

IGF-Vorhaben: 17249 N
Bewilligungszeitraum: 01.08.2011 - 31.07.2014

Forschungsthema:

Vermeidung einer schädigenden AKR durch den gezielten Einsatz von Steinkohlenflugasche als Zementhauptbestandteil

1 Einleitung

Beim Einsatz von alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen im Beton müssen gemäß der aktuellen Alkali-Richtlinie des DAfStb [1] unter bestimmten Bedingungen vorbeugende Maßnahmen gegen eine schädigende AKR getroffen werden. Eine der möglichen Maßnahmen in den Feuchtigkeitsklassen WF oder WA ist bei bestimmten Zementgehalten im Beton die Verwendung eines Zements mit niedrigem wirksamem Alkaligehalt (NA-Zement) gemäß DIN 1164-10. Als NA-Zemente gelten generell alle Zemente nach DIN EN 197-1 mit einem Gesamtalkaligehalt (Na_2O -Äquivalent) von nicht mehr als 0,60 M.-%. Bei hüttensandhaltigen Zementen sind mit steigendem Hüttensandgehalt auch höhere Gesamtalkaligehalte zugelassen, weil nur ein Teil der Alkalien in Hüttensanden als wirksam zu betrachten ist.

Eine entsprechende Regelung existiert in Deutschland für Zemente mit Flugasche als Hauptbestandteil nicht. Dadurch ist die Herstellung von NA-Zementen mit Flugasche als Zementhauptbestandteil zwar theoretisch möglich, aber auf Grund der im Vergleich zu Portlandzement oft relativ hohen Gesamtalkaligehalte von Flugaschen praktisch kaum umsetzbar. Viele Forschungsergebnisse zeigen jedoch, dass sich auch die Verwendung von calciumarmer Flugasche als Zementhauptbestandteil zur Vorbeugung gegen eine schädigende AKR eignet [z. B. 2, 3, 4, 5, 6]. Eine Reihe von Faktoren, die die Wirksamkeit einer Flugasche zur Vermeidung einer schädigenden AKR beeinflussen, sind aus Untersuchungen zur Verwendung als Zementhauptbestandteil oder Betonzusatzstoff bekannt. Dazu gehören etwa Alkaligehalt, Calciumgehalt oder Feinheit der Flugasche. So kann die Aufbereitung von Flugaschen, z. B. durch (Teil-)Mahlung und/oder Sichtung, wie sie bei der Herstellung flugaschehaltiger Zemente erfolgt, ihre Wirksamkeit bei der Vorbeugung einer AKR erhöhen.

Die Wirkung von Flugaschen zur Vorbeugung gegen eine schädigende AKR wird im Wesentlichen folgenden 3 Mechanismen zugeschrieben:

- Reduzierung der Alkalität der Porenlösung im Zementstein
- Absenkung des CH-Gehalts im Zementstein
- Verdichtung des Porengefüges

Die Auswirkungen der Flugascheeigenschaften auf die drei Wirkungsmechanismen wurden jedoch meist nur an einzelnen Flugaschen ermittelt. Systematische Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Faktoren an einer größeren Anzahl verschiedener Flugaschequalitäten aus Deutschland fehlen, so dass die genaue Wirkung der Flugaschen auf eine AKR derzeit nur empirisch ermittelt und nicht aufgrund ihrer Eigenschaften vorhergesagt werden kann. Entsprechende in systematischen Versuchen ermittelte Daten

sind somit für ein besseres Verständnis der Wirkungsweise von Flugaschen zur Vorbeugung gegen eine schädigende AKR dringend notwendig.

Ziel des Forschungsvorhabens war es daher, Erkenntnisse zu erlangen, wie die verschiedenen Wirkungsmechanismen flugaschehaltiger Bindemittel zur Vermeidung einer schädigenden AKR durch verschiedene Faktoren (Flugascheeigenschaften, Flugaschegehalt, Klinkereigenschaften) beeinflusst werden. Die Erkenntnisse sollen dazu beitragen, die Formulierung von Anforderungen an NA-Zemente mit Flugasche als Hauptbestandteil zu ermöglichen, die gewährleisten, dass Zemente, die diese Anforderungen erfüllen, ebenso wirksam sind wie die derzeit genormten NA-Zemente.

Die Ergebnisse des Forschungsprojekts sollten zudem zeigen, welche Verfahren sich potentiell eignen, um die NA-Eigenschaften von flugaschehaltigen Zementen nachzuweisen. Weiterhin sollen die Ergebnisse des Projekts den Zementherstellern ermöglichen, flugaschehaltige Zemente durch den gezielten Einsatz und die gezielte Aufbereitung von Flugaschen hinsichtlich ihrer Wirksamkeit zur Vermeidung einer schädigenden AKR zu optimieren.

2 Versuchsprogramm, Ausgangsstoffe und Methoden

Folgende Faktoren wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Wirkungsmechanismen von Flugasche zur Vorbeugung einer AKR untersucht:

- Feinheit der Portlandzementkomponente in flugaschehaltigen Zementen
- Alkaligehalt der Portlandzementkomponente in flugaschehaltigen Zementen
- Einsatz verschiedener Flugaschen in flugaschehaltigen Zementen
- Einsatz verschiedener Flugaschegehalte in flugaschehaltigen Zementen
- Unterschiedliche Aufbereitungszustände der Flugasche (Ausgangszustand: uG; gesichtet und Grobanteil gemahlen: gG; Grobanteil durch Sichtung entfernt: f; vollständig gemahlen: G) in flugaschehaltigen Zementen

Für das Versuchsprogramm wurden 2 Portlandzemente mit unterschiedlichen Alkaligehalten (siehe **Tabelle 1**) und 9 verschiedene Flugaschen verwendet.

Tabelle 1 Im Forschungsprojekt eingesetzte Portlandzemente; ZB2 durch Aufmahlung aus ZB1 hergestellt

	ZA1	ZB1	ZB2
Alkaligehalt [M.-% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$]	0,61*	1,07*	1,08*
spez. Oberfläche nach Blaine in cm^2/g	3150	4580	5296

Die Flugaschen wurden durch Sichtung und Mahlung teilweise aufbereitet, um die möglichen Veränderungen ihrer Eigenschaften bei der Herstellung flugaschehaltiger Zemente abzubilden. Der Zement ZB2 wurde durch Aufmahlung aus dem alkalireicheren Portlandzement ZB1 hergestellt. Aus den Ausgangsstoffen im Ausgangszustand oder im aufbereiteten Zustand wurden Laborzemente mit 20, 30 und 40 M.-% Flugasche gemischt. Diese Laborzemente wurden für 28, 91 und 365 d bei 20 °C in geschlossenen Gefäßen hydratisiert.

Nach Abschluss der Lagerung wurde zum jeweiligen Prüfzeitpunkt Porenlösung aus den Zementsteinproben ausgepresst und auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Auch die Zementsteine selbst wurden eingehend charakterisiert. Hier wurden mittels Infrarotspektroskopie die Anteile an chemisch gebundenem Wasser, mittels Thermoanalyse die Gehalte an Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CH) sowie durch selektives Lösen die Anteile an unreaktiver Flugasche bestimmt. Daraus wurden, jeweils bezogen auf den unhydratisierten Zement, die Anteile an CH und Flugasche berechnet, die bei der puzzolanischen Reaktion umgesetzt wurden. Daraus wurde eine Kennzahl für die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, nämlich das $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ -Verhältnis, berechnet.

In weiteren Versuchen wurde geprüft, welche Verfahren sich potentiell eignen, um mögliche NA-Eigenschaften flugaschehaltiger Zemente nachzuweisen. Dazu wurden das in der TGL 28104 [7] beschriebene Lösungsverfahren und das im Teil 3 der Alkali-Richtlinie [1] beschriebene Schnellprüfverfahren, jeweils abgewandelt, eingesetzt. Für diesen letzten Versuchsblock wurden zwei verschieden reaktive Gesteinskörnungen (Grauwacke, Quarzporphyr) eingesetzt.

3 Zusammenfassung der Ergebnisse

3.1 Einflüsse auf Wirkungsmechanismen von Flugasche zur Vorbeugung einer AKR

3.1.1 Einfluss der Portlandzementkomponente in flugaschehaltigen Zementen

Die Feinheit des Portlandzements zeigte keine bedeutenden Auswirkungen auf die Porenlösungs- und Zementsteineigenschaften im Alter von 365 d. Der Alkaligehalt der Portlandzementkomponente in den flugaschehaltigen Laborzementen wirkte sich dagegen wie erwartet sehr deutlich auf den Alkaligehalt der Porenlösung und auf den wirksamen Alkaligehalt der Zemente aus. Die Größenordnungen der jeweiligen Unterschiede sind in **Tabelle 2** in Abhängigkeit vom Flugaschegehalt zusammengestellt. Die Zahlen stellen Einzelwerte (Portlandzement) bzw. Mittelwerte aus 2 (Laborzemente mit 20 M.-% Flugasche) bzw. 3 (Laborzemente mit 30 M.-% Flugasche) Einzelwerten dar.

Tabelle 2 Verringerung im Alkaligehalt der Porenlösung und im wirksamen Alkaligehalt des Zements durch Verwendung von ZA1 anstelle von ZB1 (Alkaligehalt in der Porenlösung des Portlandzementsteins mit ZB1: 769 mmol/l; wirksamer Alkaligehalt von ZB1: 0,43 M.-%); Laborzemente mit ungemahlener Flugasche; Alter der untersuchten Zementsteine 365 d

	Verringerung im Alkaligehalt der Porenlösung [mmol/l]	Verringerung des wirksamen Alkaligehalts [M.-%]
Portlandzementstein	304	0,18
20 M.-% Flugasche im Laborzement (2 verschiedene Flugaschen)	149	0,09
30 M.-% Flugasche im Laborzement (3 verschiedene Flugaschen)	113	0,05

Generell verringerte sich die Auswirkung des Alkaligehalts der Klinkerkomponente im Zement mit abnehmendem Klinkeranteil. Andere, ähnlich deutliche Auswirkungen des Alkaligehalts in der Portlandzementkomponente der flugaschehaltigen Zemente auf die Eigenschaften der 365 d alten Zementsteine traten nicht auf.

3.1.2 Einfluss der Flugaschekomponente in flugaschehaltigen Zementen

Die Flugaschekomponente in flugaschehaltigen Laborzementen und ihre Eigenschaften (Anteil im Zement, Aufbereitungszustand) wirkten sich systematisch auf die Porenlösungszusammensetzung und die untersuchten Zementsteineigenschaften aus. Die Effekte sind für Laborzemente mit dem alkalireicheren ZB1 als Portlandzementkomponente und für mehrere Flugaschen in **Tabelle 3** zusammengestellt. Bei den Daten handelt es sich in der Regel um Mittelwerte aus mehreren Proben. Nur bei den Daten zur Kapillarporosität und zum Grenzradius handelt es sich auf Grund der geringeren Zahl von untersuchten Proben meist um Einzelwerte. Insgesamt sollen die Angaben die Größenordnung der jeweiligen Effekte veranschaulichen.

Tabelle 3 Veränderung der Porenlösungs- und Zementsteineigenschaften durch die Flugaschekomponente flugaschehaltigen Laborzementen; alle Angaben für Zementsteine aus Laborzementen mit ZB1 als Portlandzementkomponente nach 365 d Hydratation; #: Angaben für Flugaschen im Ausgangszustand (uG); ^: Angaben für 30 M.-% Flugasche im Laborzement; n.b.⁺: Wert im Portlandzement nicht bestimmbar, Ca/(Si+Al)-Verh. der Flugasche-Reaktionsprodukte bei 20 M.-% Flugasche im Laborzement: 0,79

	c(Na ⁺) + c(K ⁺) [mmol/l]	Na ₂ O _{Aqu} (w) [M.-%]	CH _{reag} [M.-%]	V _{reag} [M.-%]	Ca/(Si+Al)-Verh. der Flugasche- Reaktionsprodukte	Kapillarporosität [Vol.-%]	Grenzradius [µm]
Veränderung durch 20 M.-% Flugasche gegenüber Portlandzement	-306	-0,14	+4,03 [#]	+7,18 [#]	n.b. ⁺	+2,44	+0,002
Differenz zwischen Maximal- und Minimalwerten durch verschiedene Flugaschen	139	0,11	1,26 [#]	3,02	0,22	1,03 [#]	0,002
Veränderung bei Zustand gG gegenüber Zustand uG	-20	-0,03	+1,24 [^]	+1,13 [^]	+0,08 [^]	-3,28 [^]	-0,004 [^]
Veränderung bei 30 M.-% Flugasche gegenüber 20 M.-% Flugasche	-67	-0,02	+0,46 [#]	+2,37 [#]	-0,13 [#]	+2,43 [#]	+0,003 [#]
Veränderung bei 40 M.-% Flugasche gegenüber 30 M.-% Flugasche	-48	-0,01	+0,53 [#]	+0,81 [#]	+0,04 [#]	+4,14 [#]	+0,007 [#]

Um die Größenordnung der Wirkung der einzelnen Faktoren besser einordnen zu können, sind in der Tabelle auch die Unterschiede angegeben, die aus der Substitution von 20 M.-% Portlandzement gegen Flugasche resultieren. In vielen Fällen wirkte sich diese Substitution stärker aus als eine andere einzelne Veränderung in der Laborzementzusammensetzung.

Nur das Porengefüge der Zementsteine wurde auch durch den Aufbereitungszustand der Flugasche oder durch die weitere Erhöhung des Flugaschegehalts ähnlich stark verändert.

Alkaligehalt der Porenlösung und wirksamer Alkaligehalt des Zementes

Der Alkaligehalt der Porenlösung aus 365 d lang hydratisierten Zementsteinen mit flugaschehaltigen Laborzementen wurde vor allem von 2 Faktoren beeinflusst, nämlich dem reaktionsfähigen Anteil an Alkalien in den Flugaschen und dem Flugascheanteil im Zement. Mit steigendem Flugaschegehalt im Laborzement sank der Alkaligehalt der Porenlösung des daraus hergestellten Zementsteins. Ein höherer Alkaligehalt der Flugaschen resultierte dagegen in der Regel in höheren Alkaligehalten der Porenlösung. Dies zeigt, dass auch die Flugaschen Alkalien freisetzen, die mit den Alkalien aus der Portlandzementklinkerkomponente im Zement um Bindungsplätze in den CSH- und CASH-Phasen des Zementsteins konkurrieren.

Die Ergebnisse zeigen, dass in fast allen flugaschehaltigen Zementsteinen, auch bei Einsatz alkalireicherer Flugaschen, aktiv, d. h. über den Verdünnungseffekt hinaus, Alkalien aus dem Portlandzementklinkeranteil eingebunden wurden. Die vergleichsweise geringe Absenkung des Alkaligehalts der Porenlösung bei Verwendung eines alkaliarmen Portlandzements im Laborzement zeigt, dass die Einbindung von Alkalien in den Reaktionsprodukten der Flugaschen stark gleichgewichtsabhängig ist. Bei höheren Alkaligehalten in Portlandzement und/oder Flugasche steigen sowohl die Alkaligehalte der Porenlösung, als auch die Anteile der im Zementstein gebundenen Alkalien.

Die auf Basis der Untersuchungen an 365 d lang hydratisierten Zementsteinen berechneten wirksamen Alkaligehalte der Laborzemente wurden vom Flugaschegehalt im Laborzement weniger stark beeinflusst als die Alkaligehalte der Porenlösungen. Dies ist auf einen steigenden Gehalt an freiem Wasser mit zunehmendem Flugaschegehalt zurückzuführen, der aus dem im Vergleich zu Portlandzementklinker geringeren Hydratationsgrad der Flugasche auch nach einem Jahr Hydratation resultiert. Die Porenlösungen wiesen bei höheren Flugaschegehalten im Zement geringere Alkaliionenkonzentrationen auf. Durch ein höheres Porenlösungsvolumen ergaben sich daraus aber nur vergleichsweise geringe Absenkungen der auf den unhydratisierten Zement bezogenen Menge an gelösten Alkalien.

Die Aufbereitung der Flugaschen wirkte sich insgesamt nur in geringem Umfang auf den Alkaligehalt der Porenlösungen und wirksamen Alkaligehalt aus. Ein positiver Effekt hinsichtlich der Vorbeugung einer schädigenden AKR, das heißt eine Verringerung beider Werte, ließ sich jedoch nachweisen.

Reaktion der Flugasche

Der Anteil an reagiertem CH (CH_{reag}), d. h. der Verbrauch von CH durch die puzzolanische Reaktion der Flugasche, wurde sowohl durch die verwendete Flugasche als auch durch ihren Aufbereitungszustand und ihren Gehalt im Laborzement deutlich beeinflusst. Im Alter von 365 d führte die Aufbereitung der verwendeten Flugasche teilweise zu höheren Umsätzen an CH als die Erhöhung des Flugascheanteils von 20 auf 40 M.-% (siehe **Tabelle 3**).

Auch der Anteil an reagierter Flugasche (V_{reag}) ließ sich durch die Erhöhung des Flugaschegehalts und die Aufbereitung der Flugasche im Laborzement stark beeinflussen. Hier wirkte

sich die Aufbereitung der Flugaschen jedoch nicht ganz so deutlich aus wie beim CH-Umsatz. Wie CH_{reag} hing V_{reag} zusätzlich von der jeweils im Laborzement eingesetzten Flugasche ab. In beiden Fällen konnte jedoch kein Zusammenhang zwischen einer einzelnen oder einer Kombination mehrerer Flugascheeigenschaften (z. B. chemische oder mineralogische Zusammensetzung, Feinheit, Lösungswärme etc.) und den für 365 d alte Zementsteine ermittelten Anteilen an CH_{reag} oder V_{reag} hergestellt werden.

Das aus CH_{reag} und V_{reag} sowie der jeweiligen Flugaschezusammensetzung berechnete Verhältnis von Ca zur Summe aus Si und Al in den Reaktionsprodukten der Flugasche wurde am stärksten durch die jeweils verwendete Flugasche verändert. Die Aufbereitung der Flugasche und der Flugaschegehalt im Laborzement hatten deutlich geringere Veränderungen im berechneten Ca/(Si+Al)-Verhältnis zur Folge. Ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Produkte und dem Alkaligehalt der Porenlösung bzw. dem wirksamen Alkaligehalt des Zements wurde nicht identifiziert. Wahrscheinlich wirkten sich andere Faktoren (Alkaligehalt in Portlandzement und Flugasche, Flugaschegehalt) so stark aus, dass ein möglicher Einfluss der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte deutlich überlagert wurde.

Vergleich der Auswirkungen von Flugaschegehalt und Aufbereitungszustand

Im Rahmen des Forschungsvorhabens sollte geklärt werden, ob durch die Verwendung von 20 M.-% aufbereiteter Flugasche in Laborzementen ähnliche Effekte hinsichtlich der Mechanismen zur Vorbeugung einer schädigenden AKR erzielt werden können wie durch Einsatz von 30 M.-% Flugasche im Ausgangszustand. **Tabelle 4** fasst die in den jeweiligen Probenserien bestimmten Kennzahlen in Form von Mittelwerten mehrerer Proben (Alkaligehalt der Porenlösung, wirksamer Alkaligehalt des Zements, CH-Umsatz, Flugascheumsatz, Zusammensetzung der Reaktionsprodukte) oder von Einzelwerten (Kapillarporosität, Grenzradius) zusammen. Sie beruhen auf Messungen an 365 d alten Zementsteinen und daraus gewonnenen Porenlösungen.

Tabelle 4 Vergleich der untersuchten Eigenschaften in Zementsteinen mit Laborzement mit ZB1 und entweder 20 M.-% Flugasche in aufbereitetem Zustand (gG) oder 30 M.-% Flugasche im Ausgangszustand (uG) nach 365 d Hydratation; *: Mittelwert aus 7 Einzelwerten; †: Einzelwert

	$c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+)$ [mmol/l]	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$ (w) [M.-%]	CH_{reag} [M.-%]	V_{reag} [M.-%]	Ca/(Si+Al)-Verh. der Flugasche- Reaktionsprodukte	Kapillarporosität [Vol.-%]	Grenzradius [μm]
20 M.-% gG	450*	0,27*	5,21*	8,91*	0,80*	12,05 [†]	0,016 [†]
30 M.-% uG	396*	0,28*	4,37*	9,61*	0,64*	16,86 [†]	0,021 [†]

Die Daten zeigen, dass die 365 d alten Zementsteine mit Laborzementen mit 20 M.-% Flugasche im Zustand gG (Grobanteil gemahlen und dem Feinanteil wieder zugegeben) beim wirksamen Alkaligehalt, beim CH-Umsatz und in der Dichte des Porengefüges gleiche oder bessere Eigenschaften hinsichtlich der Vorbeugung einer schädigenden AKR aufweisen als

die Zementsteine mit Laborzementen mit 30 M.-% Flugasche im Ausgangszustand (uG). Insbesondere das Porengefüge ist mit 20 M.-% gG-Flugasche deutlich dichter als mit 30 M.-% uG-Flugasche.

Der Alkaligehalt der Porenlösung ließ sich jedoch durch die Aufbereitung der Flugasche nicht so deutlich senken wie durch die Erhöhung des Flugaschegehalts im Laborzement. Umgekehrt ließ sich der Umsatz der Flugasche durch die Aufbereitung nicht vergleichbar erhöhen. Durch den höheren CH-Umsatz bei geringerem Flugascheumsatz lag auch das berechnete Ca/(Si+Al)-Verhältnis der Flugasche-Reaktionsprodukte für die Laborzementen mit 20 M.-% gG-Flugaschen höher als für die Laborzemente mit 30 M.-% uG-Flugasche.

3.2 Bewertung der NA-Eigenschaften flugaschehaltiger Zemente

Auspressverfahren

Die Begrenzung des Gesamtalkaligehalts in NA-Zementen zielt darauf ab, den Alkaligehalt und damit die Alkalität der Porenlösung zu begrenzen, die wesentlich für den Ablauf einer schädigenden AKR verantwortlich sind. Daher eignet sich der Vergleich der Alkaligehalte in mittels Auspressverfahren gewonnenen Porenlösungen flugaschehaltiger Zementsteine mit dem Alkaligehalt in der Porenlösung eines NA-Zements prinzipiell zur Einschätzung der NA-Eigenschaften der entsprechenden flugaschehaltigen Zemente.

Im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen wurde ein Portlandzement (ZA1) verwendet, der einen Alkaligehalt von 0,61 M.-% aufwies und damit annähernd die Anforderung an Portlandzemente mit niedrigem wirksamem Alkaligehalt erfüllte. Seine Porenlösungszusammensetzung dient daher hier als Referenz.

Im Alter von einem Jahr wiesen die Porenlösungen aller Zementsteine aus Laborzementen mit dem alkalireichen Zement ZB1 (1,07 M.-% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$) und 30 oder 40 M.-% Flugasche sowie aller Zementsteine aus Laborzementen mit dem alkaliarmen ZA1 als Portlandzementkomponente Alkaligehalte auf, die unter dem Alkaligehalt in der Porenlösung des Zementsteins aus ZA1 lagen. Auch bei einigen Laborzementen mit ZB1 und 20 M.-% aufbereiteter Flugasche (Grobanteil gemahlen und dem Feinanteil wieder zugegeben, gG; Feinanteil, f; vollständig gemahlen, G) mit niedrigem Alkaligehalt lagen die Alkaligehalte der Porenlösungen damit hergestellter Zementsteine nach einem Jahr Hydratation unter dem des aus ZA1 hergestellten Zementsteins. Die Laborzemente, deren Zementsteine den Alkaligehalt im ZA1-Zementstein nicht unterschritten, enthielten Flugaschen im Ausgangszustand (uG) und/oder Flugaschen mit höheren Alkaligehalten ($\geq 3,33$ M.-%).

Zur Bewertung der NA-Eigenschaften der Laborzemente kann auch der aus dem Alkaligehalt der Porenlösung und dem Anteil an chemisch gebundenem Wasser berechnete wirksame Alkaligehalt herangezogen werden. Auch hier kann als Referenz der Zement ZA1 dienen. Prinzipiell wurden dabei ähnliche Zusammenhänge zwischen der Einhaltung des „Grenzwertes“ und den Laborzementeigenschaften festgestellt wie bei der Bewertung der NA-Eigenschaften durch die Porenlösungszusammensetzung. Allerdings lagen im Vergleich zur Bewertung anhand der Porenlösungszusammensetzung die wirksamen Alkaligehalte bei einer deutlich höheren Zahl von Laborzementen über dem wirksamen Alkaligehalt von ZA1.

Die Reaktion einer Gesteinskörnung wird jedoch vor allem durch hohe Gehalte an Alkali- und Hydroxidionen in der Porenlösung verursacht, da die Löslichkeit von Silikaten exponentiell

mit der Alkalität der Porenlösung steigt. Betrachtet man somit die Bedingungen für den Beginn einer schädigenden AKR, spielt die auf den Zement bezogene Menge an gelösten Alkalien, also der wirksame Alkaligehalt, gegenüber der Porenlösungszusammensetzung nur eine untergeordnete Rolle.

Die Untersuchung der NA-Eigenschaften eines Zementes durch die Gewinnung von Porenlösung mit dem Auspressverfahren ist sehr arbeits- und zeitaufwendig. Das Verfahren eignet sich daher nicht zur schnellen Bestimmung des wirksamen Alkaligehalts und damit nicht zum Nachweis der NA-Eigenschaften durch direkten Vergleich mit einem NA-Portlandzement. Daher wurden Untersuchungen mit zwei verschiedenen Verfahren zum schnellen Nachweis der NA-Eigenschaften von Zementen mit Flugasche als Hauptbestandteil durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden. Darüber hinaus wird die Möglichkeit einer Abschätzung des Alkaligehalts in der Porenlösung flugaschehaltiger Zementsteine aus der chemischen Zusammensetzung des jeweiligen Zementes vorgestellt.

Abgewandeltes Lösungsverfahren

In der ehemaligen DDR wurde das in der TGL 28104 [7] beschriebene Lösungsverfahren gemäß TGL 28101 [8] zur Bestimmung des wirksamen Alkaligehalts verwendet. Dabei werden Zementsteine mit einem w/z-Wert von 1,00 hergestellt. Durch den hohen w/z-Wert entsteht eine Überstandslösung, die zum Prüfzeitpunkt abgenommen und auf ihre Zusammensetzung hin untersucht wird. Der Arbeitsaufwand zur Bestimmung des wirksamen Alkaligehalts ist bei diesem Verfahren im Vergleich zum Gewinnen von Porenlösung durch Auspressen vergleichsweise niedrig. Durch die unzureichende Anregung von Flugasche ist das Verfahren jedoch nicht zur Beurteilung flugaschehaltiger Zementen geeignet.

Daher wurde das Verfahren abgewandelt und die Ergebnisse mit den Ergebnissen verglichen, die für flugaschehaltige Zemente mit dem Auspressverfahren an 365 d alten Zementsteinen gewonnen wurden. Für das abgewandelte Lösungsverfahren wurden zunächst Zementleime mit einem w/z-Wert von 0,50 hergestellt und in PE-Flaschen für 28 d bei 40 °C eingelagert. Durch den niedrigen w/z-Wert und die erhöhte Lagertemperatur sollte die puzzolanische Reaktion der Flugasche beschleunigt werden. Anschließend wurde der Zementstein zerkleinert und in ein Plastikgefäß gefüllt. Der Probe wurde so viel Wasser zugegeben, dass der w/z-Wert nachträglich auf 1,00 erhöht wurde. Das Gefäß wurde für 28 d bei 20 °C eingelagert. Da bei einigen Proben keine Überstandslösung über dem Bodensatz aus Zementstein vorlag, wurde der w/z-Wert durch weitere Wasserzugabe bei allen Proben nachträglich auf 1,25 erhöht. Anschließend wurden die Proben für weitere 14 d bei 20 °C eingelagert. Nach Abschluss der Lagerung wurden die Überstandslösungen und die Zementsteine untersucht.

Die Ergebnisse zeigen eine ausreichende lineare Korrelation zwischen den Alkaligehalten in der Überstandslösung und dem Alkaligehalt der mittels Auspressverfahren aus 365 d alten Zementsteinen gewonnenen Porenlösungen. Dadurch lässt sich ein Grenzwert für das Verfahren festlegen, der sich an typischen Alkaligehalten in der Porenlösung von Zementsteinen aus NA-Portlandzementen orientiert (siehe **Bild 1**). Die Korrelation der Ergebnisse gilt für Zemente mit 20 bis 40 M.-% Flugascheanteil. Geringere oder höhere Flugascheanteile wurden hier nicht untersucht. Die Korrelation gilt nicht für Portlandzemente.

Ein entsprechender Zusammenhang zwischen den mit dem abgewandelten Lösungsverfahren und mit dem Auspressverfahren gefundenen wirksamen Alkaligehalten wurde nicht festgestellt.

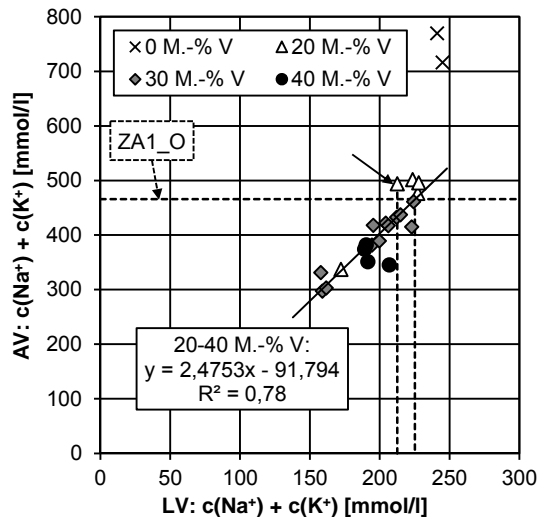


Bild 1

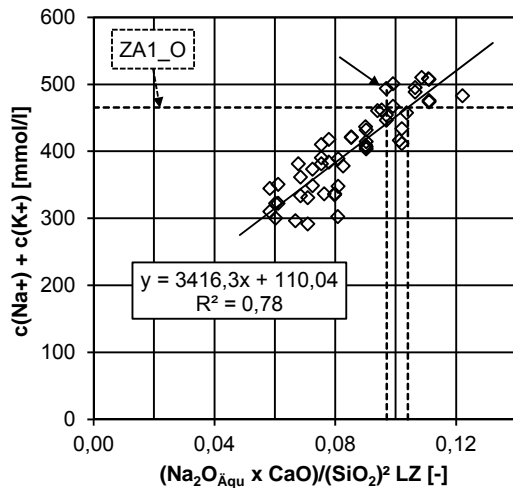
Summe aus Natrium- und Kaliumionenkonzentrationen im Auspressverfahren nach 365 d Lagerung bei 20 °C (AV) gegen Summe aus Natrium- und Kaliumionenkonzentrationen in der Überstandslösung beim abgewandelten Lösungsverfahren (LV); Regressionsgerade gilt nur für flugaschehaltige Zemente (20 - 40 M.-% Flugasche); zur Orientierung sind das Niveau der Alkaliionenkonzentration in der ausgepressten Porenlösung des Zementsteins ZA1_O, der Abtrag des Schnittpunkts mit der Regressionsgeraden auf die x-Achse und die Korrektur des Abtrags für den Wert mit der größten Abweichung von der Regressionsgeraden eingetragen

Chemische Zusammensetzung des Zements

In einer Veröffentlichung von Shehata und Thomas [9] wird ein empirisch gefundener Zusammenhang zwischen den Gesamtgehalten von $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äqu}}$, CaO und SiO_2 in Laborzementen mit Portlandzement und Flugasche und der Porenlösungszusammensetzung daraus hergestellter Zementsteine beschrieben. Angewandt auf die im hier beschriebenen Forschungsvorhaben erzielten Ergebnisse ergab sich ebenfalls ein Zusammenhang zwischen der Gesamtchemie der Laborzemente und der Zusammensetzung der Porenlösungen der daraus hergestellten Zementsteine nach 365 d Hydratation. Die Güte dieser Korrelation entspricht der beim abgewandelten Lösungsverfahren gefundenen Korrelation.

Nach derselben Vorgehensweise wie dort kann durch Abgleich mit typischen Alkaligehalten in der Porenlösung von Zementsteinen aus NA-Portlandzementen auch für die chemische Kennzahl ein Grenzwert festgelegt werden (**Bild 2**). Die Korrelation der Ergebnisse gilt für Zemente mit 20 bis 40 M.-% Flugascheanteil. Geringere oder höhere Flugascheanteile wurden hier nicht untersucht. Die Korrelation gilt nicht für Portlandzemente.

Die Bewertung und Überwachung der NA-Eigenschaften flugaschehaltiger Zemente alleine anhand ihrer Gesamtchemie entspräche der derzeitigen Vorgehensweise für Portlandzemente und hüttensandhaltige Zemente. Die dafür notwendige Bestimmung der chemischen Zusammensetzung könnte sowohl in der Eigenüberwachung des Herstellers als auch in der Fremdüberwachung mittels RFA erfolgen. Dieses Verfahren wäre zudem deutlich schneller und kostengünstiger als das Auspressverfahren oder das abgewandelte Lösungsverfahren.

**Bild 2**

Summe aus Natrium- und Kaliumionenkonzentrationen im Auspressverfahren nach 365 d Lagerung bei 20 °C gegen aus der chemischen Zusammensetzung der Laborzemente berechnete Kennzahl; Regressionsgerade gilt nur für flugaschehaltige Zemente (20 - 40 M.-% Flugasche); zur Orientierung sind das Niveau der Alkaliionenkonzentration in der ausgepressten Porenlösung des Zementsteins ZA1_O, der Abtrag des Schnittpunkts mit der Regressionsgeraden auf die x-Achse und die Korrektur des Abtrags für den Wert mit der größten Abweichung von der Regressionsgeraden eingetragen

Abgewandeltes Schnellprüfverfahren

In einer Reihe von Untersuchungen wurde das in der ASTM C1260 beschriebene Prüfverfahren eingesetzt, um das Potential hüttensand- und flugaschehaltiger Zemente zu bewerten, die Dehnung von Mörtelprüfkörpern mit alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen zu verringern oder zu verhindern. Entsprechend wurde untersucht, ob sich das sehr ähnliche im Teil 3 der Alkali-Richtlinie beschriebene Schnellprüfverfahren (Referenzverfahren) bei 80 °C durch Verwendung von Gesteinskörnungen bekannter Reaktivität (Grauwacke, Quarzporphyr) eignet, die NA-Eigenschaften flugaschehaltiger Zemente zu bewerten. Die Ergebnisse mit dem Verfahren zeigten jedoch, dass schon 20 M.-% Flugasche im Zement die Dehnung des Mörtels mit der stark reaktiven Grauwacke GW deutlich unter den für das Verfahren festgeschriebenen Grenzwert absenken. Erfahrungen aus Betonversuchen mit der verwendeten Grauwacke und flugaschehaltigen Zementen zeigen, dass 20 und 30 M.-% Flugascheanteil im Zement nicht ausreichen, um die Dehnungen der Probekörper unter den betreffenden Grenzwert zu bringen. Daraus kann geschlossen werden, dass sich das abgewandelte Verfahren nicht eignet, um NA-Eigenschaften flugaschehaltiger Zemente zu bewerten.

4 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 17249 N der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

5 Literatur

- [1] Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkali-reaktion im Beton (Alkali-Richtlinie); Ausgabe Februar 2007
- [2] Chatterji, S., Nepper-Christensen, P.: Evaluation of portland flyash cement as a preventive against alkali-silica reaction. *Nordic Concrete Research* 6 (1987), 51-56
- [3] Diamond, S.: Effects of two Danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes. *Cement and Concrete Research* 11 (1981), Nr. 3, 383-394
- [4] Härdtl, R., Schießl, P.: Einfluß von Steinkohlenflugasche auf Alkali-reaktion in Beton. *Betonwerk und Fertigteil-Technik* 62 (1996), Nr. 11, 94-101
- [5] Heinz, D., Schmidt, K., Urbonas, L.: Vermeidung von schädigender AKR durch Steinkohlenflugasche. *Beton- und Stahlbetonbau* 102 (2007), Nr. 8, 511-520
- [6] Schäfer, E.: Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins. *Schriftenreihe der Zementindustrie*, Nr. 69 (2006), 179 S.
- [7] TGL 28104/17, Zemente, Zumahlstoffe, Füllersätze - Bestimmung der Alkalien, Ausgabe April 1989
- [8] TGL 28101/01: Zemente - Portlandzement, Zumahlstoffhaltiger Portlandzement, Zumahlstoffzement, Ausgabe April 1989
- [9] Shehata, M. H., Thomas, M. D.: The role of alkali content of Portland cement on the expansion of concrete prisms containing reactive aggregates and supplementary cementing materials. *Cement and Concrete Research* 40 (2010), Nr. 4, 569-574