

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Forschungsvereinigung:	VDZ Technology gGmbH
Forschungseinrichtung:	VDZ Technology gGmbH Forschungsinstitut der Zementindustrie
IGF-Vorhaben-Nr.:	19295 N
Bewilligungszeitraum	01.01.2017 – 30.06.2020

Forschungsthema:

Prüfung und Bewertung des wirksamen Alkaligehalts von Zementen

1 Einleitung

Ein ausreichend hoher Widerstand von Betonbauwerken gegen eine schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) kann in bestimmten Fällen mit alkalireaktiven Gesteinskörnungen erreicht werden, wenn Zemente mit einem niedrigen wirksamen Alkaligehalt (NA-Zement) eingesetzt werden. Die Eigenschaft „niedriger wirksamer Alkaligehalt“ wird nach DIN 1164-10:2013-03 [1] vereinfacht anhand des Gesamtalkali- und ggf. des Hüttensandgehalts definiert. Durch die Bestimmung des Gesamtalkaligehalts wird die Wirkung verschiedener Hüttensande und die Wirkung anderer Zementhauptbestandteile, wie z. B. Kalkstein (LL), auf den wirksamen Alkaligehalt eines Zements bisher nicht oder nur teilweise erfasst. Die neuen Zementarten CEM II/C-M und CEM VI nach prEN 197-5:2020 [2] sind zudem in der DIN 1164-10:2013-03 [1] nicht berücksichtigt und zementartgerechte Grenzwerte für diese Zemente nicht definiert. Bei diesen Zementen bleibt gemäß DIN 1164-10 bisher nur die Möglichkeit ein Na_2O -Äquivalent von $\leq 0,60 \text{ M.-%}$ nachzuweisen. Dieser Ansatz ist auf der sicheren Seite, aber praxisfern, da Hüttensand und Kalkstein nur wenig bis keine Alkalien freisetzen.

Ziel des IGF-Vorhabens war es, ein Prüf- und Bewertungskonzept für den wirksamen Alkaligehalt von Zementen zu entwickeln, das den stofflichen Eigenschaften der Zemente besser gerecht wird, als dies heute der Fall ist. Bewertungskriterien sollten für NA-Zemente nach DIN 1164-10 [1], Fahrbahndeckenzemente nach TL Beton-StB 07 [3] und E II-S-geeignete Zemente abgeleitet werden. Zudem sollte das Konzept auch auf die neuen Zemente wie z. B. CEM II/C-M (S-LL) und CEM VI (S-LL) anwendbar sein. Die Prüfung sollte mit dem Auspress- oder Lösungsverfahren erfolgen und damit die Basis für eine performancebasierte Bewertung der AKR-wirksamen Alkali- und Hydroxidionenkonzentration von Zementen legen, damit die Leistungsfähigkeit von Zementen realistischer bewertet werden kann.

2 Untersuchungen

2.1 Arbeitsprogramm

Das Versuchsprogramm bestand aus drei Arbeitsschritten. Im ersten Arbeitsschritt wurden verschiedene Portlandzemente und Laborzemente mit dem Auspress- und Lösungsverfahren untersucht und Kriterien zur Bewertung der AKR-wirksamen Eigenschaften von Zementen abgeleitet. Im zweiten Schritt wurden die Kriterien mittels AKR-Performance-Prüfungen überprüft. Als letztes wurden die Betonversuche mit Lagerung von Betonen im Außenlager des VDZ aktualisiert und die Kriterien anhand dieser Langzeiterfahrungen verifiziert.

2.2 Porenlösung

Portlandzemente sowie hüttensand- und kalksteinhaltige Laborzemente wurden mit dem Auspress- und Lösungsverfahren in Anlehnung an TGL 28104/17:1989-04 [4] untersucht. Die Konzentrationen an Hydroxidionen-, Kalium-, und Natriumionen der ausgepressten Porenlösung (Auspressverfahren) und des überstehenden Porenwassers (Lösungsverfahren) wurden bestimmt. Die Messungen erfolgten im Alter von 28 Tagen, teilweise zusätzlich im Alter von 91 und 365 Tagen. Zusätzlich wurde der Gesamtalkaligehalt (Na_2O -Äquivalent) der Zemente gemäß DIN EN 196-2 [5] bestimmt.

2.3 AKR-Performance-Prüfungen

Die an Porenlösungen abgeleiteten Kriterien für NA-Zemente wurden mit Betonversuchen überprüft. Dazu wurden 12 Betone nach **Tabelle 1** mit verschiedenen hüttensand- und kalksteinhaltigen Laborzementen, einem alkalireichen Portlandzement (Na_2O -Äquivalent 1,27 %) und mit zwei alkalireaktiven Gesteinskörnungen hergestellt. Der AKR-Widerstand dieser Betone wurde mit folgenden Verfahren untersucht:

- 60 °C-Betonversuch nach Alkali-Richtlinie [6], NF P18-454 [7] bzw. RILEM AAR-11 [8]
Abweichung: Vorlagerung für 28 Tage bei 20 °C über einem Wasserbad
- 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr (3%ige NaCl-Lösung) gemäß TP B-StB 1.1.09 [9]
- 40 °C-Betonversuch mit ummantelten Zylindern in Anlehnung an RILEM AAR-3 [10]
- Betonversuch mit Freilagerung eines 300-mm-Würfel analog [11, 12].

Die Zusammensetzung der Betone orientierte sich an dem Prüfplan des Deutschen Instituts für Bautechnik für eine bauaufsichtliche Zulassung eines CEM II/B-V als NA-Zement [13]. Die Betone 1 bis 7 wurden mit einem alkalireaktiven gebrochenem Kies vom Oberrhein der Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-S hergestellt. Für die Betone 8 bis 12 wurde ein Gemisch aus 15 % alkaliempfindlichem Kies 2/8 mm mit Opalsandstein und Flint der Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-O – E III-OF und 85 % Rheinkies sand der Alkaliempfindlichkeitsklasse E I verwendet. Diese Gesteinskörnung wurde bereits in den 1970er Jahren als alkalireaktive Referenzgesteinskörnung eingesetzt [14]. Der Zementgehalt wurde abweichend vom DIBt-Prüfplan von 500 kg/m^3 auf praxisnähere 400 kg/m^3 reduziert.

Tabelle 1 Betone und Prüfungen

Nr.	Gesteinskörnung	Zement	S + LL * [M.-%]	Na ₂ O-Äqu. [M.-%]	Na ₂ O-Äqu. CEM I [M.-%]	c(OH-) AV [mmol/l]	c(OH-) LV [mmol/l]	Zement [kg/m ³]	w/z [-]
1	Gebrochener Kies vom Oberrhein	CEM I	0	1,27	1,27	-	-	400	0,50
2		CEM II/B-S	21	0,86	0,86	596	215		
3		CEM II/B-M		494		219			
4		CEM III/A	36	1,00	1,04	568	215		
5		CEM II/C-M		583		242			
6		CEM III/A	52	1,10	1,27	529	212		
7		CEM VI		421		187			
8	Kies mit Opalsandstein und Flint	CEM I	0	1,27	1,27	-	-	400	0,55
9		CEM III/A	36	1,00	1,04	568	215		
10		CEM II/C-M		583		242			
11		CEM III/A	52	1,10	1,27	529	212		
12		CEM VI		421		187			

* sulfatträgerfrei, AV: Auspressverfahren, LV: Lösungsverfahren

3 Ergebnisse

3.1 Ableitung von Bewertungskriterien anhand von Porenlösungen

Zusammenhang Hydroxidionen- und Alkalikonzentration

Zwischen der Alkaliionenkonzentration (K⁺ und Na⁺) und Hydroxidionenkonzentration (OH⁻) besteht trotz der großen Bandbreite an untersuchten Zementen bei 20 °C ein sehr guter linearer Zusammenhang (**Bild 1**). Beim Lösungsverfahren ist der Zusammenhang verfahrensbedingt noch präziser als beim Auspressverfahren, da die überstehende Lösung nur mit einer Spritze gewonnen werden muss. Die Werte schwanken weniger um die „Äquivalenzgerade“. Anstelle der Alkaliionenkonzentration kann daher auch die Hydroxidionenkonzentration ermittelt und zur Bewertung verwendet werden.

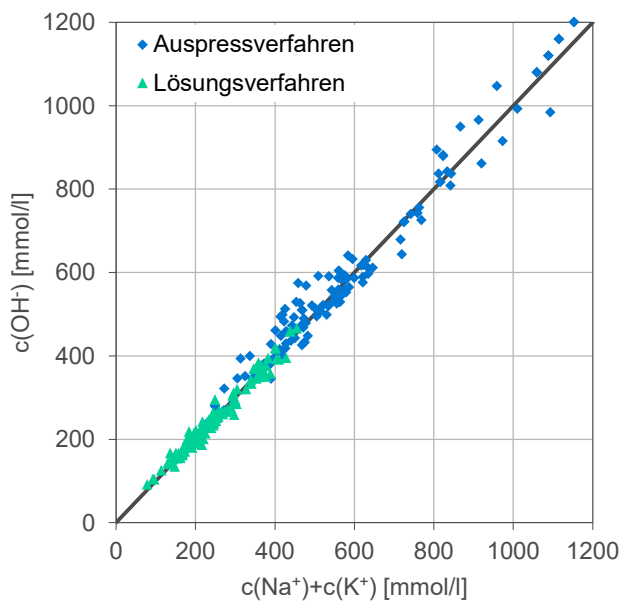


Bild 1 Zusammenhang zwischen der Summe der Kalium- und Natriumionenkonzentration (K⁺, Na⁺) und der Hydroxidionenkonzentration von Lösungen für verschiedene Zemente im Auspressverfahren und im Lösungsverfahren

Bewertungskriterien für NA-Zemente

Bei Portlandzementen hängen die Hydroxidionenkonzentrationen im Auspress- und im Lösungsverfahren deutlich mit dem (Gesamt)- Na_2O -Äquivalent zusammen (**Bild 2**). Auf dieser Grundlage wurden für die zwei Verfahren die Bewertungskriterien für NA-Zemente nach DIN 1164-10 in der Art abgeleitet, dass Portlandzemente mit einem Na_2O -Äquivalent von $\leq 0,60\%$ weiterhin als NA-Zemente bewertet werden. Dazu wurden zehn verschiedene Zemente mit einem Na_2O -Äquivalent von $0,58\%$ bis $0,63\%$ getestet, deren Spannweite in der Hydroxidionenkonzentration berücksichtigt wird. Portlandzemente mit einem Na_2O -Äquivalent $\leq 0,60\%$ wiesen Hydroxidionenkonzentrationen $\leq 521\text{ mmol/l}$ (pH-Wert 13,72) im Auspressverfahren und $\leq 195\text{ mmol/l}$ (pH-Wert 13,29) im Lösungsverfahren auf. Als Grenzen werden daher folgende Hydroxidionenkonzentrationen im Alter von 28 Tagen empfohlen:

- $c(\text{OH}^-) \leq 500\text{ mmol/l}$ (pH-Wert 13,70 im Auspressverfahren)
- $c(\text{OH}^-) \leq 200\text{ mmol/l}$ (pH-Wert 13,30) im Lösungsverfahren.

Die Ergebnisse zeigen zudem, dass sich die Hydroxidionenkonzentrationen von Portlandzementen mit vergleichbaren Na_2O -Äquivalenten von $0,58\%$ bis $0,60\%$ zum Teil deutlich unterscheiden können. Im Auspressverfahren lagen die Werte im Mittel bei 451 mmol/l bei einer Standardabweichung von 58 mmol/l . Beim Lösungsverfahren betrug der Mittelwert 167 mmol/l bei einer Standardabweichung von 17 mmol/l . Da Zemente unterschiedliche Mengen an Alkalien zur Porenlösung beitragen, können die Hydroxidionenkonzentrationen von Zementen mit einem Na_2O -Äquivalent zwischen $0,60\%$ und $0,80\%$ teilweise auch unter den empfohlenen Bewertungskriterien liegen.

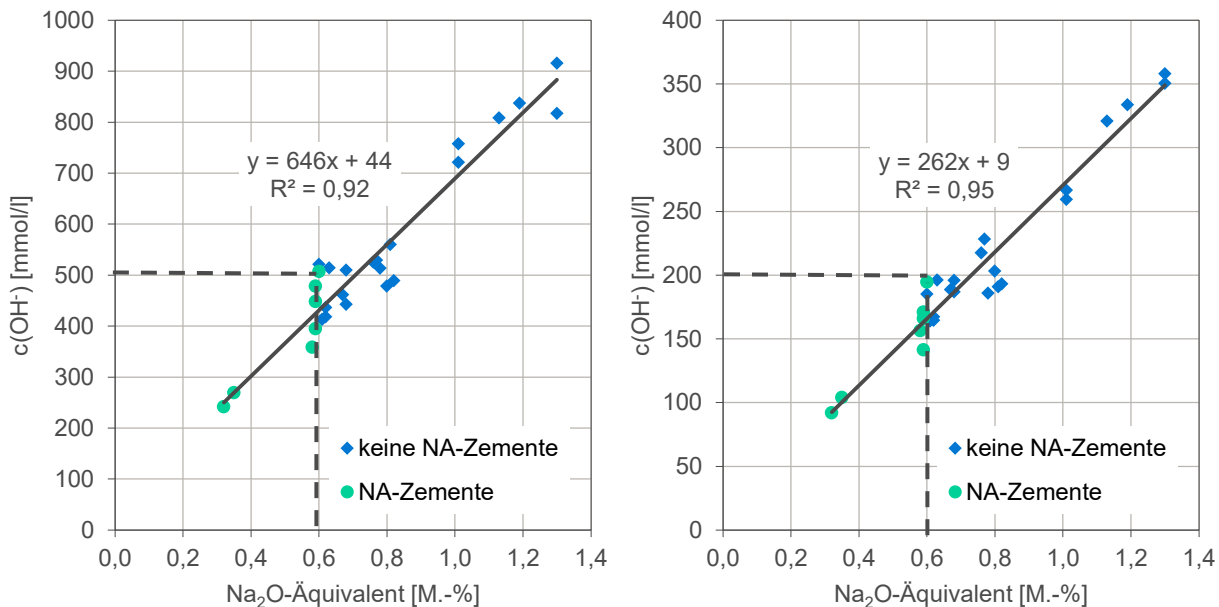


Bild 2 Hydroxidionenkonzentrationen verschiedener Portlandzemente im Auspressverfahren (links) und Lösungsverfahren (rechts) im Alter von 28 Tagen in Abhängigkeit vom Na_2O -Äquivalent

Bewertungskriterien für Fahrbahndeckenzemente

Zur Ableitung eines Bewertungskriteriums für Fahrbahndeckenzemente wurde der Grenzwert von $0,80\%$ Na_2O -Äquivalent für CEM I und CEM II/A-S gemäß TL Beton-StB 07 [3]

angesetzt. Aus dem in **Bild 2** dargestellten Zusammenhang ergeben sich 561 mmol/l fürs Auspressverfahren und 218 mmol/l fürs Lösungsverfahren. Diese wurden um die bei den NA-Zementen ermittelten Standardabweichungen auf 619 mmol/l ($561 + 58$ mmol/l) und 235 mmol/l ($218 + 7$ mmol/l) erhöht. Die Standardabweichungen wurden angesetzt, um auch bei Fahrbahndeckenzementen eine praxisgerechte Streuung der Hydroxidionenkonzentrationen zu berücksichtigen. Im Bereich um die 0,80 % Na_2O -Äquivalent lagen nur wenige Zemente aus wenigen Werken vor, die eine Bestimmung einer praxisgerechten Streuung nicht ermöglichten. Aufgrund der Ergebnisse wird für Fahrbahndeckenzemente eine Begrenzung der Hydroxidionenkonzentration im Alter von 28 Tagen auf folgende Werte empfohlen:

- $c(\text{OH}^-) \leq 625$ mmol/l (pH-Wert 13,80) im Auspressverfahren
- $c(\text{OH}^-) \leq 250$ mmol/l (pH-Wert 13,40) im Lösungsverfahren.

Zusammenhang Auspress- und Lösungsverfahren

Der Vergleich der Ergebnisse des Lösungs- und des Auspressverfahrens zeigt, dass zwischen den Verfahren ein guter Zusammenhang besteht und das Lösungsverfahren als Alternative geeignet ist (**Bild 3**). Die Hydroxidionenkonzentration im Lösungsverfahren korrelierte gut mit der Hydroxidionenkonzentration im Auspressverfahren. Dies gilt gleichermaßen für Portlandzemente wie für hüttensand- und kalksteinhaltige Zemente. Damit sind das Lösungsverfahren und die Bewertungskriterien als Alternative zum aufwendigen Auspressverfahren auch für hüttensand- und kalksteinhaltige Zemente inklusive der neuen Zemente CEM II/C-M (S-LL) und CEM VI (S-LL) anwendbar. Für Zemente mit Flugasche, gebranntem Ölschiefer oder Silicastaub (V, Q und D) ist dies zu überprüfen.

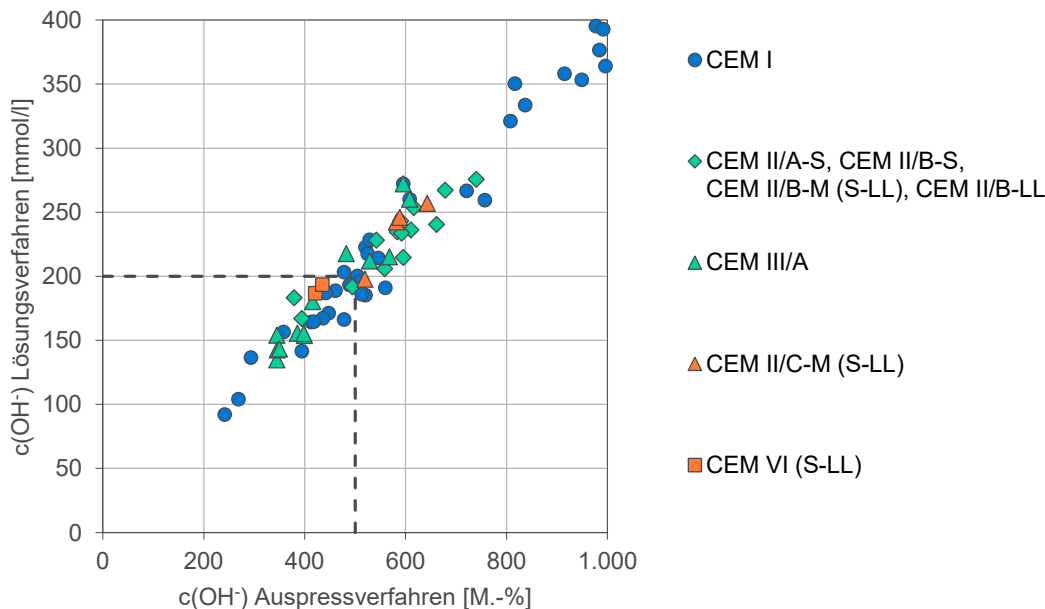


Bild 3 Hydroxidionenkonzentration verschiedener Zemente im Auspressverfahren und im Lösungsverfahren, Alter 28 d

In **Bild 4** sind NA-Zemente grün markiert. Einige Zemente, die nicht die Anforderungen der DIN 1164-10 [1] erfüllen, weisen dennoch niedrige Hydroxidionenkonzentrationen auf, die mit denen von NA-Zementen vergleichbar sind. Dies ist vor allem auf das niedrige wirksame Na_2O -Äquivalent der Zemente zurückzuführen, wenn das Na_2O -Äquivalent des Hüttensand-

des und des Kalksteins herausgerechnet wird. Das Lösungs- und das Auspressverfahren bieten somit die Chance, die NA-Eigenschaft realistischer abzubilden und die Anzahl der NA-Zemente zu vergrößern. Die für NA-Zemente abgeleiteten Bewertungskriterien wurden mit AKR-Performance-Prüfungen an Betonen überprüft. Die dafür eingesetzten Zemente wiesen Hydroxidionenkonzentration (orange Marker) auf, die i. d. R. etwas oberhalb der zu überprüfenden Bewertungskriterien lagen (sichere Seite).

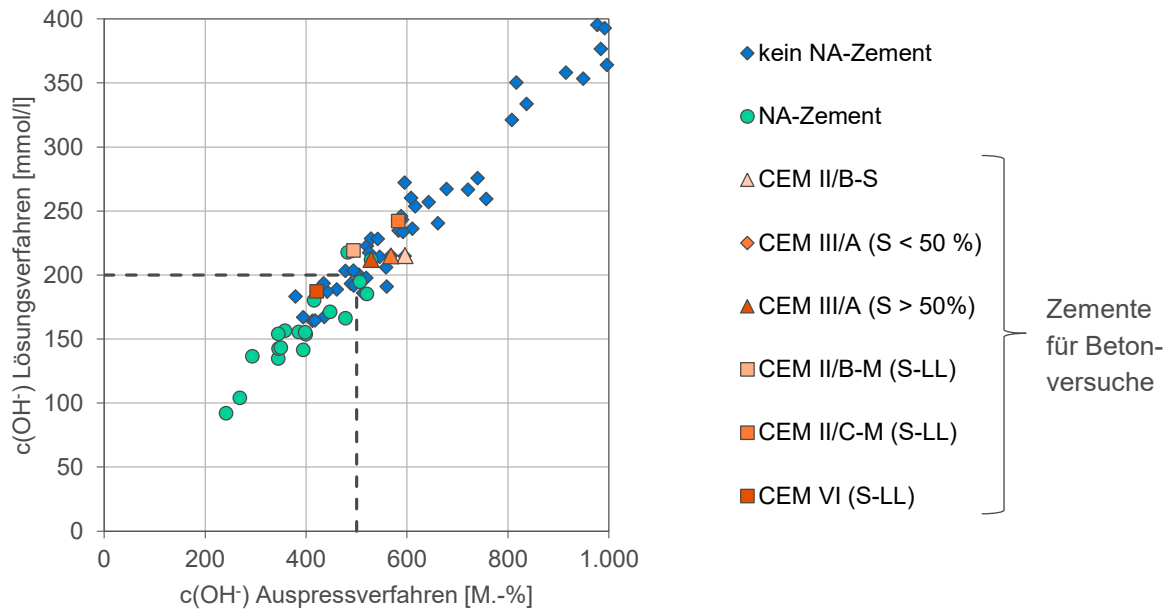


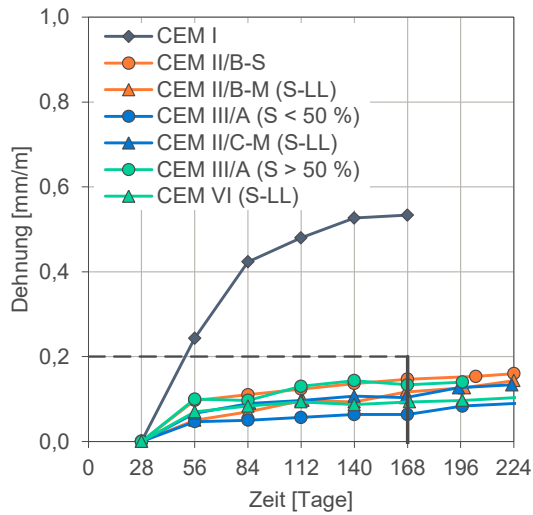
Bild 4 Hydroxidionenkonzentration verschiedener Zemente im Auspressverfahren (Wasserzementwert = 0,50) und im Lösungsverfahren (Wasserzementwert = 1,00; Prüfung der überstehenden Lösung), Alter 28 Tage

3.2 Validierung von Bewertungskriterien durch Betonversuche

3.2.1 E III-S-Gesteinskörnungen

Laborversuche

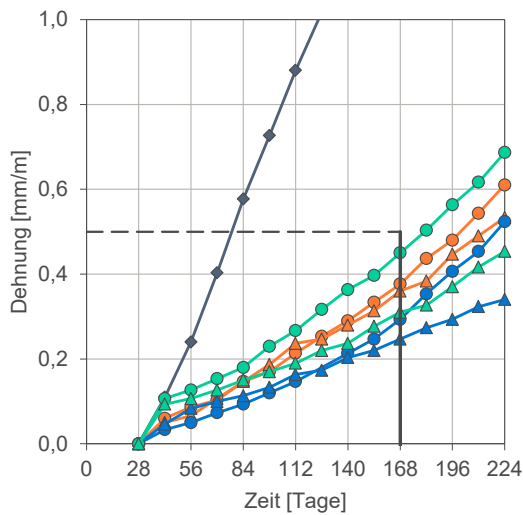
Für die hoch reaktive E III-S-Gesteinskörnung (Kiessplitt Oberrhein) bestätigten die Betonversuche mit den drei Verfahren (**Bild 5** bis **Bild 7**) die aus Porenlösungen abgeleiteten Bewertungskriterien für NA-Zemente. Die Dehnungen der Betone lagen mit Ausnahme des CEM I-Betons mit dem alkalireichen CEM I (Na_2O -Äquivalent 1,27 %) unter den jeweiligen Grenzwerten der Betonprüfverfahren. Das Prüf- und Bewertungsschema wäre somit auch für CEM II/C (S-LL) und CEM VI (S-LL) anwendbar.



400 kg/m³ Zement
 200 kg/m³ Wasser
 w/z = 0,50

30 Vol.-% Rheinsand 0/2
 40 Vol.-% Kiessplitt Oberrhein 4/8
 15 Vol.-% Kiessplitt Oberrhein 8/11
 15 Vol.-% Kiessplitt Oberrhein 11/16

Bild 5 Dehnungen von Betonprismen im 60 °C-Betonversuch (ohne Alkalizufuhr), 28 Tage Vorlagerung bei 20 °C über Wasser

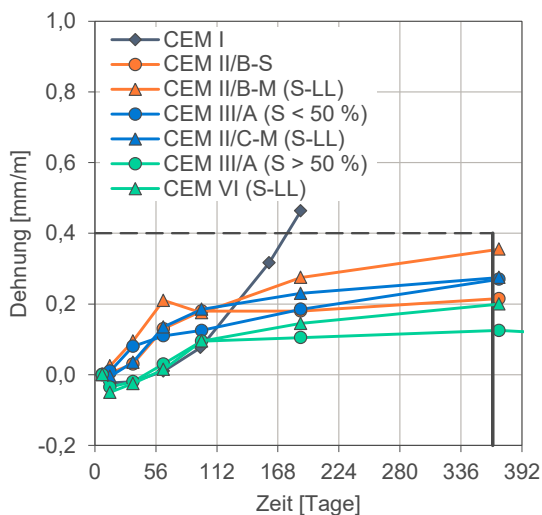


400 kg/m³ Zement
 200 kg/m³ Wasser
 w/z = 0,50

30 Vol.-% Rheinsand 0/2
 40 Vol.-% Kiessplitt Oberrhein 4/8
 15 Vol.-% Kiessplitt Oberrhein 8/11
 15 Vol.-% Kiessplitt Oberrhein 11/16

—◆— CEM I
 —●— CEM II/B-S
 —▲— CEM II/B-M (S-LL)
 —●— CEM III/A (S < 50 %)
 —▲— CEM II/C (S-LL)
 —●— CEM III/A (S > 50 %)
 —▲— CEM VI (S-LL)

Bild 6 Dehnungen von Betonprismen im 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr durch eine 3%ige Natriumchlorid-Lösung



400 kg/m³ Zement
 200 kg/m³ Wasser
 w/z = 0,50

30 Vol.-% Rheinsand 0/2
 40 Vol.-% Kiessplitt Oberrhein 4/8
 15 Vol.-% Kiessplitt Oberrhein 8/11
 15 Vol.-% Kiessplitt Oberrhein 11/16

Bild 7 Dehnungen von ummantelten Betonzylindern im 40 °C-Betonversuch

Freilagerung

Ergebnisse von Freilagerungsversuchen des IGF-Vorhabens 12539 N bestätigen die in diesem IGF-Vorhaben abgeleiteten Bewertungskriterien. Im IGF-Vorhaben 12539 N stellte der VDZ Betone mit verschiedenen Kiesen und gebrochenen Kiesen vom Oberrhein her, die seit rund 18 Jahren im Freilager des VDZ lagern [15]. In **Bild 8** sind die aktuellen Schadensstufen der Würfel gemäß [14, 16] in Abhängigkeit von den berechneten Hydroxidionenkonzentrationen im Auspress- und Lösungsverfahren dargestellt. Die Auswertung zeigt, dass unterhalb von 500 mmol/l im Auspressverfahren und 200 mmol/l im Lösungsverfahren die Betone keine Schäden aufwiesen (Schadensstufe 0).

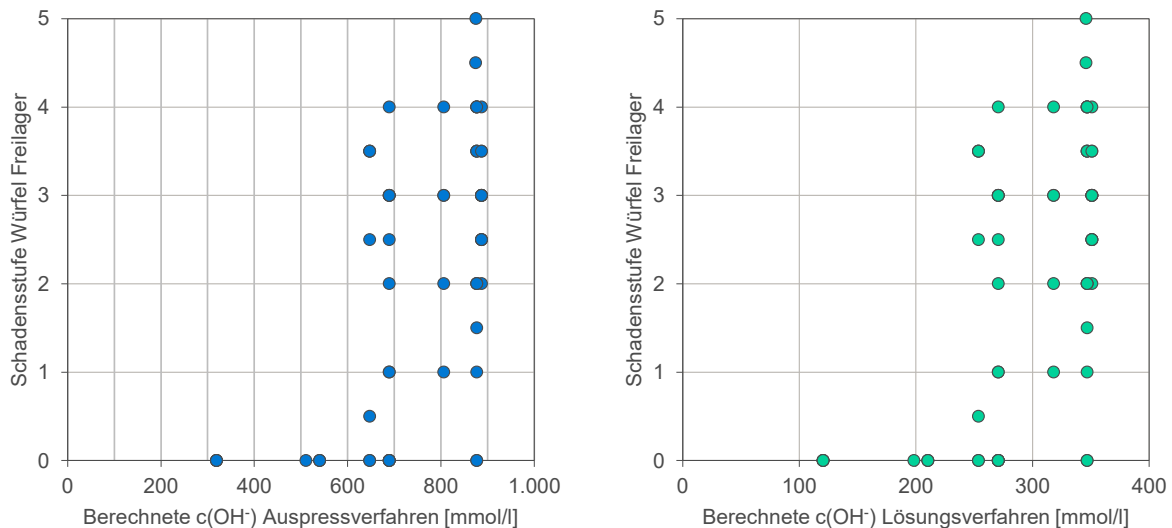


Bild 8 Schadensstufe von Betonwürfeln im Freilager in Abhängigkeit von der berechneten Hydroxidionenkonzentration im Auspressverfahren (links) und im Lösungsverfahren (rechts), Betone mit verschiedenen Kiesen und gebrochenen Kiesen vom Oberrhein, Schadensstufen siehe [14, 16]

Die Berechnung erfolgte auf der Grundlage der in Bild 2 ermittelten Korrelationen mit dem Na_2O -Äquivalent der Portlandzemente gemäß der Gleichungen 1 und 2, da seinerzeit keine Prüfungen mit dem Auspress- und dem Lösungsverfahren durchgeführt wurden.

$$\text{Auspressverfahren: } c(\text{OH}^-) = 646 * \bar{N}_{\text{CEM I}} x + 44 \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right] \quad (\text{Gleichung 1})$$

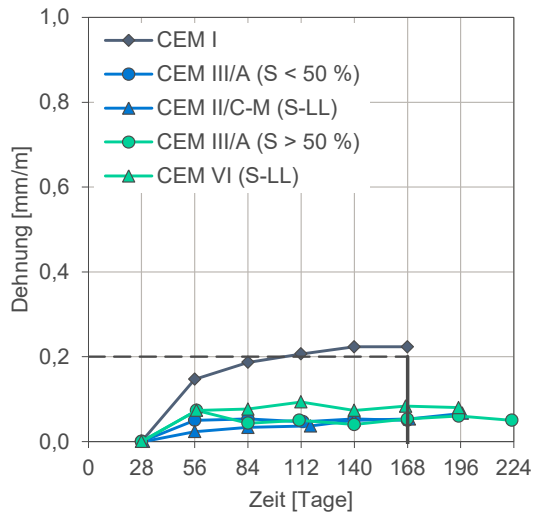
$$\text{Lösungsverfahren: } c(\text{OH}^-) = 262 * \bar{N}_{\text{CEM I}} x + 9 \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right] \quad (\text{Gleichung 2})$$

$\bar{N}_{\text{CEM I}}$ Na_2O -Äquivalent des Portlandzements in M.-%

3.2.2 E III-O – E III-OF-Gesteinskörnungen

Laborversuche

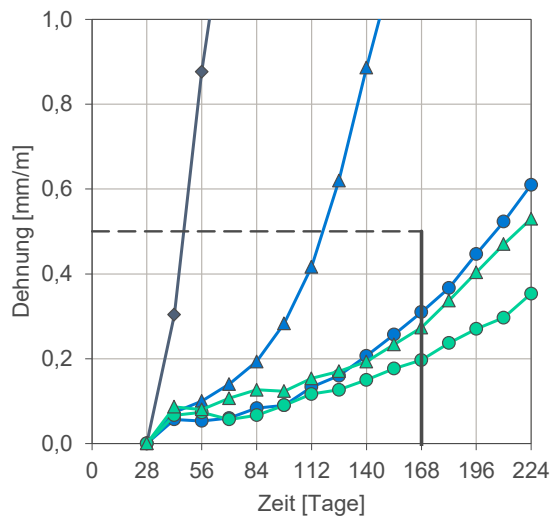
Die Dehnungen der Betone mit der hoch reaktiven Gesteinskörnung der Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-O – E III-OF (Kies mit Opalsandstein und Flint) lagen in den Betonversuchen ohne Alkalizufuhr von außen (**Bild 9** und **Bild 11**) mit Ausnahme des CEM I-Betons unter den Grenzwerten. Die Ergebnisse bestätigen somit die aus Porenlösungen abgeleiteten Bewertungskriterien für NA-Zemente, wenn diese bis maximal 400 kg/m^3 in feuchten Bauteilen der Feuchtigkeitsklasse WF eingesetzt werden.



400 kg/m³ Zement
 220 kg/m³ Wasser
 w/z = 0,55

50 Vol.-% Rheinsand 0/2
 20 Vol.-% Rheinkies 2/8
 15 Vol.-% Rheinkies 8/16
 10 Vol.-% Kies Norddeutschland 2/4
 5 Vol.-% Kies Norddeutschland 4/8

Bild 9 Dehnung im 60 °C-Betonversuch (ohne Alkalizufuhr)

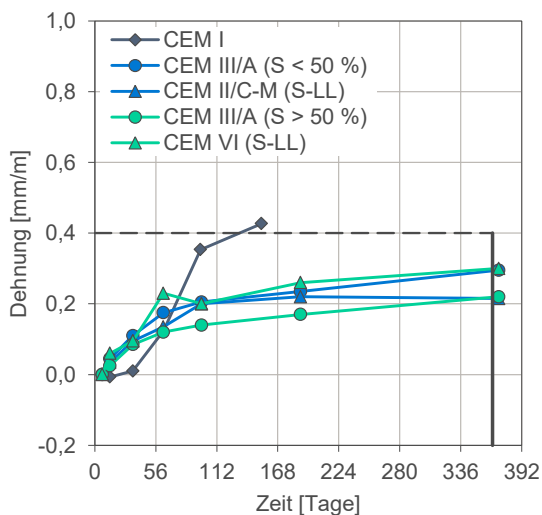


400 kg/m³ Zement
 220 kg/m³ Wasser
 w/z = 0,55

50 Vol.-% Rheinsand 0/2
 20 Vol.-% Rheinkies 2/8
 15 Vol.-% Rheinkies 8/16
 10 Vol.-% Kies Norddeutschland 2/4
 5 Vol.-% Kies Norddeutschland 4/8

—◆— CEM I
 —●— CEM III/A (S < 50 %)
 —▲— CEM II/C-M (S-LL)
 —●— CEM III/A (S > 50 %)
 —▲— CEM VI (S-LL)

Bild 10 Dehnungen von Betonprismen im 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr durch eine 3%ige Natriumchlorid-Lösung



400 kg/m³ Zement
 220 kg/m³ Wasser
 w/z = 0,55

50 Vol.-% Rheinsand 0/2
 20 Vol.-% Rheinkies 2/8
 15 Vol.-% Rheinkies 8/16
 10 Vol.-% Kies Norddeutschland 2/4
 5 Vol.-% Kies Norddeutschland 4/8

Bild 11 40 °C-Betonversuch mit ummantelten Zylindern in Anlehnung an RILEM-AAR 10

Mit dem alkalireichen CEM I (Na_2O -Äquivalent 1,27 %) lag die Dehnung im 60 °C-Betonversuch nur knapp über dem Grenzwert. Aufgrund der sehr hohen Alkali-Reaktivität der Gesteinskörnung, die sich bereits nach einem halben Jahr im Freilager zeigte, wäre eine höhere Dehnung zu erwarten gewesen. Das Verfahren ist möglicherweise nur bedingt zur Beurteilung des AKR-Widerstandes von Betonen mit opalsandstein- und flinthaltigen Gesteinskörnungen geeignet.

Für feuchte Bauteile, die zusätzlich auch einer Alkalizufuhr von außen ausgesetzt sein können, sind die Ergebnisse nicht eindeutig (**Bild 10**). Mit dem alkalireichen CEM I dehnte sich der Beton im 60 °C-Betonversuch mit einer Alkalizufuhr extrem schnell und überschritt bereits nach zwei Zyklen der Wechsellagerung den Grenzwert. Dies bestätigt die hohe Alkali-Reaktivität der Gesteinskörnung. Auch beim CEM II/C-M trat eine hohe Dehnung über dem Grenzwert auf, während sich die Betone mit den zwei CEM III/A-Zementen und dem CEM VI deutlich weniger dehnten. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Natrium- und Chlorid-Ionen der Prüflösung schneller in den Beton mit dem CEM II/C-M als in die Betone mit den anderen Zementen eindringen. Dies lässt sich aus Untersuchungen von Müller et al. zum Chloridmigrationskoeffizienten verschiedener Zemente ableiten [17]. Dies beschleunigt den Ablauf einer schädigenden AKR insbesondere im Vergleich zum CEM III/A ($S < 50 \%$). Die hatten den gleichen Klinkergehalt. Das Ergebnis bestätigt schlussendlich die Festlegung der Alkali-Richtlinie, die eine Verwendung von Gesteinskörnungen der Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-O – E III-OF in Betonen der Feuchtigkeitsklasse WA ausschließt.

Freilagerung

Freilagerungsversuche des VDZ aus den 1980ern stützen die in diesem Vorhaben abgeleiteten Bewertungskriterien (**Bild 12**). Bonzel et al. lagerten Betone mit dem sehr hoch reaktiven Kies mit Opalsandstein und Flint für mindestens 10 Jahre im Freilager [16]. Die Gesteinskörnung stammte aus dem gleichen Werk im Raum Lübeck wie die Gesteinskörnung, die in diesem IGF-Vorhaben verwendet wurde. Aus dem Na_2O -Äquivalent der Portlandzemente wurde mit Hilfe der Gleichungen 1 und 2 (siehe Abschnitt 3.2.1) die potenzielle Hydroxidionenkonzentration im Auspressverfahren und im Lösungsverfahren berechnet. Die Schadensstufe der Würfel im Freilager ist in **Bild 12** in Abhängigkeit von den berechneten Hydroxidionenkonzentrationen dargestellt. Bei Konzentrationen unterhalb von 500 mmol/l im Auspressverfahren und 200 mmol/l im Lösungsverfahren wiesen die Betone Schadensstufen von 0 bis maximal 1 auf.

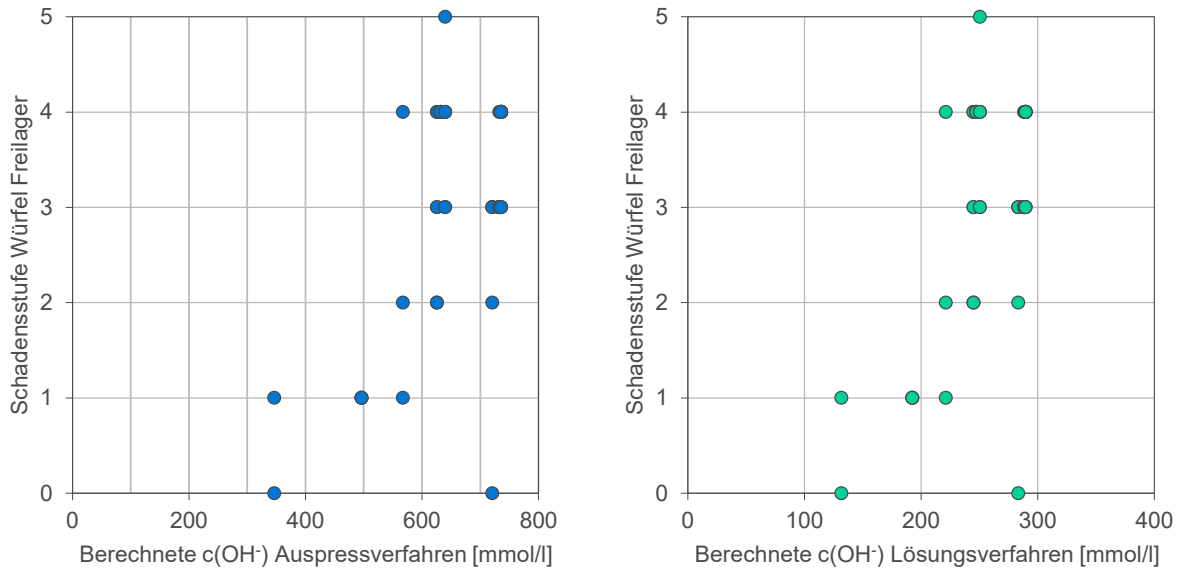


Bild 12 Schadensstufe von Betonwürfeln im Freilager in Abhängigkeit von der berechneten Hydroxidionenkonzentration im Auspressverfahren (links) und Lösungsverfahren (rechts), Berechnung auf Basis der Korrelation gemäß Bild 2 sowie der Informationen zu Betonen mit Kies mit Opalsandstein und der Schadensstufe bei Lagerung im Freilager entnommen [16]

3.3 Gegenüberstellung Lösungsverfahren und Betonversuche

Bild 13 fasst alle Ergebnisse des VDZ von Betonversuchen mit Alkalizufuhr von außen und der Versuche mit dem Lösungsverfahren zusammen. Die Betone dieses Vorhabens sind mit den grünen (gebrochener Kies vom Oberrhein) und orangenen (Kies mit Opalsandstein und Flint) Markern gekennzeichnet.

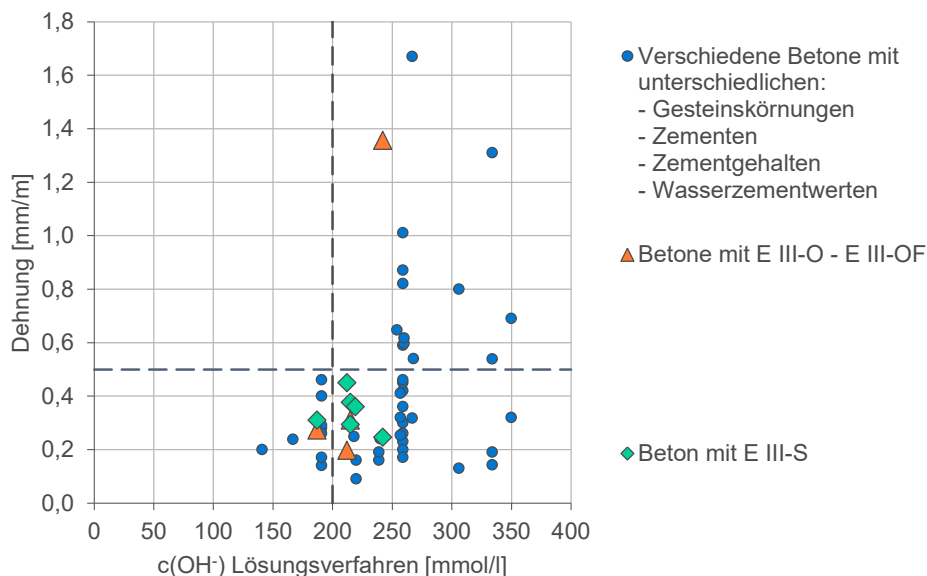


Bild 13 Dehnung von Betonprismen nach 10 Zyklen im 60 °C-Betonversuch mit Alkalizufuhr von außen durch eine 3%ige NaCl-Lösung in Abhängigkeit von der Hydroxidionenkonzentration im Lösungsverfahren (Alter 28 Tage), verschiedene Betone mit Zementgehalten zwischen 300 und 400 kg/m³, Wasserzementwerten zwischen 0,45 und 0,55 und unterschiedlichen Zementen und Gesteinskörnungen

Die Dehnungen der Betone lagen nach 10 Zyklen der Wechsellagerung immer unterhalb des Bewertungskriteriums von 0,50 mm/m, wenn die Hydroxidionenkonzentration der Zemente in Alter von 28 Tagen weniger als 200 mmol/l betrug. Erst ab einer Hydroxidionenkonzentration von 242 mmol/l war auch mit Dehnungen über dem Bewertungskriterium in Abhängigkeit von der Alkali-Reaktivität der Gesteinskörnung, dem Alkaligehalt des Zementes, dem Zementgehalt und dem Wasserzement zu rechnen. Betone mit nicht reaktiven Gesteinskörnungen dehnten sich auch bei hohen Hydroxidionenkonzentrationen nur sehr wenig.

3.4 Gesamtes und wirksames Na₂O-Äquivalent

Die NA-Eigenschaft von Zementen kann zuverlässig mit dem Lösungs- und dem Auspressverfahren geprüft und bewertet werden. Für die tägliche Steuerung und Überwachung der Zementproduktion sind die Verfahren allerdings nicht brauchbar, da die Ergebnisse frühestens nach 28 Tage vorliegen. Auch das Gesamt-Na₂O-Äquivalent ist bei Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen nicht für diesen Zweck und zur Beschreibung der NA-Eigenschaft geeignet, wie **Bild 14** für hüttensand- und kalksteinhaltige Zemente verdeutlicht. Deren Hydroxidionenkonzentrationen im Auspress- und Lösungsverfahren hängen nur wenig mit dem Gesamt-Na₂O-Äquivalent zusammen. Klinkereffiziente Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen haben in Deutschland inzwischen einen Anteil am Inlandsversand von 73 % [VDZ2020a].

Da sich das Gesamt-Na₂O-Äquivalent nicht eignet, wurde in diesem Forschungsvorhaben die Eigenschaft „*wirksames Na₂O-Äquivalent des Zementes*“ definiert. Das *wirksame Na₂O-Äquivalent des Zements* wurde auf Basis des *Na₂O-Äquivalents des Zements ohne weitere Hauptbestandteile* analog der TL Beton-StB 07 [TL Beton-StB] wie folgt hergeleitet.

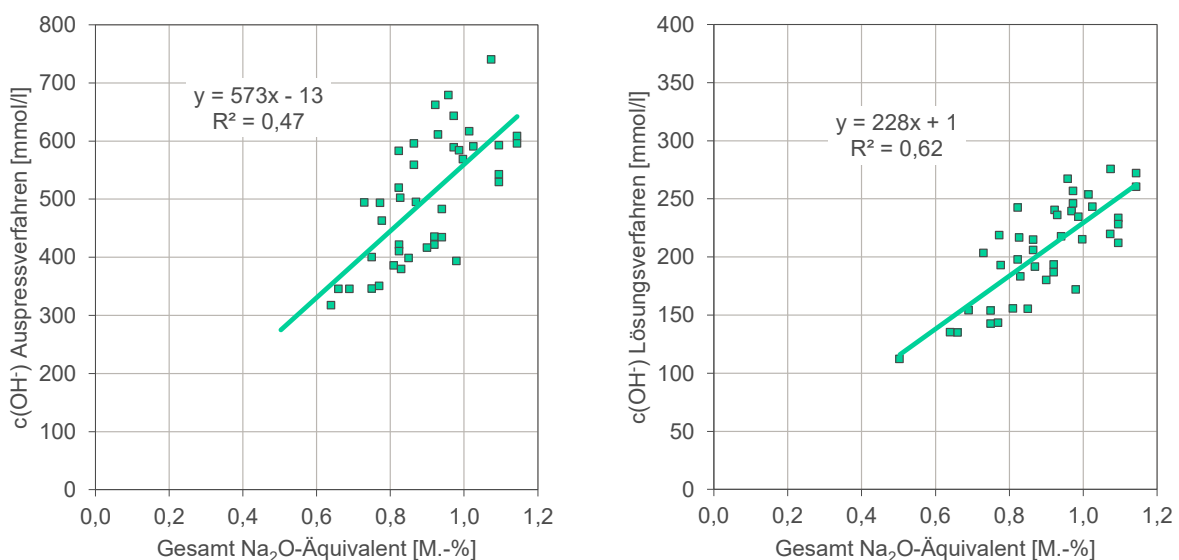


Bild 14 Hydroxidionenkonzentration verschiedener hüttensand- und kalksteinhaltiger Zemente im Auspressverfahren (links) und Lösungsverfahren (rechts) in Abhängigkeit vom Gesamt-Na₂O-Äquivalent des Zementes, Alter 28 Tage

Na₂O-Äquivalent des Zements ohne weitere Hauptbestandteile

Das Na₂O-Äquivalent eines Zements (\bar{N}_Z) ergibt sich nach Gleichung 3 aus den Na₂O-Äquivalenten der Zementbestandteile (\bar{N}_i) und ihren jeweiligen Anteilen im Zement (a_i). Unter Berücksichtigung von Gleichung 4 und durch Umstellen nach Gleichung 5 kann das Na₂O-Äquivalent des Zements ohne weitere Hauptbestandteile ($\bar{N}_{ZoS,oLL}$), d. h. ohne Hüttensand und Kalkstein analog der TL Beton-StB 07 [3] berechnet werden.

$$\bar{N}_Z = (\bar{N}_{ZoS,oLL} * a_{ZoS,oLL}) + (\bar{N}_S * a_S) + (\bar{N}_{LL} * a_{LL}) \quad \text{(Gleichung 3)}$$

$$a_{ZoS,oLL} = 1 - a_S - a_{LL} \quad \text{(Gleichung 4)}$$

$$\bar{N}_{ZoS,oLL} = \frac{\bar{N}_Z - (\bar{N}_S * a_S) - (\bar{N}_{LL} * a_{LL})}{1 - a_S - a_{LL}} \quad \text{(Gleichung 5)}$$

\bar{N}_Z	Na ₂ O-Äquivalent des Zements in M.-%
\bar{N}_S	Na ₂ O-Äquivalent des Hüttensandes in M.-%
\bar{N}_{LL}	Na ₂ O-Äquivalent des Kalksteins in M.-%
$\bar{N}_{ZoS,oLL}$	Na ₂ O-Äquivalent des Zementes ohne weitere Hauptbestandteile (d. h. aus Klinker, Sulfatträger und Nebenbestandteilen) in M.-%
a_S	Hüttensandanteil
a_{LL}	Kalksteinanteil
$a_{ZoS,oLL}$	Zementanteil ohne Hüttensand und Kalkstein (Summe aus Klinker, Sulfatträger und Nebenbestandteil)

Wirksames Na₂O-Äquivalent des Zementes

Neben dem Na₂O-Äquivalent des Zementes ohne weitere Hauptbestandteile ($\bar{N}_{ZoS,oLL}$) ist auch dessen Anteil ($a_{ZoS,oLL}$) am Zement für die Porenlösung entscheidend. Deshalb wurde auf der Basis von Gleichung 3 das „wirksame Na₂O-Äquivalent des Zementes“ (\bar{N}_{eff}) gemäß Gleichung 6 definiert. Das wirksame Na₂O-Äquivalent des Zements (\bar{N}_{eff}) ergibt sich somit aus dem Na₂O-Äquivalent des Zements (\bar{N}_Z) abzüglich der anteiligen Na₂O-Äquivalente des Hüttensandes und des Kalksteines gemäß Gleichung 7.

$$\bar{N}_{eff} = (\bar{N}_{ZoS,oLL} * a_{ZoS,oLL}) \quad \text{(Gleichung 6)}$$

$$\bar{N}_{eff} = \bar{N}_Z - (\bar{N}_S * a_S) - (\bar{N}_{LL} * a_{LL}) \quad \text{(Gleichung 7)}$$

$$\bar{N}_{eff} \quad \text{Wirksames Na}_2\text{O-Äquivalent des Zements in M.-%}$$

Im Gegensatz zum Gesamt-Na₂O-Äquivalent (**Bild 14**) korreliert das *wirksame Na₂O-Äquivalent* von hüttensand- und kalksteinhaltigen Zementen (**Bild 15**) stark mit der Hydroxidionenkonzentration im Auspress- und im Lösungsverfahren. Der Einfluss verschiedener Hüttensande auf die Hydroxidionenkonzentration im Auspress- und Lösungsverfahren ist daher im Vergleich zum Einfluss des Na₂O-Äquivalents des Klinkers gering. Maßgebend ist der klinkerreduzierende Anteil an Hüttensand und Kalkstein im Zement. Der sich daraus ergebende Einfluss wird mit dem Auspress- und Lösungsverfahren wiedergegeben.

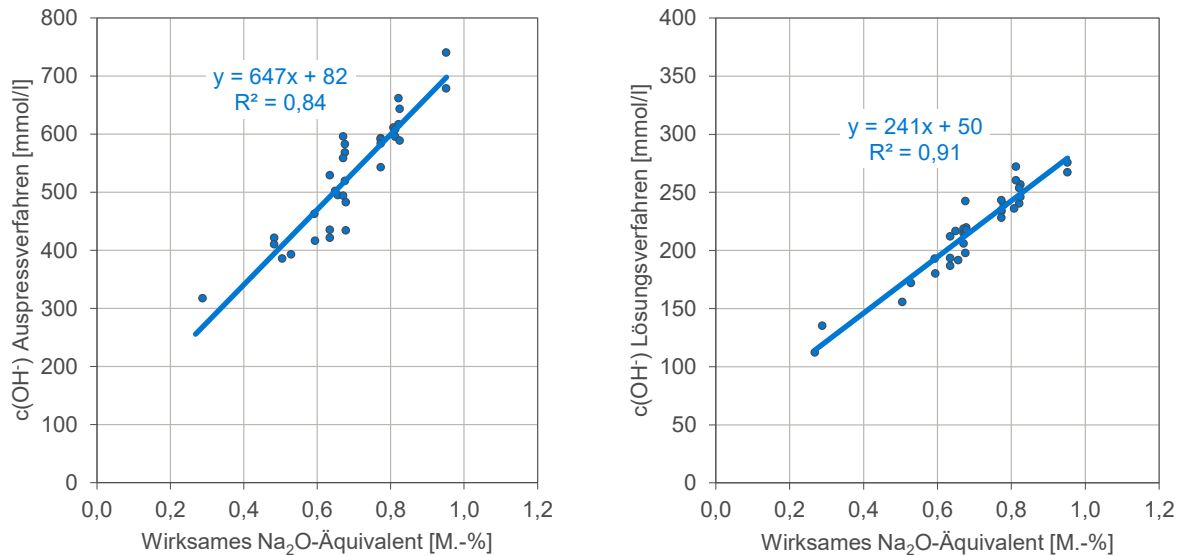


Bild 15 Hydroxidionenkonzentration verschiedener hüttensand- und kalksteinhaltiger Zemente im Auspressverfahren (links) und Lösungsverfahren (rechts) in Abhängigkeit vom *wirksamen Na₂O-Äquivalent* des Zementes, Alter 28 Tage

Überwachung

Die werkseigene Produktionskontrolle der NA-Eigenschaft könnte mit dem *wirksamen Na₂O-Äquivalent des Zementes* erfolgen. Es wäre nach Gleichung 7 zu berechnen, da produktionsbedingt nur die Na₂O-Äquivalente des Zementes (\bar{N}_Z) sowie der beiden weiteren Hauptbestandteile Hüttensand (\bar{N}_S) und Kalkstein (\bar{N}_{LL}) sowie deren Anteile (a_S) und (a_{LL}) im Zement bestimmbar sind. Bei der Fremdüberwachung sollte der Zement zusätzlich mit dem Lösungsverfahren überprüft werden, um den Zusammenhang zwischen dem wirksamen Na₂O-Äquivalent des Zementes und der Alkalität der Porenlösung für den Zement zu bestätigen.

4 Zusammenfassung und Empfehlungen

Konzept zur Prüfung und Bewertung des wirksamen Alkaligehalts

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines Konzepts zur Prüfung und Bewertung des wirksamen Alkaligehalts von Zementen, das den stofflichen Eigenschaften der Zemente besser gerecht wird als bisher und auch auf die neuen Zementarten CEM II/C-M und CEM VI nach prEN 197-5:2020 [2] anwendbar ist. Dazu wurden CEM I-NA-, Fahrbahndecken- und Laborzemente unterschiedlicher Zusammensetzung mit dem Auspress- und dem Lösungsverfahren untersucht. Das Ergebnis ist die Hydroxidionenkonzentration (OH⁻) der ausgepressten (Auspressverfahren) und überstehenden Porenlösung (Lösungsverfahren) von Zementstein. Zwischen dieser und der Alkaliionenkonzentration (K⁺ und Na⁺) besteht bei 20 °C ein sehr guter linearer Zusammenhang, so dass die Hydroxidionenkonzentration zur Bewertung des wirksamen Alkaligehaltes von Zementen genutzt werden kann.

Zwischen der Hydroxidionenkonzentration im Auspress- und der Hydroxidionenkonzentration im Lösungsverfahren bestand bei Portlandzementen sowie hüttensand- und kalksteinhaltigen Zementen ein guter Zusammengang, so dass eine Prüfung und Überwachung mit dem einfacheren Lösungsverfahren möglich und ausreichend ist. Das Konzept ist damit auch für CEM II/C (S-LL) und CEM VI (S-LL) geeignet.

Portlandzemente mit einem Na_2O -Äquivalent $\leq 0,60$ M.-% wiesen im Alter von 28 Tagen mit wenigen Ausnahmen im Auspressverfahren Hydroxidionenkonzentrationen ≤ 500 mmol/l sowie im Lösungsverfahren Hydroxidionenkonzentrationen ≤ 200 mmol/l auf, so dass zur Bewertung der NA-Eigenschaften von Zementen die Bewertungskriterien gemäß **Tabelle 2** empfohlen wurden. Für Fahrbahndeckenzemente wurde mit Hilfe des Grenzwertes von 0,80 % für das Na_2O -Äquivalent für CEM I und CEM II/A-S ebenfalls ein Bewertungskriterium (**Tabelle 2**) angegeben.

Tabelle 2 Empfehlung von Kriterien zur Prüfung und Bewertung des wirksamen Alkaligehalts von NA- und Fahrbahndeckenzementen

Zement	Na_2O -Äquivalent CEM I [M.-%]	c(OH) Auspressverfahren [mmol/l]	c(OH) Lösungsverfahren [mmol/l]
NA-Zement	$\leq 0,60$	≤ 500	≤ 200
Fahrbahndeckenzement	$\leq 0,80$	≤ 625	≤ 250

Die Alkalien des Klinkers und der Nebenbestandteile sowie deren Anteil am Zement beeinflussen ganz wesentlich den wirksamen Alkaligehalt und die Hydroxidionenkonzentration. Diese Werte korrelieren im Auspress- und im Lösungsverfahren deshalb mit dem neu definierten „*wirksamen Na_2O -Äquivalent des Zementes*“. Eine Überwachung des wirksamen Alkaligehalts z. B. in der werkseigenen Produktionskontrolle könnte somit anhand dieses Kennwertes erfolgen. Bei der Fremdüberwachung sollten diese Werte zusätzlich mit dem Lösungsverfahren überprüft werden, um den Zusammenhang zwischen dem wirksamen Na_2O -Äquivalent des Zementes und der Alkalität der Porenlösung für den Zement zu bestätigen.

Validierung durch Betonversuche

Die ermittelten Hydroxidionenkonzentrationen wurden den Ergebnissen von zahlreichen Betonen in drei verschiedenen Versuchsanordnungen (60 °C-Betonversuch mit und ohne Alkalizufuhr sowie 40 °C-Betonversuch an ummantelten Betonzylinder) gegenübergestellt. Die Betone wurden mit zwei unterschiedlichen alkalireaktiven Gesteinskörnungen hergestellt.

Für die hoch alkalireaktive E III-S-Gesteinskörnung (Kiessplitt Oberrhein) bestätigten alle Laborverfahren und auch die 18 Jahre dauernden Freilagerungsversuche die aus Porenlösungen abgeleiteten Bewertungskriterien für NA-Zemente. So traten keine kritischen Dehnungen in den Betonversuchen auf, wenn die Hydroxidionenkonzentrationen der Lösungen von Zementsteinen weniger als 500 mmol/l im Auspressverfahren und 200 mmol/l im Lösungsverfahren betragen.

Die 60 °C-Betonversuche mit Alkalizufuhr von außen bestätigten erneut, dass bei Betonen mit hoch reaktiver Gesteinskörnung der Alkaliempfindlichkeitsklasse E III-O – E III-OF (Kies mit Opalsandstein und Flint) in der Feuchtigkeitsklasse WA die Gefahr einer schädigenden AKR besteht. Daher sollten diese wie bisher von einer Verwendung in Bauteilen mit einer Alkalizufuhr von außen ausgeschlossen bleiben. Für feuchte Bauteile ohne Alkalizufuhr (WF) bestätigten die Betonversuche die vorgeschlagenen neuen Bewertungskriterien für NA-Zemente, wenn der Zementgehalt maximal 400 kg/m³ beträgt.

Freilagerungsversuche des VDZ aus den 1980ern, in denen ebenfalls Betone mit dem hoch reaktiven Kies mit Opalsandstein und Flint für mindestens 10 Jahre im Freilager lagerten [Bonzel1986], stützen diese Bewertungskriterien ebenfalls. Aufgrund der hohen Reaktivität von Gesteinskörnungen mit Opalsandstein sollte bei E III-O – E III-OF-Gesteinskörnungen der maximale Zementgehalt einheitlich auf 350 kg/m³ in der Feuchtigkeitsklasse WF begrenzt werden. Dies ist bereits heute in der Alkali-Richtlinie für den Fall festgelegt, dass ein Zusatzmittel eingesetzt wird.

5 Literatur und Regelwerke

- [1] DIN 1164-10:2013-03: Zement mit besonderen Eigenschaften – Teil 10: Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Normalzement mit besonderen Eigenschaften
- [2] DIN EN 197-5:2020-08 - Entwurf: Zement - Teil 5: Portlandkompositzement CEM II/C-M und Kompositzement CEM VI; Deutsche und Englische Fassung prEN 197-5:2020
- [3] Technische Lieferbedingungen für Baustoffe und Baustoffgemische für Tragschichten mit hydraulischen Bindemitteln und Fahrbahndecken aus Beton - TL Beton-StB 07: TL Beton-StB 07 ; Ausgabe 2007. Köln: FGSV-Verl. 2007
- [4] TGL 28104/17:1989-04: Zemente, Zumahlstoffe, Füllerezsätze, Bestimmung der Alkalien.
- [5] DIN EN 196-2:2013-10: Prüfverfahren für Zement - Teil 2: Chemische Analyse von Zement; Deutsche Fassung EN 196-2:2013
- [6] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Hrsg.): Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton : Alkali-Richtlinie. Berlin : Beuth, 2013
- [7] NF P18-454:2004-12-01, Béton – Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de l'alcali réaction – Essai de performance, Association Française de Normalisation, Paris, 2004
- [8] Borchers, I.; Lindgård J.; Rønning T. F.; Wigum, B. J.: Recommendation of RILEM TC 258-AAA: RILEM AAR-11: Determination of Binder Combinations for Non-Reactive Mix Design or the Resistance to Alkali-Silica Reaction of Concrete Mixes Using Concrete Prisms – 60°C Test Method. Materials and Structures (in press)
- [9] TP Beton-StB Teil 1.1.09: Technischen Prüfvorschriften für Verkehrsflächenbefestigungen – Betonbauweisen – Teil 1.1.09, AKR-Potenzial und Dauerhaftigkeit von Beton (60 °C-Beton-versuch mit Alkalizufuhr). Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Ausgabe 2018
- [10] Nixon P.J., Sims I.: RILEM Recommended Test Method: AAR-3 – Detection of Potential Alkali-Reactivity – 38 °C Test Method for Aggregate Combinations Using Concrete Prisms. In: Nixon P., Sims I. (eds) RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures. RILEM State-of-the-Art Reports, vol 17. Springer, Dordrecht.
- [11] Lindgård, Jan. The EU "PARTNER" project - European standard tests to prevent alkali reactions in aggregates: final results and recommendations. Cement and Concrete Research 2010, S. 611-635
- [12] Borchers, I., Müller, C.: Seven years of field site tests to assess the reliability of different laboratory test methods for evaluating the alkali-reactivity potential of aggregates. Proceedings of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, May 20-25th 2012, Austin (Texas), 2012 (electronic)

- [13] Auszug aus Prüfplan für die Zulassungsprüfung von Portlandflugaschezement als NA-Zement des Deutschen Instituts für Bautechnik. Fassung September 2011(unveröffentlicht)
- [14] Bonzel, J.; Dahms, J.: Alkalireaktion im Beton. In: beton 23 (1973) 11, S. 495-500 und H. 12, S. 547-554
- [15] Bokern, J.; Siebel, E.: Beurteilung der Auswirkung von Oberrhein-Zuschlag auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion im Beton. Schlussbericht zum AiF-Vorhaben Nr. 12539 N/1. 2002
- [16] Bonzel, J.; Krell, J.; Siebel, E.: Alkalireaktion im Beton. In: beton 36 (1986) 9, S. 345-348; 10, S. 385-388
- [17] Müller, C.; Palm, S.; Hermerschmidt, W.. Durability properties of concretes using CEM II/C-M (S-LL) and CEM II/B-LL cements. Cement International. 2020, 18 (5), S.52-62

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 19295 N der VDZ Technology gGmbH, Toulouser Allee 71, 40476 Düsseldorf 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.