen, dass ihr Beitrag zur Vermeidung einer schädigenden AKR hauptsächlich auf der Verringerung der Alkalität der Porenlösung durch ihre spezifischen Hydratationsreaktionen und -produkte basiert. Allerdings scheinen auch andere Faktoren den Reaktionsgrad zu beeinflussen.

**Schlagwörter:** Alkali-Kieselsäure-Reaktion, Porenlösung, Alkalität, Dehnung, Hüttensand, Flugasche

## **1 EINLEITUNG**

Eine schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion kann in einem Beton nur auftreten, wenn die Gesteinskörnungen alkaliempfindliche Bestandteile enthalten, wenn die Porenlösung hoch alkalisch ist und wenn genügend Feuchtigkeit zur Verfügung steht. Um Schäden durch eine AKR zu vermeiden, muss mindestens einer dieser drei Faktoren ausgeschlossen werden.

Demzufolge kann einer AKR vorgebeugt werden, indem der pH-Wert der Porenlösung unter ein kritisches Niveau abgesenkt wird, so dass die Reaktion alkaliempfindlicher Bestandteile reduziert oder sogar verhindert wird. Niedrige Hydroxidionenkonzentrationen können zum einen durch den Einsatz von Portlandzementen (PZ) mit niedrigen Alkaligehalten [1][2], zum anderen durch die Verwendung von Portlandkompositzementen mit latent-hydraulischen oder puzzolanischen Hauptbestandteilen oder von Hochofenzementen [2][3] erreicht werden.

Da sich die Löslichkeiten verschiedener alkaliempfindlicher Bestandteile unterscheiden [4], muss davon ausgegangen werden, dass die kritischen pH-Werte von Gesteinskörnungen, die diese Bestandteile in unterschiedlichen Anteilen enthalten, nicht übereinstimmen. Bei bekanntem kritischem pH-Wert einer Gesteinskörnung könnten Betonrezepturen mit Zementen entwickelt werden, die nicht zu Schäden durch eine AKR führen.

Die meisten nationalen Regelwerke bezüglich AKR lassen nur die Verwendung einer begrenzten Auswahl alkaliarmer Zemente zu, wenn potentiell alkaliempfindliche Gesteinskörnungen in bestimmten Bauwerken eingesetzt werden sollen, unabhängig von den Unterschieden in der Alkaliempfindlichkeit verschiedener Gesteinskörnungen. Ein auf kritischen pH-Werten basierender Ansatz könnte eine flexiblere Kombination von potentiell alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen mit verschiedenen Zementen ermöglichen, ohne das Risiko einer schädigenden AKR zu erhöhen.

Um den Einfluss der Alkalität der Porenlösung auf den Verlauf einer AKR in Betonen mit unterschiedlichen alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen zu untersuchen, wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. Aus zwei Mischungsserien wurden Betonprobekörper hergestellt. Die Probekörper wurden ein Jahr lang bei 40 °C über Wasser gelagert und die Längenänderungen bestimmt. Gleichzeitig wurden aus allen Zementen, die in den Betonmischungen eingesetzt wurden, Zementleime hergestellt. Aus den entsprechenden Zementsteinen wurden die Porenlösungen ausgepresst und auf ihre Alkalität hin untersucht. Die Hydroxidionengehalte der Porenlösungen dieser Proben können als die jeweils höchste Alkalität interpretiert werden, der die Gesteinskörnungen in den Betonen potentiell ausgesetzt sind.

---

\* Anfragen an: [boe@vdz-online.de](mailto:boe@vdz-online.de)

In der ersten Serie von Betonmischungen wurde ein alkaliarmer PZ (0,55 M.-%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$ ) verwendet. Der Alkaligehalt wurde durch die Zugabe verschiedener Mengen von NaOH und KOH zum Zugabewasser verändert. Das molare NaOH/KOH-Verhältnis wurde dabei so gewählt, dass es dem im Zement entsprach. Die so hergestellten Zementleime hatten, bezogen auf den trockenen Zement, Alkaligehalte von 0,70, 0,80, 0,90 und 1,00 M.-%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$ . Zum Vergleich wurde außerdem ein PZ mit einem Alkaligehalt von 1,00 M.-% eingesetzt. In dieser Versuchsreihe wurde ausschließlich der Einfluss der Alkalität der Porenlösung auf eine AKR untersucht.

In der zweiten Serie von Betonmischungen wurden ein alkalireicher PZ (1,26 M.-%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$ ) sowie mehrere Zemente mit unterschiedlichen Anteilen an Hüttensand (S) und Flugasche (FA) eingesetzt. Letztere wurden durch Mischung des alkalireichen PZ mit S und FA im Labor hergestellt. In dieser Versuchsreihe wurde untersucht, ob der Hüttensand und die Flugasche nur durch ihren Einfluss auf die Alkalität der Porenlösung eine AKR beeinflussen, oder ob sich die entsprechenden Betone anders verhalten als solche mit PZ und einer vergleichbar alkalischen Porenlösung.

In beiden Serien wurde bei ausgewählten Mischungen der Zementgehalt variiert, um den Einfluss dieses Faktors zu erfassen.

## **2 MATERIAL UND METHODEN**

### **2.1 Material**

#### *Gesteinskörnungen*

Als grobe Gesteinskörnungen (2-16 mm) in den Betonmischungen wurden vier verschiedene alkaliempfindliche Gesteinskörnungen aus Deutschland verwendet. Sie sind in Tabelle 1 aufgelistet. Diese Gesteinskörnungen repräsentieren die Gesteinskörnungsarten, die in Deutschland gemäß der Alkali-Richtlinie des DAfStb [5] hinsichtlich ihrer Alkaliempfindlichkeit zu prüfen sind. Alle Gesteinskörnungen wurden vom jeweiligen Produzenten in Lieferungen von jeweils mehreren hundert kg zur Verfügung gestellt. Die erforderlichen Mengen wurden durch Probenahme und Probenteilung gewonnen.

Als feine Gesteinskörnung (0-2 mm) wurde in allen Mischungen ein natürlicher Quarzsand verwendet.

#### *Zemente*

Gemäß den in Kapitel 1 beschriebenen Mischungszusammensetzungen wurden drei verschiedene Portlandzemente (CEM I 32,5 R gemäß [6]) sowie fünf verschiedene Portlandkomposit- und Hochofenzemente verwendet. Ein PZ (Z1a00) wurde durch die Zugabe verschiedener Mengen von NaOH und KOH zum Zugabewasser modifiziert. Die Portlandkomposit- und Hochofenzemente wurden durch die Mischung verschiedener Anteile von S und FA mit verschiedenen Anteilen des PZ Z3a00 im Labor hergestellt. Die Mischungen wurden in einem Eirichmischer 15 min lang homogenisiert. Die verschiedenen Zemente sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Der Hüttensand erfüllt die Anforderungen gemäß [6]. Die Flugasche erfüllt die Anforderungen gemäß [7] und entspricht somit einer Class-F-Flugasche nach [8].

#### *Zusatzmittel*

Einige Betonmischungen zeigten eine sehr schlechte Verarbeitbarkeit. In diesen Fällen wurde der Mischung etwa 1 M.-% (bezogen auf den Zement) eines Fließmittels mit einem niedrigen Alkaligehalt (0,5 M.-%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$ ) zugegeben.

### **2.2 Herstellung und Untersuchung der Zementsteine**

#### *Mischungszusammensetzungen*

Alle in Tabelle 2 aufgeführten Zemente wurden zur Herstellung von Zementsteinprobekörpern mit einem w/z-Wert von 0,45 verwendet.

#### *Herstellung der Zementsteine*

Nach dem Mischen der Zemente mit Wasser oder mit NaOH/KOH-Lösungen bei  $20 \pm 2$  °C wurden die Zementleime sofort luftblasenfrei in dicht verschließbare 300-ml-PE-Flaschen eingefüllt. Um Sedimentation zu vermeiden, wurden die Flaschen 24 h lang in einem Taumelmischer in Bewegung gehalten. Anschließend wurden die Flaschen bei 40 °C gelagert.

#### *Lagerung und Gewinnung der Porenlösungen*

Nach unterschiedlichen Hydratationszeiten (7, 28, 90, 180 und 365 d) wurde je eine Flasche jeder Mischung aufgeschnitten und die zylindrischen Zementsteinprobekörper wurden in einer

Auspressvorrichtung eingespannt. Bei Drücken von bis zu 260 MPa wurden die Porenlösungen gewonnen, mit einem 0,45- $\mu\text{m}$ -Filter filtriert und in PP-Röhrchen gefüllt. Die Röhrchen wurden mit Argon gespült und sofort dicht verschlossen.

#### *Untersuchung der Porenlösungen*

Die Porenlösungsproben wurden auf ihre Alkalität hin untersucht. Die pH-Werte wurden mit 0,1 M HCl in einem Titrator (Mettler Toledo DL55) mit pH-Elektrode (DG111) bestimmt.

### **2.3 Herstellung und Untersuchung der Betone**

#### *Mischungszusammensetzungen*

Für die beiden in Kapitel 1 beschriebenen Versuchsreihen wurden Betonmischungen mit einem w/z-Wert von 0,43 und einem Zementgehalt von 600 kg/m<sup>3</sup> hergestellt. Mit einigen ausgewählten Zement-Gesteinskörnungs-Kombinationen wurden außerdem Betone mit geringeren Zementgehalten (350 und 450 kg/m<sup>3</sup>) hergestellt. Für die Gesteinskörnungen wurde eine AB-16-Sieblinie ausgewählt (natürlicher Sand: 0-2 mm 40 M.-%; alkaliempfindliche Gesteinskörnung: 2-4 mm 20 M.-%, 4-8 mm 20 M.-%, 8-16 mm 20 M.-%). Die Mischungszusammensetzungen sind in Tabelle 3 aufgelistet.

#### *Herstellung der Betone*

Nach dem Mischen der Frischbetone wurden je zwei Betonprismen mit den Abmessungen 4 cm x 4 cm x 16 cm bei 20  $\pm$  2 °C in Stahlformen hergestellt und verdichtet. In den beiden Stirnseiten der Betonprismen wurden Messzapfen einbetoniert, um die Längenänderungsmessungen zu ermöglichen. Nach einer 24-stündigen Lagerung bei 20  $\pm$  2 °C und  $\geq$  95 % relativer Feuchte wurden die Betonprismen entformt. Die Prismen wurden gemäß [9] eingelagert, d. h. aufrecht, in verschlossenen Behältern, über aber ohne Kontakt mit Wasser und bei 40 °C.

#### *Lagerung und Längenänderungsmessungen*

24 h nach dem Beginn der Lagerung wurde bei 40 °C die Ursprungslänge der Prismen bestimmt. Weitere Längenmessungen wurden 7, 28, 90, 180, 270 und 365 d nach dem Entformen durchgeführt. Für jede Betonzusammensetzung wurden die Längenänderungen als Mittelwert für beide Betonprismen in mm/m berechnet. Die Messungen wurden mit einem elektrischen digitalen Messtaster durchgeführt.

## **3 ERGEBNISSE**

### **3.1 Porenlösungszusammensetzungen**

Die Analyse der aus den untersuchten Zementsteinen über eine Hydratationszeit von einem Jahr hinweg gewonnenen Porenlösungen ergab Hydroxidionenkonzentrationen zwischen 268 und 963 mmol/l (Abbildungen 1 und 2). Die höchsten Konzentrationen wurden bei dem PZ mit 1,26 M.-% Na<sub>2</sub>O<sub>Äqu</sub> (Z3a00), die niedrigsten Konzentrationen in dem Hochofenzement mit 40 M.-% Z3 und 60 M.-% S (Z3a16) gemessen.

Sowohl bei den drei Portlandzementen als auch bei den vier Zementen mit dem alkaliarmen PZ Z1a00 und zugegebenem NaOH und KOH (Tabelle 2, erste Serie) erreichen die Hydroxidionenkonzentrationen meist nach Hydratationszeiten von 7 bis 28 d konstante Niveaus. Nur die Analyse der Porenlösung von Z3 nach einer Hydratationszeit von 90 d ergab einen deutlich höheren Wert als bei den jüngeren oder älteren Proben. Je höher der Alkaligehalt dieser Zemente ist, desto höher sind die Hydroxidionenkonzentrationen, die in den Porenlösungen gefunden wurden. Die Konzentrationen in den Porenlösungen der Zementsteine des Zements Z1e00, d. h. PZ Z1 mit einem Na<sub>2</sub>O<sub>Äqu</sub> von 1,00 M.-% durch Zugabe von NaOH und KOH, sind denen im Zementstein des PZ Z2 mit einem Na<sub>2</sub>O<sub>Äqu</sub> von 1,00 M.-% sehr ähnlich.

Wie bei den Proben mit PZ zeigen auch die Porenlösungen der Zementsteine mit verschiedenen Anteilen von Z3a00 und Hüttensand (Tabelle 2, zweite Serie) relativ konstante Alkalitätsniveaus über den beobachteten Zeitraum hinweg. Die pH-Werte nehmen mit zunehmendem Hüttensandgehalt in den Komposit- bzw. Hochofenzementen ab. Die Hydroxidionenkonzentrationen in den Porenlösungen der Proben mit 30, 40 und 60 M.-% S im Zement sind um 230, 340 bzw. 520 mmol/l gegenüber dem reinen PZ Z3 verringert.

Die Hydroxidionenkonzentrationen in Zementsteinen mit verschiedenen Anteilen von Z3a00 und Flugasche (Tabelle 2, zweite Serie) nehmen in den ersten 180 d der Lagerung, insbesondere aber zwischen dem 7. und dem 28. Tag, um insgesamt etwa 100 mmol/l ab. Zwischen dem 180. und dem 365. Tag der Lagerung verändern sich die Hydroxidionenkonzentrationen nur noch geringfügig. Nach

einer Hydratationszeit von 365 d sind die Hydroxidionenkonzentrationen in den Porenlösungen der Proben mit 20 und 30 M.-% Flugasche um etwa 300 bzw. 400 mmol/l gegenüber dem reinen PZ Z3 verringert.

### 3.2 Längenänderungsmessungen

Die Längenänderungsmessungen, die an Betonprismen mit vier verschiedenen alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen durchgeführt wurden, ergaben nach einer einjährigen Lagerung bei 40 °C über Wasser Dehnungen von bis zu 2,05 mm/m. Bei allen vier Gesteinskörnungen wurden die höchsten Dehnungen bei den Betonen mit dem alkalireichen PZ Z3a00 gemessen.

In der ersten Serie von Betonmischungen mit GW1 (vgl. Tabelle 3) zeigen nur die Betonprobekörper mit den Zementen Z1e00 und Z2a00, die beide ein  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{äqu}}$  von 1,00 M.-% aufweisen, nach einem Jahr signifikante Dehnungen von 0,46 bzw. 0,75 mm/m (Abbildung 3). Die Dehnungen beginnen zwischen dem 180. und dem 270. Tag der Lagerung und scheinen nach einem Jahr weiter anzuhalten. Die Längenänderungen der Probekörper der Mischungen mit geringeren Alkaligehalten überschreiten nach einem Jahr nicht 0,29 mm/m (Z1d00/GW1/x). In der zweiten Serie von Betonmischungen mit GW1 (vgl. Tabelle 3) zeigen die Proben mit dem Zement Z3 nach einem Jahr hohe Dehnungen von 1,65 mm/m, die auch weiter anzuhalten scheinen (Abbildung 4). Die Dehnungen der Betonprismen mit hüttensand- und flugaschehaltigen Zementen überschreiten nicht 0,26 mm/m.

In der ersten Serie von Betonmischungen mit GW2 (vgl. Tabelle 3) zeigen die Betonprobekörper mit den Zementen Z1e00 und Z2a00 nach einem Jahr Lagerung hohe Dehnungen von 1,82 bzw. 1,45 mm/m (Abbildung 5). Die Dehnungen beginnen zwischen dem 90. und dem 180. Tag der Lagerung und sind bei den Probekörpern der Mischung mit Z1e00 zu Beginn deutlich höher, obwohl der Alkaligehalt beider Zemente, bezogen auf den trockenen Zement, gleich ist. Die Gesamtdehnungen nähern sich nach einem Jahr an, scheinen in beiden Fällen jedoch anzuhalten. Die Längen der Prismen der Mischungen Z1a00/GW2/x und Z1c00/GW2/x weichen nach einem Jahr um 0,02 und 0,26 mm/m von der Ursprungslänge ab. In der zweiten Serie von Betonmischungen mit GW2 (vgl. Tabelle 3) zeigt die Mischung Z3a00/GW2/x die größten nach einem Jahr gemessenen Dehnungen von 2,05 mm/m (Abbildung 6). Doch auch die Mischung mit 30 M.-% Hüttensand im Zement (Z3a13) zeigt signifikante Dehnungen von 0,79 mm/m. Die Längenänderungsmessungen an den Probekörpern der Mischungen mit 40 M.-% Hüttensand und mit 30 M.-% Flugasche im Zement ergaben niedrigere Dehnungen von 0,35 bzw. 0,26 mm/m.

Die Untersuchungsergebnisse für die Mischungen mit Quarzporphyr ähneln denen für die Mischungen mit GW1. In der ersten Serie (vgl. Tabelle 3) zeigen nur die Mischungen mit den alkalireichsten Zementen Z1e00 und Z2a00 erhöhte Dehnungen von 0,40 bzw. 0,37 mm/m nach einem Jahr (Abbildung 7). Die Dehnungen beginnen nach 180 bis 270 d Lagerung. Die Längenänderungen der anderen Probekörper dieser Serie überschreiten nicht 0,19 mm/m. Von der zweiten Serie von Betonmischungen (vgl. Tabelle 3) zeigen nur die Probekörper der Mischung mit dem Zement Z3a00 hohe Dehnungen (0,63 mm/m) nach einem Jahr Lagerung. Die Dehnung beginnt nach etwa 180 d Lagerung. Die Betonprismen mit Portlandkomposit- oder Hochofenzementen zeigen keine Dehnungen, die 0,12 mm/m überschreiten.

Wie die Betone mit den Gesteinskörnungen GW1 und QP erreichen auch die Betone mit OR keine so hohen Dehnungen wie die Betone mit GW2. In der ersten Serie von Mischungen zeigen die Betone mit den Zementen Z1d00, Z1e00 und Z2a00 nach einem Jahr Dehnungen zwischen 0,33 und 0,64 mm/m. Die Dehnungen beginnen zu unterschiedlichen Zeiten zwischen 90 und 270 d Lagerung. Die Dehnungen der Betonprismen mit Zementen mit niedrigeren Alkaligehalten (Z1a00, Z1b00, Z1c00) überschreiten nicht 0,19 mm/m. In der zweiten Serie von Betonmischungen zeigen die Betonprobekörper mit dem Zement Z3a00 nach einem Jahr hohe Dehnungen von 0,83 mm/m. Die Dehnungen beginnen nach etwa 180 d Lagerung. Die Betonprismen mit hüttensand- und flugaschehaltigen Zementen zeigen keine Dehnungen, die 0,30 mm/m überschreiten. Nach einer Lagerungsdauer von 270 bis 365 d nehmen die Dehnungen aller Betonprismen mit OR nur noch geringfügig oder nicht weiter zu.

Alle Betone, die mit geringeren Zementgehalten als  $600 \text{ kg/m}^3$  hergestellt wurden (vgl. Tabelle 3), zeigten keine signifikanten Dehnungen (keine Abbildung).

## **4 DISKUSSION**

### **4.1 Porenlösungszusammensetzungen**

Die Hydroxidionenkonzentrationen der Porenlösungen der verschiedenen Zementsteinproben, die mit Portlandzementen hergestellt wurden, zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Alkaligehalt des Zementes (Abbildung 11). Dies stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur überein (z. B. [1], [2]). Die Ergebnisse bestätigen zudem, dass die Zugabe von Natrium- und Kaliumhydroxidlösungen zum Zugabewasser eines PZ zu Hydroxidionenkonzentrationen in den Porenlösungen führt, die dem Trend der anderen Portlandzemente folgen, wenn sie in Abhängigkeit vom Gesamtalkaligehalt bezogen auf den trockenen Zement dargestellt werden (Abbildung 11). Demnach kann diese Methode verwendet werden, um die Hydroxidionenkonzentration in Porenlösungen kontrolliert zu erhöhen.

Die Hydroxidionenkonzentrationen in Porenlösungen von Zementsteinen mit verschiedenen Anteilen von Hüttensand weichen vom Trend der Portlandzemente ab. Die Alkalität der Porenlösungen ist niedriger als in der Porenlösung eines Portlandzementsteins mit einem vergleichbaren Alkaligehalt. Diese Abweichung ist umso größer, je höher der Anteil an Hüttensand im Zement ist (Abbildung 11). Dies kann mit der Beobachtung erklärt werden, dass der Beitrag von Alkaliionen zur Porenlösung durch den Hüttensand deutlich niedriger ist als durch Portlandzementklinker. Zudem ist die Menge an freigesetzten Alkalien nahezu unabhängig vom Alkaligehalt des Hüttensandes [2].

Nach einer Hydratationszeit von einem Jahr ist die Alkalität der Porenlösungen in Zementsteinen, die aus Portlandflugaschezementen hergestellt wurden, niedriger als beim entsprechenden PZ (Z3a00), obwohl die Flugasche alkalireicher ist (Abbildung 11). Die Produkte der puzzolischen Reaktion binden mehr Alkalien, als von der Flugasche freigesetzt werden [2].

Die Stabilisierung der Hydroxidionenkonzentrationen in den Porenlösungen der Portlandzemente, der Portlandzemente mit NaOH und KOH sowie der Portlandhütten- und Hochofenzemente nach einer Hydratationszeit von 28 d stimmt mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen überein (z. B. [2], [10]). Die verzögerte Stabilisierung der Konzentrationen in den Zementsteinen der Portlandflugaschezemente kann durch das langsame Fortschreiten der puzzolischen Reaktion erklärt werden.

### **4.2 Einflüsse auf die Dehnung der Betonprismen**

Die Längenänderungsmessungen und deren Abgleich mit den Ergebnissen der Porenlösungsuntersuchungen und den Mischungszusammensetzungen zeigen verschiedene Faktoren, die die Dehnung der Betonprismen kontrollieren.

Die Alkalität der Porenlösung spielt eine wichtige Rolle für das Auftreten einer schädigenden AKR. In allen Fällen treten Dehnungen, die einer schädigenden AKR zuzuschreiben sind, nur auf, wenn ein „kritischer“ pH-Wert überschritten wird (Abbildungen 12 bis 15). Dieser kritische pH-Wert ist für die vier Gesteinskörnungen unterschiedlich. Er liegt bei etwa 13,6 für die Grauwacke GW2, zwischen 13,6 und 13,7 für die Grauwacke GW1 und bei etwa 13,7 für den Quarzporphyr QP und den Kies-Edelsplitt OR. Bei allen vier Gesteinskörnungen nehmen die Dehnungen der Betonprismen meist mit der Alkalität der Porenlösung zu. Die verschiedenen kritischen pH-Werte spiegeln die unterschiedliche Alkaliempfindlichkeit der Gesteinskörnungen wider. Die Betone mit GW2 weisen nicht nur den niedrigsten kritischen pH-Wert auf, sondern zeigen außerdem die höchsten Dehnungsraten und die Reaktion setzt früher ein als bei den Betonen mit den anderen Gesteinskörnungen.

Neben der Alkalität der Porenlösung und der Alkaliempfindlichkeit der Gesteinskörnung beeinflusst auch der Zementgehalt des Betons die Dehnung der Betonprismen. Der hohe Zementgehalt von  $600 \text{ kg/m}^3$ , der im Untersuchungsprogramm hauptsächlich verwendet wurde, verursachte Dehnungen, die bei den Betonprismen mit gleichen Zementen und Gesteinskörnungen, aber niedrigeren, praxisnäheren Zementgehalten (vgl. Tabelle 3) nicht beobachtet wurden. Demnach enthalten die kritischen pH-Werte, die sich aus den Versuchen mit hohen Zementgehalten ergeben, vermutlich einen Sicherheitsfaktor, wenn Betonmischungen mit niedrigeren Zementgehalten betrachtet werden.

Ein weiterer Faktor, der das Längenänderungsverhalten der Betonprismen beeinflusst, ist die Zusammensetzung des Zements. Die Betone mit dem Portlandhüttenzement Z3a13 zeigen nach einem Jahr niedrigere Dehnungen als die Betone mit dem PZ Z2a00, obwohl die Porenlösungen beider Zemente ähnliche Hydroxidionenkonzentrationen aufweisen (Abbildungen 12 bis 15). Dies kann möglicherweise der niedrigeren Porosität der Zementsteinmatrix des Portlandhüttenzementes zugeschrieben werden, die den Transport der Reaktionspartner (Wasser, Hydroxidionen, Alkaliionen) behindert.

Aber auch einige der Portlandzemente, die durch Zugabe von NaOH und KOH modifiziert wurden (Z1d00, Z1e00), führen in Kombination mit den Gesteinskörnungen GW1, QP und OR zu geringeren Dehnungen als bei den Betonen mit dem PZ Z2a00, obwohl die Hydroxidionenkonzentrationen der entsprechenden Porenlösungen ähnlich hoch sind. Es ist bekannt, dass die Zugabe von Alkalihydroxiden zu Betonmischungen nicht nur die Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung beeinflusst, sondern auch die Konzentrationen der Alkali- und Sulfationen [11]. Dies könnte den Verlauf der AKR und das Dehnungsverhalten des Betons beeinflussen.

Es sollte berücksichtigt werden, dass die hier vorgestellten Ergebnisse und Interpretationen auf Versuchen mit einer relativ kurzen Dauer von einem Jahr basieren. Dies könnte zu falschen (zu niedrigen) kritischen pH-Werten für langsam reagierende Gesteinskörnungen führen. Einige Gesteinskörnungen könnten in Betonen mit niedrigeren Alkaligehalten erst nach längeren Lagerungszeiten eine Reaktion zeigen. Andererseits könnten die extremen Versuchsbedingungen (hohe Temperatur, hohe relative Feuchte, hohe Zementgehalte in den Betonen) ebenso zu falschen (zu hohen) kritischen pH-Werten führen. Für eine korrekte Einschätzung der Bedeutung der gefundenen kritischen pH-Werte müssen die Ergebnisse mit Hilfe von Langzeituntersuchungen kalibriert werden.

## **5 ZUSAMMENFASSUNG**

- Die Hydroxidionenkonzentrationen der Porenlösungen in Zementsteinen, die aus Portlandzementen und aus durch Zugabe von NaOH und KOH modifiziertem PZ hergestellt wurden, hängen vom Alkaligehalt des Zements (bezogen auf den trockenen Zement) ab. Die Hydroxidionenkonzentration kann durch die Verwendung von hüttenessand- oder flugaschehaltigen Zementen wirksam reduziert werden. Die Alkalität der Porenlösungen von Zementsteinen, die mit solchen Zementen hergestellt wurden, ist bei gleichem Gesamtalkaligehalt deutlich niedriger als in Zementsteinen mit PZ.
- Das Dehnungsverhalten von Betonprismen, die für ein Jahr bei 40 °C über Wasser gelagert wurden, hängt hauptsächlich von der Alkaliempfindlichkeit der Gesteinskörnung und von der Alkalität der Porenlösung ab. Für jede Gesteinskörnung konnte bei einem Zementgehalt von 600 kg/m<sup>3</sup> ein kritischer pH-Wert definiert werden. Betone, deren Porenlösungen pH-Werte unterhalb des kritischen Wertes aufweisen, zeigen keine signifikanten Dehnungen. Bei der Kombination derselben Gesteinskörnungen mit Zementen, die zu höheren pH-Werten führen, zeigen die Betonprismen Dehnungen, die einer AKR zugeschrieben werden können.
- Betonprismen mit niedrigeren, praxisnäheren Zementgehalten zeigen keine signifikanten Dehnungen. Demnach enthalten die für einen hohen Zementgehalt gefundenen kritischen pH-Werte wahrscheinlich einen Sicherheitsfaktor, wenn Mischungen mit niedrigeren Zementgehalten betrachtet werden.
- Hüttenessandhaltige Zemente scheinen neben der Verringerung der Alkalität der entsprechenden Porenlösungen weitere AKR-reduzierende Effekte zu haben, die möglicherweise durch die niedrigere Porosität der Zementsteine verursacht werden.
- Die Ergebnisse dieser Studie müssen mit Hilfe von Langzeituntersuchungen kalibriert werden.

## **6 DANKSAGUNG**

Das Forschungsvorhaben (AiF-Vorhaben-Nr. 14242 N) der Forschungsvereinigung Verein Deutscher Zementwerke e. V. wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert.

## **7 LITERATUR**

- [1] Nixon, P, Page, C (1987): Pore solution chemistry and alkali aggregate reaction. ACI Special publication (100): 1833-1862
- [2] Schäfer, E (2006): Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins. Schriftenreihe der Zementindustrie (69).
- [3] Canham, I, Page, CL, Nixon, PJ (1987): Aspects of the pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali silica reaction. Cement and Concrete Research (17): 839-844.
- [4] Iler, RK (1979): The chemistry of silica - Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. Wiley & Sons, New York.

- [5] DAfStb-Richtlinie (2001): Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton - Alkali-Richtlinie. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Hrsg.), Beuth, Berlin.
- [6] European Standard EN 197-1:2000: Cement - Part 1: Composition, specification and conformity criteria for common cements.
- [7] European Standard EN 450-1:2005: Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specifications and conformity criteria.
- [8] ASTM-Standard C 618-03: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.
- [9] ASTM-Standard C 227-03: Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method).
- [10] Diamond, S (1989): ASR - another look at mechanisms. In: Okada, K, Nishibayashi, S, Kawamura, M (Hrsg.): Proceedings of the Eighth International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, 17.-20. Juli, 1989, Kyoto, Japan: 83-94.
- [11] Diamond, S (1997): Alkali silica reactions – some paradoxes. Cement and Concrete Composites (19): 391-401.

TABELLE 1: Im Forschungsprojekt verwendete Gesteinskörnungen

Bezeichnung der Gesteinskörnung	Art der Gesteinskörnung
GW1	Grauwacke
GW2	Grauwacke
QP	Quarzporphyr
OR	Kies-Edelsplitt vom Oberrhein mit verkieseltem Kalkstein

TABELLE 2: Im Forschungsprojekt verwendete Zemente

Versuchsreihe	Bezeichnung des Zements	Zusammensetzung des Zements	$Na_2O_{Aqu}$ (M.-% bezogen auf den trockenen Zement)	Zementart nach [6]
Erste Serie	Z1a00	Z1	0,55	CEM I
	Z1b00	Z1 + *KOH + *NaOH	0,70	CEM I
	Z1c00	Z1 + *KOH + *NaOH	0,80	CEM I
	Z1d00	Z1 + *KOH + *NaOH	0,90	CEM I
	Z1e00	Z1 + *KOH + *NaOH	1,00	CEM I
	Z2a00	Z2	1,00	CEM I
Zweite Serie	Z3a00	Z3	1,26	CEM I
	Z3a13	70 M.-% Z3 + 30 M.-% S	1,03	CEM II/B-S
	Z3a14	60 M.-% Z3 + 40 M.-% S	0,95	CEM III/A
	Z3a16	40 M.-% Z3 + 60 M.-% S	0,80	CEM III/A
	Z3a22	80 M.-% Z3 + 20 M.-% FA	1,61	CEM II/A-V
	Z3a23	70 M.-% Z3 + 30 M.-% FA	1,78	CEM II/B-V

\* : Zugabe mit dem Zugabewasser

TABELLE 3: Betonzusammensetzungen

Versuchsreihe	Bezeichnung des Zements	Grobe Gesteinskörnung (2-16 mm)			
		GW1	GW2	QP	OR
Erste Serie	Z1a00	x; z1; z2	x	x; z1; z2	x; z1*; z2
	Z1b00	x		x	x
	Z1c00	x; z1; z2	x	x; z1; z2	x; z1; z2
	Z1d00	x		x	x
	Z1e00	x; z1*; z2	x	x; z1*; z2	x; z1*; z2
	Z2a00	x	x	x	x
Zweite Serie	Z3a00	x	x	x	x
	Z3a13	x; z1; z2	x	x; z1; z2	x; z1; z2
	Z3a14	x; z1; z2	x	x; z1; z2	x; z1; z2
	Z3a16	x		x	x
	Z3a22	x		x	x
	Z3a23	x; z1; z2	x	x; z1; z2	x; z1; z2

x : Zementgehalt = 600 kg/m<sup>3</sup>; z1 : Zementgehalt = 350 kg/m<sup>3</sup>;  
z2 : Zementgehalt = 450 kg/m<sup>3</sup>; \* : Zugabe von Fließmittel

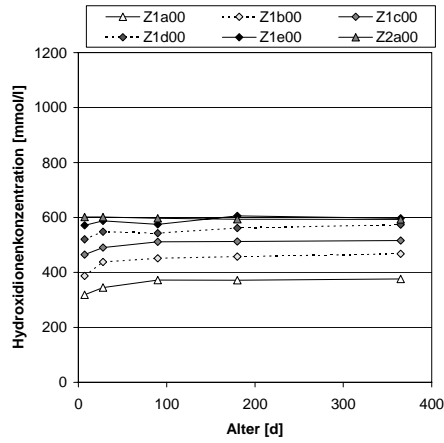


ABBILDUNG 1: Hydroxidionenkonzentrationen der Porenlösungen der Zementsteinproben (vgl. Tabelle 1)

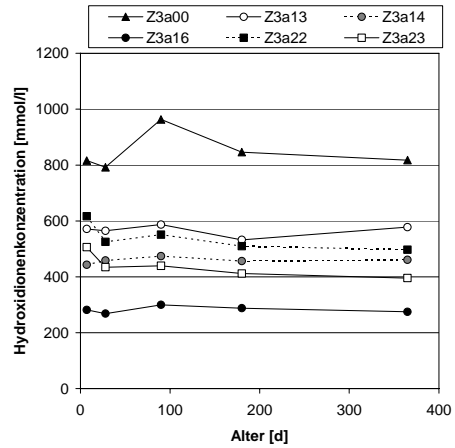


ABBILDUNG 2: Hydroxidionenkonzentrationen der Porenlösungen der Zementsteinproben (vgl. Tabelle 1)

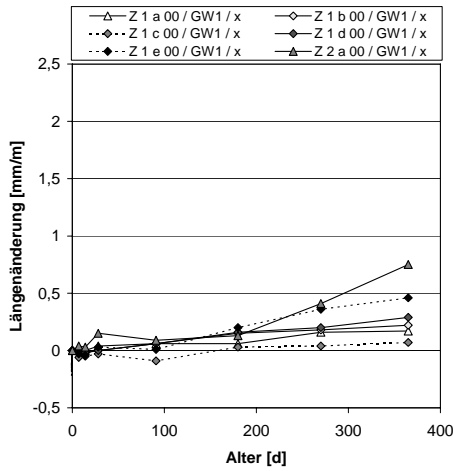


ABBILDUNG 3: Längenänderungen der Betonprismen mit der Gesteinskörnung GW1, Lagerung bei 40 °C über Wasser; Probenbezeichnung: Zement/Gesteinskörnung/Zementgehalt (vgl. Tabellen 1 bis 3)

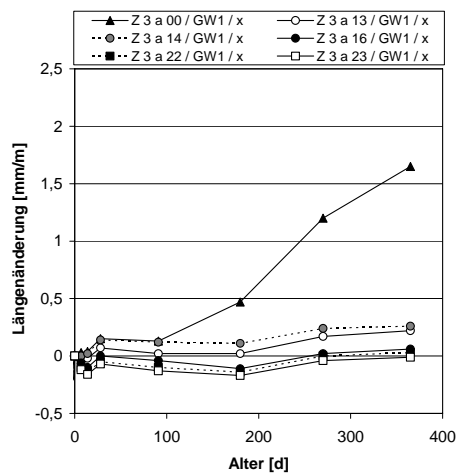


ABBILDUNG 4: Längenänderungen der Betonprismen mit der Gesteinskörnung GW1, Lagerung bei 40 °C über Wasser; Probenbezeichnung: Zement/Gesteinskörnung/Zementgehalt (vgl. Tabellen 1 bis 3)

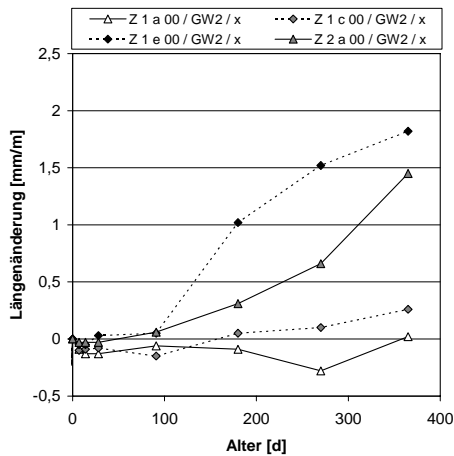


ABBILDUNG 5: Längenänderungen der Betonprismen mit der Gesteinskörnung GW2, Lagerung bei 40 °C über Wasser; Probenbezeichnung: Zement/Gesteinskörnung/Zementgehalt (vgl. Tabellen 1 bis 3)

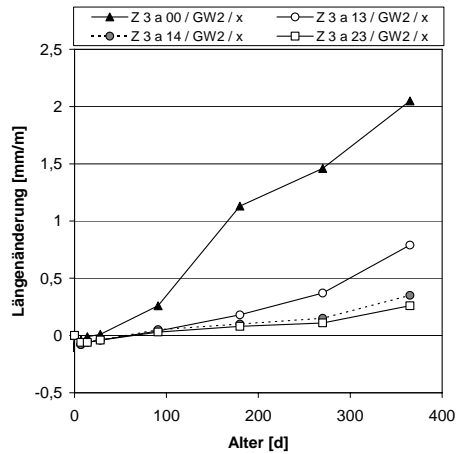


ABBILDUNG 6: Längenänderungen der Betonprismen mit der Gesteinskörnung GW2, Lagerung bei 40 °C über Wasser; Probenbezeichnung: Zement/Gesteinskörnung/Zementgehalt (vgl. Tabellen 1 bis 3)



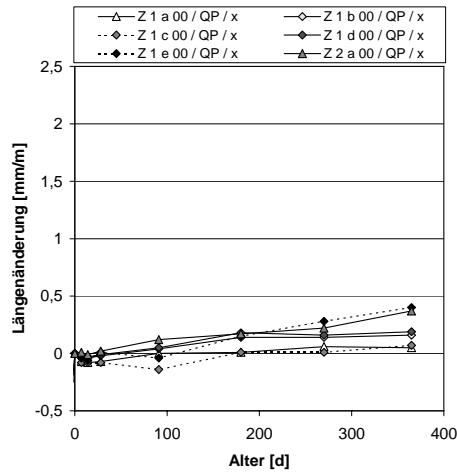


ABBILDUNG 7: Längenänderungen der Betonprismen mit der Gesteinskörnung QP, Lagerung bei 40 °C über Wasser; Probenbezeichnung: Zement/Gesteinskörnung/Zementgehalt (vgl. Tabellen 1 bis 3)

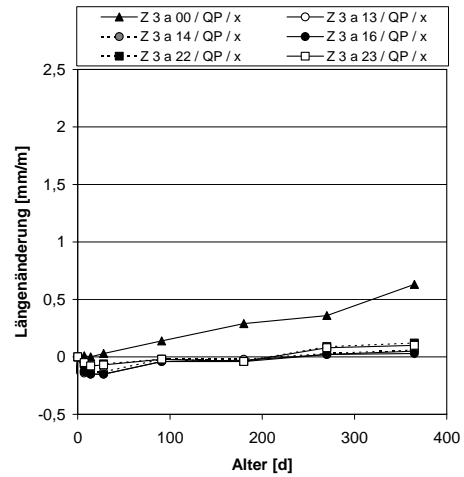


ABBILDUNG 8: Längenänderungen der Betonprismen mit der Gesteinskörnung QP, Lagerung bei 40 °C über Wasser; Probenbezeichnung: Zement/Gesteinskörnung/Zementgehalt (vgl. Tabellen 1 bis 3)

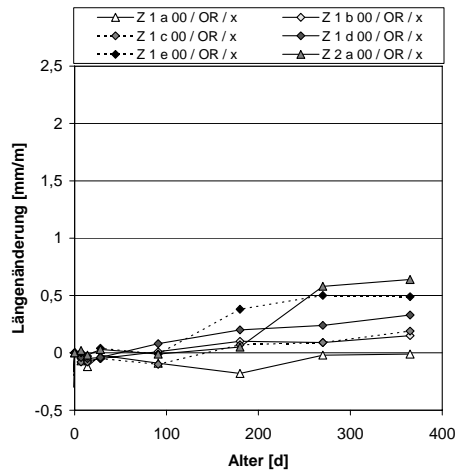


ABBILDUNG 9: Längenänderungen der Betonprismen mit der Gesteinskörnung OR, Lagerung bei 40 °C über Wasser; Probenbezeichnung: Zement/Gesteinskörnung/Zementgehalt (vgl. Tabellen 1 bis 3)

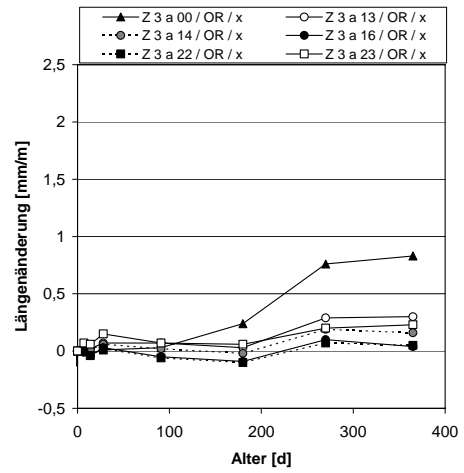


ABBILDUNG 10: Längenänderungen der Betonprismen mit der Gesteinskörnung OR, Lagerung bei 40 °C über Wasser; Probenbezeichnung: Zement/Gesteinskörnung/Zementgehalt (vgl. Tabellen 1 bis 3)

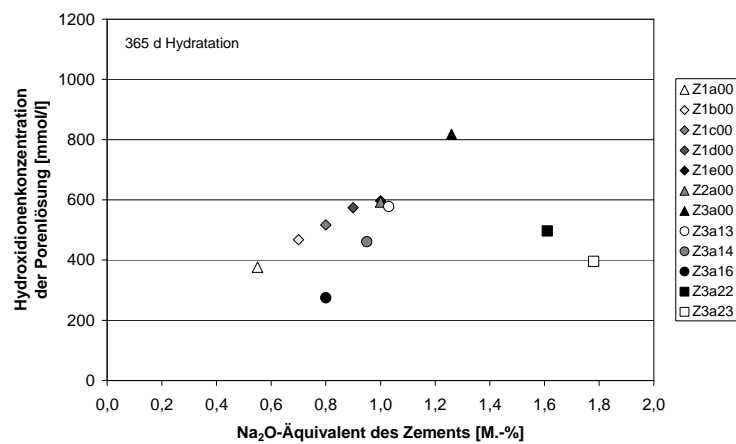


ABBILDUNG 11: Hydroxidionkonzentrationen der Porenlösungen von Zementsteinproben gegen den  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$ -Gehalt des entsprechenden Zements (vgl. Tabelle 1)

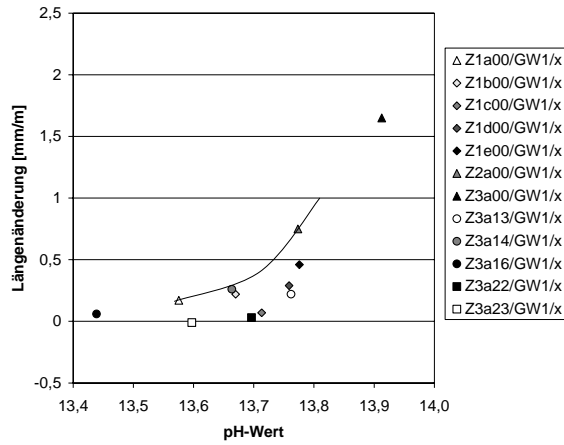


ABBILDUNG 12: Längenänderung der Betonprismen mit GW1 gegen den pH-Wert der entsprechenden Porenlösung nach 365 d Hydratation

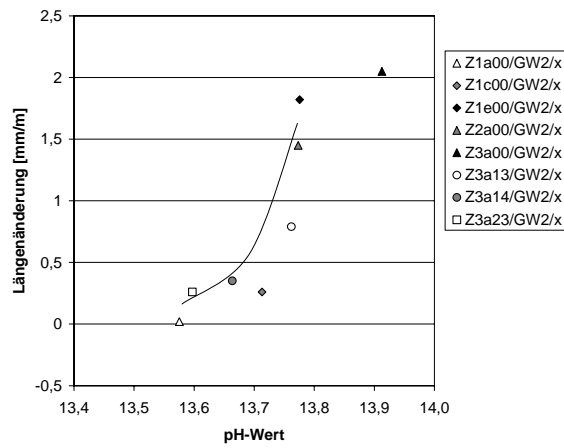


ABBILDUNG 13: Längenänderung der Betonprismen mit GW2 gegen den pH-Wert der entsprechenden Porenlösung nach 365 d Hydratation

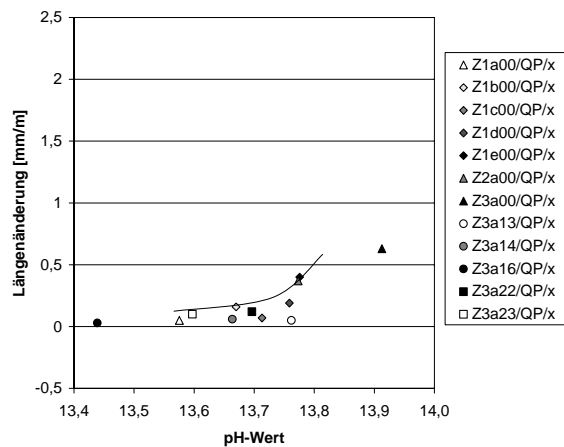


ABBILDUNG 14: Längenänderung der Betonprismen mit QP gegen den pH-Wert der entsprechenden Porenlösung nach 365 d Hydratation

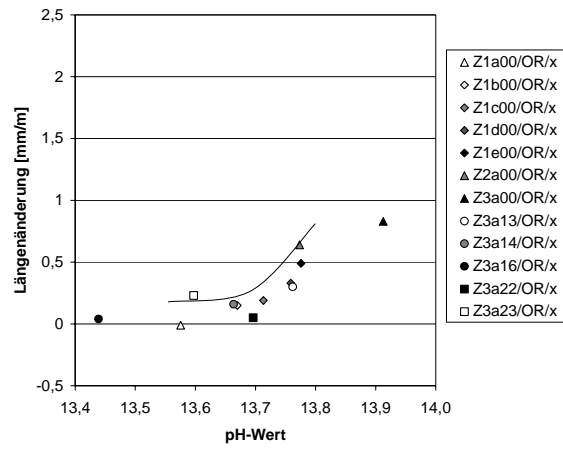


ABBILDUNG 15: Längenänderung der Betonprismen mit OR gegen den pH-Wert der entsprechenden Porenlösung nach 365 d Hydratation