

# **Dauerhaftigkeit von Beton – Wirkungsweisen von Betonzusatzstoffen zur Vermeidung einer AKR**

Von der Fakultät für Architektur, Bauingenieurwesen und Stadtplanung  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieurin

Yvonne Scholz, geb. Volz

aus Ludwigsfelde

Gutachter: apl. Prof. PD Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil. Klaus-Jürgen Hüniger

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Dietmar Stephan

Gutachterin: apl. Prof. PD Dr.-Ing. habil. Angelika Mettke

Tag der Disputation: 08.08.2016



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als akademische Mitarbeiterin am Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie des Instituts für Bauingenieurwesen der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg. Seit ich mich in meiner Diplomarbeit mit den „Einsatzmöglichkeiten von Korundofenfilterstäuben zur Vermeidung einer schädigenden Alkalireaktion von Lausitzer Grauwacken im Beton“ beschäftigt hatte, ließ mich das Thema „AKR“ nicht mehr los. Vor allem auch dadurch, dass ich durch Herrn Prof. Dr. rer. nat., Dr.-Ing. habil. K.-J. Hüniger die Möglichkeit bekam, seit 2005 an verschiedenen Projekten zum Thema AKR und deren Vermeidung, gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) bzw. durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF), zu arbeiten. Insbesondere dafür und für die Betreuung der Dissertation, die anregenden Gespräche sowie für die Schaffung des nötigen Freiraums zur Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit und natürlich für die röntgenografischen Untersuchungen (XRD) bedanke ich mich ganz herzlich bei ihm.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. D. Stephan und Frau Prof. Dr.-Ing. A. Mettke bedanke ich mich für das Interesse an der Arbeit und die Begutachtung.

Weiterhin möchte ich mich ganz besonders bei Frau Dr. C. Hübert bedanken, die mich in alle chemischen Untersuchungsmethoden, insbesondere den thermoanalytischen Untersuchungen (DTA), der Molybdatmethode und der Porenlösungsanalyse einwies und unterstützte und mir die schier unendlich erscheinende Welt der Zementchemie begreifbar machte. Des Weiteren danke ich ihr ganz herzlich für die fachlichen und auch fachfremden Gespräche und die aufmunternden Worte insbesondere in der letzten Phase der Bearbeitungszeit.

Ein großer Dank gilt auch meiner Kollegin M. Klos, die den Hauptanteil der chemischen Analysen übernahm sowie den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Forschungs- und Materialprüfanstalt (FMPA) Cottbus-Senftenberg, insbesondere Frau S. Zeidler und Frau J. Panzer für die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Zusatzstoffe und Gesteinskörnungen.

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Zusatzstoffe und Zemente mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) sowie der ionenchromatografischen Bestimmung der Sulfationenkonzentration in den Porenlösungen danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Zentralanalytischen Labors (ZAL) der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg.

Herr Dr. Kronemann und Herr U. Schmidt unterstützten mich bei der Durchführung der praktischen Versuche (Betonversuche) und trugen durch fachliche Anregungen aber auch

fachfremde Gespräche ebenso zum Gelingen dieser Arbeit bei. Dafür danke ich ihnen ganz besonders.

An dieser Stelle sei auch den studentischen Hilfskräften und Studierenden, die mit ihren Arbeiten einen wichtigen Beitrag lieferten, gedankt.

Mein ganz persönlicher Dank gilt meinen Eltern und meiner Familie, die immer an mich geglaubt haben und mich während der gesamten Bearbeitungszeit unterstützten. Ganz besonders bedanke ich mich bei meinem Mann, der mich bei allen computertechnischen Fragen unterstützte und mich immer wieder in allen Hoch- und Tiefphasen motivierte und mir den Rücken freihielt. Für seine Geduld und sein Verständnis danke ich ihm und besonders meinen beiden Kindern ganz herzlich, die vor allem in der letzten Bearbeitungsphase an vielen Wochenenden und Abenden auf mich verzichten mussten.

Cottbus, August 2016

Yvonne Scholz

## Kurzfassung

Auch 75 Jahre nach einem ersten dokumentierten Schadensfall stellt die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) ein aktuelles Problem dar, wenn es um die Fragestellung der langfristigen Vermeidung von Schäden im Beton durch diese chemische Reaktion geht. Neben dem Austausch der Gesteinskörnung und/oder der Verwendung von Zementen mit niedrigen wirksamen Alkaligehalten werden international bereits derartige Schäden durch die Verwendung von mineralischen Betonzusatzstoffen im Beton maßgeblich vermindert. Es ist bekannt, dass die Wirkung dieser Betonzusatzstoffe in der Zementsteinmatrix unter konstanten Bedingungen, wie Zementart, Wasser/Zement-Wert und gleichem Austauschgrad entscheidend von der Gesteinskörnung abhängt. Das ist ein Indiz dafür, dass Wechselwirkungen zwischen Betonzusatzstoff und Zementsteinmatrix aber auch zwischen Betonzusatzstoff und Gesteinskörnung auftreten. Einen besonderen Einfluss hat dabei das gelöste Aluminium aus den Zusatzstoffen, deren Wirkungsweise aber noch nicht ausreichend geklärt ist.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Aufklärung und dem Vergleich der Wirkungsweise aluminiumhaltiger Betonzusatzstoffe unterschiedlicher Art und Herkunft und deren Wechselwirkungen sowohl mit der Porenlösung als auch der Zementsteinmatrix. Die Spannweite der untersuchten Zusatzstoffe reicht dabei von rein siliciumhaltigen Zusatzstoffen, wie Microsilica, über aluminium-/siliciumhaltige (z.B. Metakaolin) bis hin zu rein aluminiumhaltigen Zusatzstoffen.

Als Ausgangspunkt wurden Betonproben mit einer alkalireaktiven Gesteinskörnung untersucht, bei denen ein teilweiser Austausch des Zementes durch die Zusatzstoffe mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten erfolgte. Anhand der Dehnungen der Betonbalken, gelagert bei 40°C in der Nebelkammer, konnten erste deutliche Unterschiede hinsichtlich der dehnungsreduzierenden Wirkung der Zusatzstoffe in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer unter konstanten Bedingungen gezeigt werden.

In einem zweiten Schritt galt es, dass Löseverhalten der Zusatzstoffe in alkalischer Lösung unterschiedlicher Konzentrationen (1M bzw. 0,1M KOH-Lösung) sowohl bei 40°C als auch bei 80°C und mit unterschiedlichen Feststoff/Laugenverhältnissen zu untersuchen. Dabei zeigte sich unabhängig von den Lagerungsbedingungen und dem Feststoff/Laugenverhältnis in der Lösung, dass aus den untersuchten Zusatzstoffen unterschiedlich hohe Mengen an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelöst werden, die nicht mit der chemischen Zusammensetzung identisch sind. Der Vergleich mit den Ergebnissen aus dem Betonversuch ergab keinen direkt proportionalen Zusammenhang zwischen den  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen in der alkalischen Lösung und den Dehnungen im Beton. Es konnte jedoch nachgewiesen werden,

dass sowohl Silicium als auch Aluminium in ausreichender Konzentration aus dem Zusatzstoff gelöst werden müssen, wobei das Si/Al-Verhältnis entscheidend ist, um eine dauerhafte AKR-vermeidende Wirkung im Beton zu erreichen.

Untersuchungen an Zement/Zusatzstoffmischungen sollten neue Erkenntnisse über die stofflichen Veränderungen sowohl am erhärteten Zementstein als auch in der ausgepressten Porenlösung liefern, die wesentlich durch die Zusatzstoffe beeinflusst werden. Die Analyse der Porenlösung zeigte, dass durch rein aluminiumhaltige Zusatzstoffe die Konzentrationen an Hydroxid-, Sulfat- und Alkaliionen gegenüber der reinen Zementpaste von Beginn an deutlich erhöht werden, wohingegen rein siliciumhaltige Zusatzstoffe zu einer Absenkung dieser Konzentrationen führen. Durch den Vergleich mit den Dehnungen des Betonversuchs konnte nachgewiesen werden, dass die Zusatzstoffe, die neben Aluminium auch Silicium in ausreichender Konzentration lösen, im Wesentlichen sowohl durch die Absenkung der Hydroxid- und Alkaliionenkonzentration als auch durch die Bildung zusätzlicher C-S-H- und/oder C-A-S-H-Phasen eine Dehnungsreduzierung bewirken.

Darüber hinaus zeigte sich, dass die Mischung eines silicium- mit einem aluminiumreichen Zusatzstoff in gleichen Anteilen es zwar ermöglicht, die Wirkungen eines nachweislich AKR-vermeidenden Zusatzstoffes auf die Porenlösung und die Zementsteinmatrix annähernd nachzustellen, die langfristige Dehnungsreduzierung mit dieser Mischung im Beton jedoch nicht erreicht werden konnte. Die Ursache liegt vermutlich in der weitaus höheren  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der alkalischen Lösung, d.h. es wird deutlich weniger Aluminium aus der Zusatzstoffmischung gelöst als für eine dehnungsreduzierende Wirkung benötigt wird. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass es neben den nachgewiesenen Wechselwirkungen zwischen Zusatzstoff und alkalischer Lösung bzw. Zementsteinmatrix weitere Reaktionen insbesondere auch mit der Gesteinskörnung gibt, die entscheidend für die dauerhafte Vermeidung einer AKR im Beton durch die Zugabe von Zusatzstoffen sind.

## **Abstract**

Even 75 years after the first documented case of damage, the alkali-silica reaction (ASR) is still a current problem, when it comes to the question of long-term prevention of damage in concrete by this chemical reaction. International studies have shown that such damage can already be significantly reduced through both the exchange of aggregate and/or the use of cements with a low effective alkali content as well as by the use of supplementary cementing materials (SCMs) in concrete. It is known that the effect of these concrete admixtures in the cement stone matrix under constant conditions, such as cement, water/cement ratio and the same degree of exchange, significantly depends on the aggregate. This is an indication that

interactions occur between SCM and the cement stone matrix and also between SCM and aggregate. The dissolved aluminium from the SCM has a special influence here, but its effectiveness has not yet been sufficiently clarified.

The present work deals with the investigation and the comparison of the effectiveness of aluminous SCMs of various type and origin and their interactions with both the pore solution and the cement stone matrix. The kinds of the studied SCMs range from purely silicon-containing SCMs such as microsilica, via aluminium/silicon-containing SCMs (e.g. metakaolin) to pure aluminium-containing SCMs.

As a starting point, concrete prisms with an alkali-reactive aggregate were analyzed, in which Portland cement was proportionally replaced by the SCMs with different aluminium contents. With the expansions of the concrete prisms, stored at 40°C in the fog chamber, first clear differences in the expansion-reducing effect of the SCMs as a function of storage time under constant conditions were shown.

In a second step, the dissolving behavior of the SCMs was studied in alkaline solution of different concentrations (1M or 0.1M KOH solution) both at 40°C and at 80°C and with different solid/lye ratios. It was shown that, independently of the storage conditions and the solid/lye ratio in the solution, differently high amounts of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are dissolved from the studied SCM which are not identical with the chemical composition. However, it was demonstrated that both silicon and aluminium must be dissolved in a sufficient concentration from the SCM, while the Si/Al ratio is essential to achieve a durable effect to avoid ASR in concrete.

Investigations on cement/SCM mixtures were to deliver new insights into the material changes at both the hardened cement stone and in the pressed out pore solutions, which are significantly influenced by the SCMs. The analysis of the pore solution showed that by pure aluminium-containing SCMs, the concentrations of hydroxide, sulfate and alkali ions compared to the pure cement paste are significantly increased from the outset, whereas pure silicon-containing SCMs reduce these concentrations. By comparing with the expansions of the concrete experiment, it was demonstrated that the SCMs which dissolve silicon in addition to aluminium in sufficient concentration, essentially cause an expansion reduction by lowering the hydroxide and alkali ion concentration as well as by forming additional C-S-H and/or C-A-S-H phases.

Moreover, it was found that the mixture of a silicon-rich with an aluminium-rich SCM in equal proportions allows indeed nearly reproduce the effects of a proven ASR-avoidant SCM on the pore solution and the cement stone matrix. However, the long-term expansion reduction with this mixture in concrete could not be reached. The reason probably lies in the much

higher SiO<sub>2</sub> concentration in the alkaline solution, i.e. much less aluminium is released from the SCM than is required for an expansion reducing effect. From this it can be concluded that, in addition to the proven interaction between SCM and alkaline solution or cement stone matrix, there are other reactions especially with the aggregate which are significant for the long-term avoidance of ASR in concrete by the addition of SCM.



---

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Stand des Wissens.....	3
2.1	Alkali-Kieselsäure-Reaktion .....	3
2.1.1	Veränderungen in der Porenlösung .....	3
2.1.2	Bildung der Hydratphasen .....	4
2.1.3	Struktur und Eigenschaften der C-S-H-Phasen .....	5
2.1.4	Ablauf der AKR .....	7
2.2	Maßnahmen zur Vermeidung einer AKR .....	8
2.3	Einsatz von Zusatzstoffen zur Vermeidung einer AKR .....	10
2.3.1	Bisheriger Kenntnisstand zur unterschiedlichen Wirkung von Zusatzstoffen.....	10
2.3.1.1	Steinkohlenflugaschen.....	12
2.3.1.2	Metakaolin .....	14
2.3.1.3	Microsilica.....	16
2.3.2	Einfluss auf die Porenlösung .....	16
2.3.3	Alumosilicatbildung.....	17
3	Ziel der Arbeit und Vorgehensweise .....	19
4	Versuchsdurchführung .....	21
4.1	Ausgangsmaterialien und Charakterisierung.....	21
4.1.1	Zusatzstoffe.....	21
4.1.2	Zement.....	24
4.1.3	Gesteinskörnung .....	24
4.2	Bindemittelzusammensetzungen und Nomenklatur .....	26
4.3	Untersuchungsverfahren und Methoden .....	28
4.3.1	Betonversuch, 40°C - Nebelkammerlagerung.....	28
4.3.2	Zusatzstoffe in alkalischer Lösung.....	29
4.3.3	Herstellung und Analyse von erhärteten Zement-Zusatzstoff-Pasten .....	31
4.3.3.1	Gewinnung und Analyse der Porenlösung .....	31
4.3.3.2	Untersuchungen am Zementstein .....	31
4.3.4	ICP-OES-Methode .....	35
4.3.5	Acidimetrische Titration .....	35
4.3.6	Ionenchromatographie.....	35
4.3.7	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	35
4.3.8	Röntgenbeugungsanalyse (XRD) .....	36
5	Ergebnisse und Diskussion .....	37
5.1	Betonversuche 40°C.....	37
5.1.1	Einfluss der Zusatzstoffe auf die Dehnungen .....	37

5.1.2	Kennwert aus den Dehnungen der Betonbalken zur Beschreibung der Wirksamkeit der Zusatzstoffe im Beton.....	40
5.1.3	Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse .....	45
5.2	Zusatzstoffe in alkalischer Lösung .....	46
5.2.1	Löseversuche bei 40°C (Feststoff-Laugenverhältnis 1:100).....	47
5.2.2	Löseversuche bei 80°C (Feststoff-Laugenverhältnis 1:100 und 1:1000) .....	54
5.2.3	Strukturveränderungen des Zusatzstoffes (Feststoffes) durch KOH-Behandlung (NMR-Untersuchungen) .....	71
5.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Löseversuchen.....	74
5.3	Zusatzstoffe in der Zementsteinmatrix .....	76
5.3.1	Untersuchung der Porenlösung von Zementpasten .....	76
5.3.2	Wirkung im hydratisierten Zementstein.....	92
5.3.2.1	Calciumhydroxid .....	92
5.3.2.2	Gehalte an Calciumsulfoaluminathydraten (Ettringit, Monosulfat) .....	98
5.3.2.3	Molybdatmessungen .....	101
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Zementsteinuntersuchungen.....	105
6	Entwicklung einer Zusatzstoffmischung und Nachweis der Wirkung.....	111
6.1	Anforderungen und Ausgangsgrößen .....	111
6.2	Löseversuche in 1 M KOH-Lösung bei 40°C.....	112
6.3	Veränderungen in der Porenlösung .....	116
6.3.1	OH <sup>-</sup> -Konzentration.....	116
6.3.2	Alkaliionen-Konzentration .....	117
6.3.3	Sulfationen-Konzentration .....	118
6.4	Veränderungen in der Zementsteinmatrix .....	121
6.4.1	Ca(OH) <sub>2</sub> -Gehalt.....	121
6.4.2	Ettringitgehalt .....	123
6.4.3	Ergebnisse aus den Molybdatreaktionskurven.....	125
6.5	Wirkung der Zusatzstoffmischung im Beton .....	128
7	Zusammenfassung und Ausblick .....	131
	Literaturverzeichnis.....	137
	Anhang .....	A-1
A-1	Betonversuche 40°C.....	A-1
A-2	Löseversuche 40°C .....	A-6
A-3	Löseversuche 80°C .....	A-7
A-4	Ergebnisse der <sup>27</sup> Al-NMR-Spektrenauswertung .....	A-9
A-5	Ergebnisse der Porenlösungsanalyse.....	A-10
A-6	Ergebnisse der Zementsteinuntersuchungen.....	A-12

---

A-7 Ergebnisse der Zusatzstoffmischung .....A-13

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Darstellung der Hydratation in Abhängigkeit von der Zeit: Zusammensetzung der Porenlösung (links) nach [Gun83]; Bildung der Hydratphasen (rechts) nach [Loc00] .....	4
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Tobermorit; Hellblaue Tetraeder = Calciumoxid-Doppelschicht, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -Tetraeder (dunkelblau); Sauerstoffatome (rot) aus [Lot15].....	5
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung nanostruktureller endlicher Ketten A) vernetzt, B) nicht vernetzte C-S-(A)-H-Phasen vergleichbar mit der Struktur der Doppelketten des 1,1 nm Tobermorit und 1,4 nm Tobermorit [Mye15] .....	6
Abbildung 2-4: Einfluss von Zusatzstoffen auf die Dehnungen von 2 Jahre alten Betonbalken mit alkalireaktiver Gesteinskörnung in Abhängigkeit vom Zusatzstoffanteil, aus [Tho11] .....	11
Abbildung 2-5: $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren unterschiedlicher Metakaoline zur Bestimmung der Aluminiumverbindungen im Feststoff aus [Kue13].....	14
Abbildung 2-6: Einfluss verschiedener Metakaolingehalte auf die Dehnungen im Beton bei Verwendung alkalireaktiver Gesteinskörnung (links) sowie auf die Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung mit Portlandzement (rechts) [Gru01]..	15
Abbildung 2-7: Dehnungen von Mörtelprismen bei Verwendung unterschiedlicher Metakaolingehalte (bezeichnet als PowerPozz) sowie Flugasche [Adv15] .....	15
Abbildung 3-1: Aufbau der Arbeit.....	20
Abbildung 4-1: Molybdatreaktionskurve des Z1 .....	34
Abbildung 5-1: Dehnungen der Balken mit alkaliempfindlicher GK 4 und unter Verwendung verschiedener Zusatzstoffe und Zugabemengen in mm/m; Lagerung bei 40°C, ca. 100 % rel. Feuchte .....	38
Abbildung 5-2: Phasen des Dehnungsverlaufes am Beispiel des Zusatzstoffes Serox .....	43
Abbildung 5-3: Lineare Extrapolation zur Bestimmung von $t_{\text{Grenz}}$ für die Zusatzstoffe MS und MK .....	44
Abbildung 5-4: Konzentrationen an $\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ der Zusatzstoffe nach 350-tägiger Lagerung in 1 M KOH-Lösung bei 40°C in mg/L, F/L 1:100; Zusatzstoff MS bzw. $\text{Al}(\text{OH})_3$ bezogen auf die rechte Ordinate .....	47

Abbildung 5-5: gelöste Mengen an $\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ der Zusatzstoffe bis 350 Tage Lagerung in 1 M KOH bei $40^\circ\text{C}$ in mg/l; links für alle ZS, rechts die Al-/Si-haltigen ZS.....	51
Abbildung 5-6: Gegenüberstellung $\text{SiO}_2$ -Überschuss der Zusatzstoffe aus Löseversuch ( $40^\circ\text{C}$ , 1 M KOH, F/L = 1:100) mit $t_{\text{Grenz}}$ aus Betonversuch ( $40^\circ\text{C}$ , NK-Lagerung) .....	54
Abbildung 5-7: Konzentrationen an $\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ der Zusatzstoffe nach 14-tägiger Lagerung in 0,1 M KOH bei $80^\circ\text{C}$ in mg/l; $\text{SiO}_2$ -Konzentration von MS bezogen auf die rechte Ordinate .....	55
Abbildung 5-8: Vergleich des molaren Verhältnisses von Silicium zu Aluminium im Feststoff und nach 14 Tagen Lagerung in 0,1 M KOH, $80^\circ\text{C}$ .....	58
Abbildung 5-9: Vergleich der molaren Si/Al-Verhältnisse in Lösung bei $40^\circ\text{C}$ , 1 M KOH und $80^\circ\text{C}$ , 0,1 M KOH .....	60
Abbildung 5-10: berechneter $\text{SiO}_2$ -Überschuss in mg/l der Zusatzstoffe in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer; 0,1 M KOH, $80^\circ\text{C}$ ; links für alle ZS, rechts die Al-/Si-haltigen ZS .....	62
Abbildung 5-11: Gegenüberstellung $\text{SiO}_2$ -Überschuss der Zusatzstoffe aus Löseversuch ( $80^\circ\text{C}$ , 0,1 M KOH, F/L = 1:100) mit $t_{\text{Grenz}}$ aus Betonversuch ( $40^\circ\text{C}$ , NK-Lagerung) .....	65
Abbildung 5-12: gelöste Mengen an $\text{SiO}_2$ (links) und $\text{Al}_2\text{O}_3$ (rechts) der Zusatzstoffe nach 91-tägiger Lagerung in 0,1 M KOH bei $80^\circ\text{C}$ in mg/l; F/L = 1:1000.....	66
Abbildung 5-13: Vergleich der maximalen molaren Si/Al-Verhältnisse in Abhängigkeit vom Feststoff-Laugenverhältnis, 0,1 M KOH, $80^\circ\text{C}$ ; MS bezogen auf die rechte Ordinate.....	68
Abbildung 5-14: berechneter $\text{SiO}_2$ -Überschuss in mg/l der Zusatzstoffe in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in 0,1 M KOH, $80^\circ\text{C}$ ; F/L = 1:1000.....	69
Abbildung 5-15: Zusammenhang zwischen $\text{SiO}_2$ -Überschuss in der Lösung ( $80^\circ\text{C}$ , 0,1 M KOH, F/L = 1:1000) und $t_{\text{Grenz}}$ aus $40^\circ\text{C}$ -Betonversuch .....	70
Abbildung 5-16: Vergleich der $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-NMR-Spektren von FS 1 vor (links) und nach 8-tägiger KOH-Lagerung (rechts) bei $80^\circ\text{C}$ [Vol04] .....	72
Abbildung 5-17: Vergleich der $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-NMR-Spektren von OFS 1 vor (links) und nach 8-tägiger KOH-Lagerung (rechts) bei $80^\circ\text{C}$ [Vol04] .....	73

Abbildung 5-18:Hydroxidionenkonzentration in Zementpasten von Z1 und Z1/Zusatzstoffmischungen bei 40°C, w/z=0,5.....	77
Abbildung 5-19:Einfluss der Zusatzstoffe auf die Alkalikonzentration in den Porenlösungen von Zementpasten, 40°C .....	79
Abbildung 5-20:Veränderungen der Natrium- (links) und Kalium-Konzentration in den Porenlösungen von Zementpasten durch Zusatzstoffe, 40°C .....	81
Abbildung 5-21:Einfluss der Zusatzstoffe auf die Sulfatkonzentration in den Porenlösungen von Zementpasten, 40°C .....	84
Abbildung 5-22:Gegenüberstellung der Differenz der Konzentrationen an OH <sup>-</sup> - und Alkaliionen (links) sowie Sulfationen (rechts) in den Porenlösungen der Zement/Zusatzstoffmischungen bezogen auf die entsprechenden Verdünnungskonzentrationen der reinen Zementpaste nach 90 d mit dem Wert t <sub>Grenz</sub> aus dem Betonversuch, 40°C .....	87
Abbildung 5-23:Zusammenhang zwischen der Summe der Konzentrationen an OH <sup>-</sup> , Alkalien und Sulfat in der Porenlösung nach 90 d (40°C) und t <sub>Grenz</sub> aus 40°C-Betonversuch .....	90
Abbildung 5-24:Calciumhydroxidgehalte der Zementpasten von Z1 mit Zusatzstoffen nach 90d, 40°C.....	93
Abbildung 5-25:OH-Ionenkonzentrationen in Abhängigkeit von den Calciumhydroxidgehalten der erhärteten Zementpasten von Z1 mit Zusatzstoffen nach 90 d, 40°C....	95
Abbildung 5-26:Calciumhydroxidverbrauch der Zusatzstoffe im hydratisierten Zementstein nach 90 d in Abhängigkeit von t <sub>Grenz</sub> aus dem Betonversuch 40°C; links: 60 kg/m <sup>3</sup> ZS-Anteil im Beton, rechts: 80 kg/m <sup>3</sup> ZS-Anteil im Beton.....	96
Abbildung 5-27:Ettringitgehalte der Zementpasten von Z1 mit Zusatzstoffen nach 90 d, 40° .....	98
Abbildung 5-28:Gegenüberstellung des Ettringitgehaltes im Zementstein und dem Verbrauch an Sulfat in der Porenlösung der nach 90 d erhärteten Zement/Zusatzstoffmischungen .....	100
Abbildung 5-29:Gehalte an molybdataktivem SiO <sub>2</sub> in % in den nach 90 d erhärteten Zement/Zusatzstoffpasten.....	102
Abbildung 5-30: Molybdatreaktionskurven der 90 d hydratisierten Zement/Zusatzstoffproben .....	103

---

Abbildung 6-1: Konzentrationen an $\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ der Zusatzstoffmischungen sowie der Zusatzstoffe FS 1, Serox und MS nach 100-tägiger Lagerung in 1 M KOH-Lösung bei 40°C, F/L 1:100 .....	113
Abbildung 6-2: $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration in der Lösung in mg/l in Abhängigkeit vom alumina-tischen Anteil (Seroxgehalt) der Zusatzstoffmischung in M.-%.....	114
Abbildung 6-3: berechneter $\text{SiO}_2$ -Überschuss der Zusatzstoffe und Zusatzstoffmischungen bis 350 Tage Lagerung in 1 M KOH-Lösung bei 40°C in mg/l.....	115
Abbildung 6-4: Hydroxidionenkonzentration in Zementpasten von Z1 und Zement/Zusatzstoffmischungen sowie Zement/SeMi-Mischungen bei 40°C, w/z=0,5.....	116
Abbildung 6-5: Einfluss der Zusatzstoffmischungen auf die Alkalikonzentration in den Poren-lösungen von Zementpasten, 40°C.....	118
Abbildung 6-6: Einfluss der Zusatzstoffmischungen auf die Sulfationenkonzentration in den Poren-lösungen von Zementpasten, 40°C.....	119
Abbildung 6-7: Ionenkonzentrationen in der Porenlösung nach 90 Tagen in Abhängigkeit von der Zement/Zusatzstoffmischung in mval/l .....	120
Abbildung 6-8: Calciumhydroxidgehalte der Zementpasten von Z1 mit Zusatzstoffen bzw. Zusatzstoffmischungen SeMi nach 90 d, 40°C.....	122
Abbildung 6-9: $\text{OH}^-$ -Konzentrationen in Abhängigkeit der Calciumhydroxidgehalte der Ze-mentpasten von Z1 mit Zusatzstoffen bzw. -mischungen nach 90 d, 40°C	123
Abbildung 6-10: Ettringitgehalte der Zementpasten von Z1 mit Zusatzstoffen bzw. -mischun-gen nach 90 d, 40°C .....	124
Abbildung 6-11: Anteil an molybdataktivem $\text{SiO}_2$ in % in den nach 90 d erhärteten Ze-ment/Zusatzstoffmischungen .....	126
Abbildung 6-12: Molybdatreaktionskurven der 90 d hydratisierten Proben aus Zement, Ze-ment/Zusatzstoff bzw. Zement/Zusatzstoffmischungen.....	127
Abbildung 6-13: Zeitabhängiger Dehnungsverlauf der Betonbalken mit alkaliempfindlicher Gesteinskörnung und Zusatzstoff/mischung (Zusatzstoffanteil 60 kg/m <sup>3</sup> ) in mm/m, 40°C, 100 % rel.F.....	129
Abbildung 7-1: Kriterien eines Zusatzstoffes für eine dauerhafte AKR-vermeidende Wirkung im Beton bei Verwendung alkalireaktiver Gesteinskörnung.....	135

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Reaktionsgleichungen zur schematischen Beschreibung der Hydratation des Portlandzementes [Dre13].....	5
Tabelle 2-2:	Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton bei Verwendung alkalireaktiver Gesteinskörnung aus Alkali-Richtlinie des DAfStb [Deu13] .....	9
Tabelle 2-3:	Chemische Zusammensetzung der Betonzusatzstoffe in M.-% [Adv15], [Hün15], [Man90].....	13
Tabelle 4-1:	Chemische Zusammensetzung der Zusatzstoffe in M.-% sowie molares Si/Al-Verhältnis.....	21
Tabelle 4-2:	Mineralogische Zusammensetzung der Zusatzstoffe in M.-%.....	23
Tabelle 4-3:	Dichte und spezifische Oberfläche der Zusatzstoffe mit der BET-Methode ...	24
Tabelle 4-4:	Chemische Zusammensetzung des Prüfzementes Z1 (CEM I 32,5 R) in M.-% [Lieferangaben 2009 VDZ e.V.].....	24
Tabelle 4-5:	Physikalische Eigenschaften des Prüfzementes Z1 (CEM I 32,5 R) in M.-% [Lieferangaben 2009 VDZ e.V.].....	24
Tabelle 4-6:	Dichte der eingesetzten Gesteinskörnungen nach dem Pyknometerverfahren [Deu013] .....	25
Tabelle 4-7:	Mineralogische Zusammensetzung der Gesteinskörnung [M.-%] .....	25
Tabelle 4-8:	Betonrezepturen mit GK4 und Zusatzstoffen.....	26
Tabelle 4-9:	Rezeptur der Bindemittelleime für Porenlösungs- und Zementsteinuntersuchungen .....	27
Tabelle 4-10:	Rezeptur der Bindemittelleime für Porenlösungs- und Zementsteinuntersuchungen bei Verwendung von zwei Zusatzstoffen (Zusatzstoffmischung) .	27
Tabelle 5-1:	Faktoren zur Beurteilung der Wirksamkeit der eingesetzten Zusatzstoffe im Beton bei Verwendung von reaktiver GK 4 in Abhängigkeit von der Zugabemenge.....	42
Tabelle 5-2:	Ermittelter Wert $t_{\text{Grenz}}$ in Monaten für die untersuchten Zusatzstoffe in Abhängigkeit der Zugabemenge.....	43
Tabelle 5-3:	Vergleich der $\text{SiO}_2$ - und $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen der Zusatzstoffe in den Löserversuchen bei 40°C (1 M KOH-Lösung) und 80°C (0,1 M KOH-Lösung), F/L = 1:100.....	59



---

Tabelle 5-4:	Vergleich der maximal gelösten $\text{SiO}_2$ - und $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteile [% von Einwaage] der Zusatzstoffe sowie molare Si/Al-Verhältnis in der Lösung in Abhängigkeit vom Feststoff-Laugenverhältnis in den Löseversuchen 0,1 M KOH, 80°C .....	67
Tabelle 5-5:	Aluminiumgehalte der Zusatzstoffe FS 1 und OFS 1 vor und nach 8-tägiger KOH-Behandlung .....	73
Tabelle 5-6:	Durch thermoanalytische Verfahren bestimmte Peakflächen an Ettringit und Monosulfat in den nach 90 d erhärteten Zement/Zusatzstoffmischungen in J/g .....	99
Tabelle 5-7:	Gegenüberstellung der Einflüsse der Zusatzstoffe auf die Porenlösung, Zementsteinmatrix und die Dehnungen im Betonversuch.....	109
Tabelle 6-1:	Durch thermoanalytische Verfahren bestimmte Peakflächen an Ettringit und Monosulfat in den nach 90 d erhärteten Zement/Zusatzstoffen und -mischungen in J/g .....	125
Tabelle 6-2:	Zusammensetzung der Betonrezepturen mit G1 und der Zusatzstoffmischung SeMi30/30.....	129
Tabelle A-1:	Dehnungen der Gesteinskörnungen GK 4 (02) bis GK 4 (08).....	A-1
Tabelle A-2:	Dehnungen der Gesteinskörnungen GK 4 (02) bis GK 4 (08) und den Zusatzstoffen mit Zusatzstoffanteilen von 60 und 80 kg/m <sup>3</sup> .....	A-2
Tabelle A-3:	Löseversuche 40°C, 1M KOH, F/L 1:100; gelöste Mengen an $\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ und der daraus berechnete $\text{SiO}_2$ -Überschuss in mg/l sowie das molare Si/Al-Verhältnis in der Lösung .....	A-6
Tabelle A-4:	Löseversuche 80°C, 0,1M KOH, F/L 1:100; gelöste Mengen an $\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ und der daraus berechnete $\text{SiO}_2$ -Überschuss in mg/l sowie das molare Si/Al-Verhältnis in der Lösung .....	A-7
Tabelle A-5:	Löseversuche 80°C, 0,1M KOH, F/L 1:1000; gelöste Mengen an $\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ und der daraus berechnete $\text{SiO}_2$ -Überschuss in mg/l sowie das molare Si/Al-Verhältnis in der Lösung .....	A-8
Tabelle A-6:	Auswertung der <sup>27</sup> Al-NMR-Spektren des Zusatzstoffes FS 1 (Ausgangsstoff ohne KOH-Behandlung) über Linienzerlegung .....	A-9
Tabelle A-7:	Auswertung der <sup>27</sup> Al-NMR-Spektren des Zusatzstoffes FS 1 nach 8-tägiger KOH-Behandlung; 0,1 M; 80°C) über Linienzerlegung .....	A-9
Tabelle A-8:	Auswertung der <sup>27</sup> Al-NMR-Spektren des Zusatzstoffes OFS 1 (Ausgangsstoff ohne KOH-Behandlung) über Linienzerlegung .....	A-9

---

Tabelle A-9: Auswertung der $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren des Zusatzstoffes OFS 1 nach 8-tägiger KOH-Behandlung; 0,1 M; 80°C) über Linienzerlegung .....	A-9
Tabelle A-10: Ionenkonzentrationen in mMol/l in den Porenlösungen von reinen Zementpasten ohne Zusatzstoffe in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer bei 40°C .....	A-10
Tabelle A-11: Ionenkonzentrationen in mMol/l in den Porenlösungen von Zementpasten mit Zusatzstoffen (Mischungsverhältnis Zement/ZS = 89/11 M.-%) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer bei 40°C.....	A-11
Tabelle A-12: Ionenkonzentrationsänderungen nach 90 d in mval/l in den Porenlösungen von Zementpasten mit Zusatzstoffen bei 40°C .....	A-12
Tabelle A-13: Durch thermoanalytische Verfahren bestimmte Gehalte an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Ettringit und Monosulfat im nach 90 d erhärteten Zementstein der Zement/Zusatzstoffe .....	A-12
Tabelle A-14: Ergebnisse aus der Auswertung der Molybdatreaktionskurven der nach 90 d hydratisierten Zement/Zusatzstoffe .....	A-12
Tabelle A-15: gelöste Mengen an $\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ und der sich daraus ergebende $\text{SiO}_2$ -Überschuss in mg/l sowie das molare Si/Al-Verhältnis in der Lösung.....	A-13
Tabelle A-16: Ionenkonzentrationen in mMol/l in den Porenlösungen von Zementpasten mit Zusatzstoffmischungen bei 40°C .....	A-13
Tabelle A-17: Durch thermoanalytische Verfahren bestimmte Gehalte an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Ettringit und Monosulfat im nach 90 d erhärteten Zementstein der Zement/Zusatzstoffmischungen.....	A-14
Tabelle A-18: Ergebnisse aus der Auswertung der Molybdatreaktionskurven der nach 90 d hydratisierten Zement/Zusatzstoffmischungen .....	A-14
Tabelle A-19: Dehnungen der Betonbalken mit der Gesteinskörnung G1 und der Zusatzstoffmischung SeMi30/30 mit einem Gesamt-Zusatzstoffanteil von 60 kg/m <sup>3</sup> bei 40°C, Nebelkammerlagerung .....	A-15

## Abkürzungsverzeichnis

### Kurzschreibweise der Zementchemie:

A	$\text{Al}_2\text{O}_3$
C	$\text{CaO}$
F	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
H	$\text{H}_2\text{O}$
N	$\text{Na}_2\text{O}$
K	$\text{K}_2\text{O}$
S	$\text{SiO}_2$

### Chemisch-mineralogische Bezeichnungen:

AFm	Monophasen (z.B. Monocarbonat, Monosulfat)
AFt	Trisulfat (z.B. Ettringit)
$\text{C}_2\text{S}$	Dicalciumsilikat
$\text{C}_3\text{A}$	Tricalciumaluminat
$\text{C}_3\text{S}$	Tricalciumsilikat
$\text{C}_4\text{AF}$	Calciumaluminatferrit
C-A-S-H	Calciumaluminatsilikathydrat
C-A-H	Calciumaluminathydrat
C-S-H	Calciumsilikathydrat
KOH	Kaliumhydroxid
NaOH	Natriumhydroxid
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	Alkaliäquivalent

### Untersuchungsmethoden:

BET	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller
BTU-SP-Test	Brandenburgische Technische Universität - Löse- und Porositätstest
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EI	(ohne oder mit Zusatzbezeichnung O und OF oder S): Gesteinskörnungen nach Alkali-Richtlinie (10/2013), für die keine vorbeugenden Maßnahmen erforderlich sind
EII	(nur mit Zusatzbezeichnung O und OF): Gesteinskörnungen nach Alkali-Richtlinie (10/2013), für die gegebenenfalls vorbeugende Maßnahmen erforderlich sind
EIII	(nur mit Zusatzbezeichnung O und OF oder S): Gesteinskörnungen nach Alkali-Richtlinie (10/2013), für die keine vorbeugenden Maßnahmen erforderlich sind
HDPE	Polyethylen hoher Dichte
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
XRD	Röntgenbeugungsanalyse (X-ray diffraction)

Sonstige Abkürzungen:

AKR	Alkali-Kieselsäure-Reaktion
ASR	Alkali-silica reaction
BFA	Braunkohlenflugasche
BTU	Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg
DAfStb	Deutscher Ausschuss für Stahlbeton
FA	Flugasche
GK	Gesteinskörnung
MK	Metakaolin
MS	Microsilica
NA-Zement	Zement mit niedrig wirksamen Alkaligehalt
SeMi	Zusatzstoffmischung aus Serox und Microsilica
SFA	Steinkohlenflugasche
VDZ	Verein Deutscher Zementwerke
Z1	Portlandzement CEM I 32,5 R ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,0 \text{ M.-%}$ )
ZAL	Zentralanalytisches Labor der BTU Cottbus-Senftenberg

## 1 Einleitung

Beton, ein widerstandsfähiger und langlebiger Baustoff, wird auch heute noch überwiegend für die Errichtung massiger Bauteile, wie z.B. Brücken, Häuser, Wasserbauwerke und Betonfahrbahnen verwendet. Insbesondere in Asien und Afrika steigt die Nachfrage nach Zement zur Herstellung von Betonbauwerken stark an und wird auch in Zukunft nicht abreißen. Doch auch der widerstandsfähigste Baustoff ist nicht vor Schäden gefeit. So wurden in Deutschland in den letzten Jahren immer wieder Schäden in Form von Rissen an Betonfahrbahndecken festgestellt und unter dem Begriff „Betonkrebs“ mit der Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) in Verbindung gebracht [Hon14].

Derartige Betonschädigungen wurden bereits im Jahre 1940 durch den amerikanischen Ingenieur Stanton [Sta40] festgestellt. Dieser berichtete erstmals von einer chemischen Reaktion zwischen den Bestandteilen des Zementes und der Gesteinskörnung mit der Folge einer schädigenden Dehnung im Beton. In Deutschland wurde man mit dieser Art der Betonschädigung in den Jahren 1967/68 konfrontiert. Die verursachenden Gesteinskörnungen waren Opalsandsteine und Flinte [Sta10].

Nach dieser Erkenntnis wurde 1974 der Einsatz und Gebrauch der Gesteinskörnungen durch die Einführung der Alkali-Richtlinie des DAfStb geregelt. In den nachfolgenden Jahren musste diese, aufgrund neuerer Erkenntnisse hinsichtlich des Reaktionsmechanismus der AKR sowie weiterer Schadensfälle durch verschiedene reaktive Gesteinskörnungen, den Gegebenheiten angepasst werden. Entsprechend den Vorgaben der Alkali-Richtlinie erfolgt die Prüfung, Einstufung, Überwachung und Zertifizierung von Gesteinskörnungen hinsichtlich ihrer Alkaliempfindlichkeit. Zusätzlich werden entsprechende Maßnahmen zur Vermeidung weiterer Schäden infolge der Alkali-Kieselsäure-Reaktion ausgehend von den Umgebungsbedingungen (Feuchtigkeit, Alkalizufuhr von außen) und der Alkalireaktivität der Gesteinskörnungen detailliert aufgezeigt. Neben der Begrenzung der Alkalität im Beton durch die Beschränkung des Zementgehaltes sowie der Verwendung von Zementen mit einem niedrigen wirksamen Alkaligehalt (NA-Zement) erfordern extreme Umgebungsbedingungen auch den Austausch der alkalireaktiven Gesteinskörnung. Im Zuge der lokalen Ressourcenknappheit von nicht-alkalireaktiver Gesteinskörnung sowie alkaliarmen Zementen spielt die Verwendung von mineralischen Zusatzstoffen und Klinkerersatzstoffe eine zunehmende Rolle.

Zahlreiche Untersuchungen zur Vermeidung einer AKR belegen, dass die Zugabe von Zusatzstoffen, wie Microsilica, Flugasche, Metakaolin und Hüttensand eine AKR verlangsamen oder sogar verhindern kann. Die Wirkungsweise der Zusatzstoffe beruht einerseits auf einer Verdichtung des Gefüges durch ihre Funktion als Mikrozuschlag, wodurch der Beton beständiger gegen äußere Angriffe wird. Andererseits werden durch die Zusatzstoffe veränderte Hydratationsprodukte im Beton gebildet. Bedingt durch die große stoffliche Vielfalt an mine-

ralischen Zusatzstoffen, besteht immer noch Forschungsbedarf bezüglich der Prozesse, die im Beton durch deren Zugabe ablaufen.

In der nachfolgenden Literaturübersicht werden der Reaktionsmechanismus einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion sowie die derzeitigen Möglichkeiten zur Vermeidung von Betonschädigungen infolge dieser chemischen Reaktion einschließlich des bisherigen Kenntnisstands zur Wirkungsweise von mineralischen Betonzusatzstoffen dargestellt.

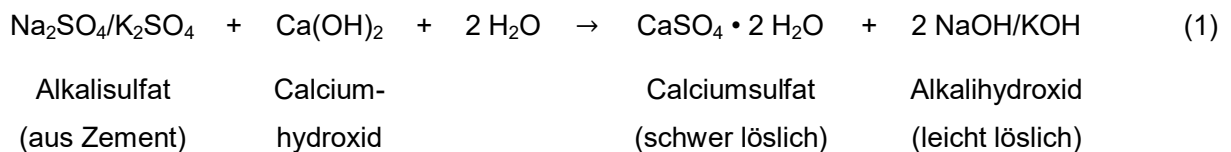
## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Alkali-Kieselsäure-Reaktion

Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion ist hinsichtlich ihres Reaktions- und Schädigungsmechanismus, der nur im Beton auftritt, weitestgehend geklärt, aber dennoch trotz umfangreicher Forschungen nicht vollständig beherrschbar. Dabei reagiert das aus der reaktiven Gesteinskörnung gelöste amorphe und/oder schlecht kristallisierte  $\text{SiO}_2$  unter Feuchteeinwirkung mit den Alkalihydroxiden (NaOH, KOH) der Porenlösung des erhärteten Betons bzw. mit denen, die von außen eindringen [Sta01]. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei das Alkali-Kieselsäure-Gel, das unter Feuchteeinwirkung quillt und so das Gefüge der Gesteinskörnung sowie des Zementsteins zerstört. Sichtbare Schäden am Beton sind beispielsweise netzartige Risse an der Bauteiloberfläche und Ausblühungen in Form von Gelausscheidungen [Sta07]. Nachfolgend werden die chemischen Prozesse bei der Reaktion von Zement und Wasser sowie der Reaktionsablauf der AKR beschrieben.

#### 2.1.1 Veränderungen in der Porenlösung

Bei der Reaktion des Zementes mit Wasser werden in den ersten Minuten insbesondere Alkalisulfate, aber auch Alkalihydroxide und -carbonat sowie das freie CaO und das Calciumsulfat gelöst. Daneben gehen von den Phasen des Zementklinkers im Wesentlichen nur geringe Anteile des Tricalciumaluminats ( $\text{C}_3\text{A}$ ) und des Tricalciumsilicats ( $\text{C}_3\text{S}$ ) in Lösung [Loc00]. In der Frühphase der Hydratation führt die Lösung der Alkalisulfate zu einer hohen Konzentration an Alkaliionen und Sulfationen (Abbildung 2-1, links). Durch die Reaktion entsprechend Gleichung (1) steigt die  $\text{OH}^-$ -Konzentration an.



Daneben fällt die Sulfationenkonzentration in der Porenlösung ab, die vorwiegend auf die Reaktion der Alkali- und Calciumsulfate mit Aluminat unter Bildung von schwer löslichem Tri-(Ettringit) und/oder Monosulfat zurückzuführen sind.

Im weiteren Reaktionsverlauf steigen die  $\text{OH}^-$ - und Alkali-Konzentrationen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) weiter stark an und die  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen nehmen ab. Nach [Loc00] werden dabei die gebundenen Sulfationen durch  $\text{OH}^-$  ersetzt, was einen Anstieg des pH-Wertes ( $> 13$ ) zur Folge hat. Nach etwa zwei Tagen läuft die weitere Hydratation in einer stark alkalischen Lö-

sung ab, d.h. die Porenlösung enthält überwiegend Alkalihydroxid (NaOH, KOH) und nur wenig  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

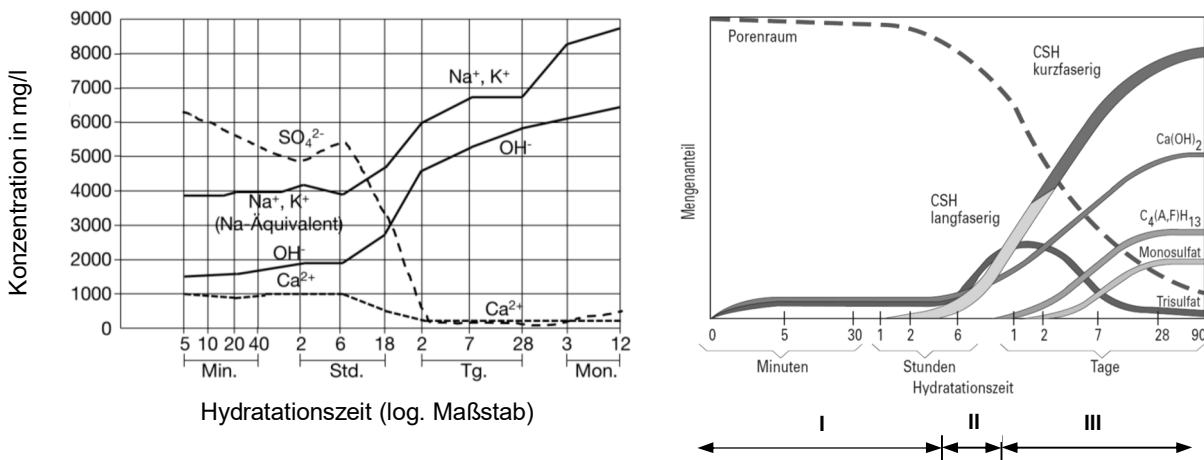


Abbildung 2-1: Darstellung der Hydratation in Abhängigkeit von der Zeit: Zusammensetzung der Porenlösung (links) nach [Gun83]; Bildung der Hydratphasen (rechts) nach [Loc00]

### 2.1.2 Bildung der Hydratphasen

Die Bildung der Hydratationsprodukte wird nach [Loc00] in drei Stufen unterteilt (Abbildung 2-1, rechts):

In der Hydratationsstufe I (bis ca. 6 Stunden) bilden sich in geringen Mengen Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) und Trisulfat (Ettringit). Die sich daran anschließende Hydratationsstufe II (bis 1 Tag nach Wasserzugabe) bewirkt ein weiteres Fortschreiten der Trisulfatbildung, was die zunehmende Erstarrung hervorruft. Parallel dazu hydratisieren die Calciumsilikate ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ) zu langfaserigen C-S-H-Phasen und verfestigen zunehmend das Gefüge (Erhärtung). In der III. Hydratationsstufe (ab 1 Tag) wachsen kurzfasrige C-S-H-Phasen sowie  $\text{C}_4(\text{A,F})\text{H}_{13}$ -Phasen in die noch existierenden Porenräume. Dies führt zu einer weiteren Verdichtung des Gefüges und Erhöhung der Festigkeit des Zementsteins. Die C-S-H-Phasenbildung schreitet weiter voran und es bildet sich zunehmend hexagonales  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ohne wesentlichen Festigkeitszuwachs. Des Weiteren wandelt sich das Trisulfat langsam in Monosulfat um, weil nicht mehr genügend Sulfationen zur Verfügung stehen und/oder Ettringit im hochalkalischen Medium instabil ist.

Die Reaktionen der verschiedenen Zementklinkerphasen ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ) zu Calciumsilicathydraten (C-S-H-Phasen), Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), Ettringit (Trisulfat), Monosulfat und den Hydratphasen des  $\text{C}_4\text{AF}$  sind noch einmal in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.



Tabelle 2-1: Reaktionsgleichungen zur schematischen Beschreibung der Hydratation des Portlandzementes [Dre13]

Klinkerphase	Reaktionspartner	Reaktionsprodukte
C <sub>3</sub> S: 3CaO•SiO <sub>2</sub>	+ H <sub>2</sub> O	C-S-H-Phasen + Ca(OH) <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> S: 2CaO•SiO <sub>2</sub>	+ H <sub>2</sub> O	C-S-H-Phasen + Ca(OH) <sub>2</sub>
C <sub>3</sub> A: 3CaO•Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ 3 CaSO <sub>4</sub>	3CaO•Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •3CaSO <sub>4</sub> •32H <sub>2</sub> O
	+ CaSO <sub>4</sub>	3CaO•Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •CaSO <sub>4</sub> •12H <sub>2</sub> O
	+ Ca(OH) <sub>2</sub>	4CaO•Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •19H <sub>2</sub> O
C <sub>4</sub> AF: 2CaO•(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	+ Ca(OH) <sub>2</sub> + 3 CaSO <sub>4</sub>	3CaO•(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) • x H <sub>2</sub> O
	+ Ca(OH) <sub>2</sub> + CaSO <sub>4</sub>	+ 11 H <sub>2</sub> O
	+ 2 Ca(OH) <sub>2</sub>	+ 17 H <sub>2</sub> O

### 2.1.3 Struktur und Eigenschaften der C-S-H-Phasen

In der Literatur werden C-S-H-Phasen oft als „tobermoritähnlich“ bezeichnet, da sie eine dem natürlichen Mineral 1,4 nm Tobermorit (5 CaO • 6 SiO<sub>2</sub> • 5 H<sub>2</sub>O) ähnliche Struktur besitzen. Tobermorit weist eine sandwichartige Struktur auf, bestehend aus einer Doppelschicht (CaO<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> und Ketten aus (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>-Tetraedern (Abbildung 2-2).

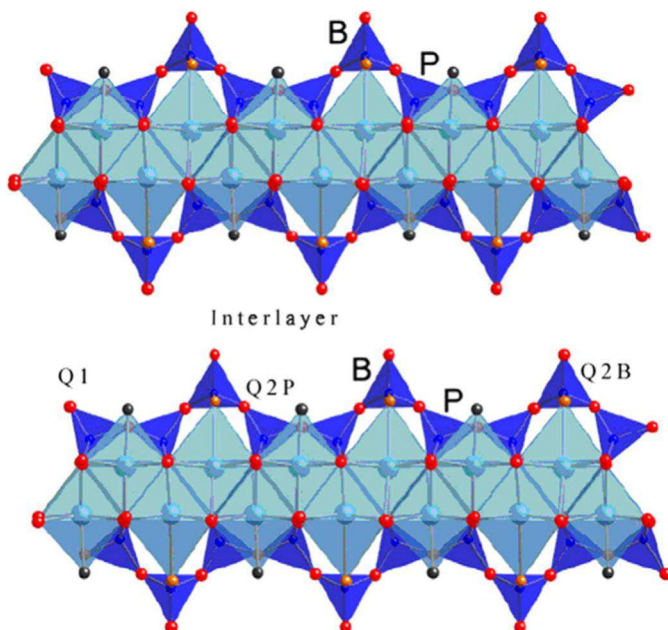


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Tobermorit; Hellblaue Tetraeder = Calciumoxid-Doppelschicht, (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>-Tetraeder (dunkelblau); Sauerstoffatome (rot) aus [Lot15]

Die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder (blaue Dreiecke) sind auf der Calciumoxidschicht (hellblaue Oktaeder) gebunden sowie untereinander über die Sauerstoffatome (rot) verknüpft (-Si-O-Si-Bindungen). Die Verbindung von drei  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern über gemeinsame Sauerstoffatome wird als Dreierkette<sup>1</sup> bezeichnet.  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder (B), die nur über zwei verschiedene Sauerstoffatome mit den anderen beiden  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern verknüpft sind, werden als „paired“-Tetraeder bezeichnet. Gehen diese Tetraeder zusätzlich eine Verknüpfung (sogenannte Brückenbindung  $\text{Q}^2$ ) mit der Calciumoxid-Doppelschicht über ein Sauerstoffatom ein, spricht man von Brückentetraedern (P).  $\text{Q}^1$  bezeichnet das Kettenende, bestehend aus einem  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, der mit nur einem weiteren  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder über das Sauerstoffatom verbunden ist.

In die bei der Zementhydratation gebildeten C-S-H-Phasen können durch Zusatzstoffe sowohl  $\text{SiO}_4$ - (rote Dreiecke) als auch  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder (blaue Dreiecke) in die Struktur eingebaut werden (Abbildung 2-3). Dies führt zu einer Verlängerung der vorhandenen Ketten und der Bildung von C-S-(A)-H-Phasen. Wird dabei ein  $\text{Si}^{4+}$  am Brückentetraeder durch ein  $\text{Al}^{3+}$  ersetzt, entsteht durch diese Substitution ein negatives Ladungsdefizit an den C-S-H-Phasen. Dieses wird durch die Bindung von Alkalien ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) ausgeglichen [Ric04].

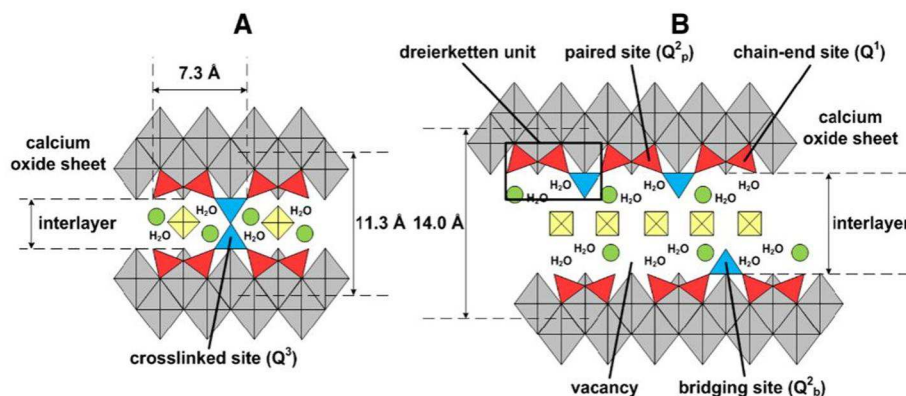


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung nanostruktureller endlicher Ketten A) vernetzt, B) nicht vernetzte C-S-(A)-H-Phasen vergleichbar mit der Struktur der Doppelketten des 1,1 nm Tobermorit und 1,4 nm Tobermorit [Mye15]

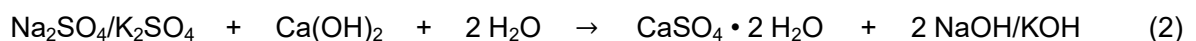
<sup>1</sup> Die Bezeichnung „Dreierkette“ beschreibt eine unendliche Kette, bei der immer drei Tetraeder in der gleichen Anordnung auftreten.

### 2.1.4 Ablauf der AKR

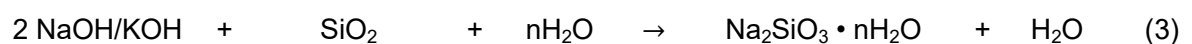
Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion kann nur dann im Beton ablaufen, wenn die nachfolgenden drei Bedingungen erfüllt sind:

- Verwendung alkalireaktiver Gesteinskörnung
- ein hoher Alkaligehalt (hoher pH-Wert) vorrangig aus dem Zement sowie aus Zusatzstoffen und Zusatzmitteln, aber auch durch Tausalzeinwirkung oder Meerwasser von außen
- ausreichende Feuchtigkeit [Sta01].

Erst das Zusammenspiel dieser drei Komponenten macht es möglich, dass bei der Reaktion von Zement und Wasser, die Klinkerphasen zu Calciumsilikathydratphasen (C-S-H-Phasen) und Calciumhydroxid reagieren. Gleichzeitig findet die Reaktion der leicht löslichen Alkalisulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit dem entstandenen Calciumhydroxid zu schwer löslichem Calciumsulfat und Alkalihydroxid statt (Gleichung (2)).



Durch die Bildung von Alkalihydroxid (NaOH, KOH) steigt die Hydroxidionenkonzentration auf einen pH-Wert über 13 an. Dies führt im weiteren Verlauf dazu, dass das Alkalihydroxid mit den reaktiven (amorphen)  $\text{SiO}_2$ -Bestandteilen der Gesteinskörnung gemäß Gleichung (3) unter Bildung von Alkalisilikathydrat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) reagiert. Diese gelartigen Produkte verfügen über die Fähigkeit, durch weitere Wasseraufnahme zu quellen. Durch die Volumenzunahme dieses Gels werden Quelldrücke aufgebaut, die beim Überschreiten der Zugfestigkeit des Betons Schäden hervorrufen können. Die makroskopisch sichtbaren Folgen sind netzartige Risse, Pop-Outs sowie austretendes AKR-Gel an der Oberfläche des Betons [Sta08], [Hil04].



Alkalihydroxid  
in der Porenlö-  
sung

amorphes oder  
teilkristallines  
 $\text{SiO}_2$  aus der  
GK

Wasser

Alkalisilicat-Gel  
(voluminös, treibend)

Die Reaktion ist stark abhängig vom Alkaliäquivalent des Bindemittels, d.h. je höher der Gehalt an Alkalisulfaten im Bindemittel ist, desto mehr Alkalihydroxid steht für eine Reaktion mit dem  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung zu Alkalisilikathydrat zur Verfügung. Dabei findet die Reaktion zunächst nur an der Oberfläche der reaktionsfähigen Bestandteile statt.

Der Ablauf der AKR und der damit verbundene Grad der Schädigung des Betongefüges hängen insbesondere von der Art, Menge, Größe und Verteilung der alkalireaktiven Gesteinskörnung, dem Alkalihydroxidgehalt in der Porenlösung sowie den Feuchtigkeits- und Temperaturbedingungen des erhärtenden Betons ab. Will man diese den Beton schädigende Reaktion verhindern, muss folglich mindestens eine der drei Grundvoraussetzungen unterbunden und daraus alle weiteren Maßnahmen zur Vermeidung einer schädigenden AKR entwickelt und getroffen werden.

## **2.2 Maßnahmen zur Vermeidung einer AKR**

In Deutschland sind die Maßnahmen zur Vermeidung einer AKR in der Alkali-Richtlinie des DAfStb [Deu13] festgelegt. Grundlage dafür bildet zunächst die Prüfung der Gesteinskörnung hinsichtlich ihrer Alkalireaktivität. Dazu sind in dieser Alkali-Richtlinie in Abhängigkeit vom Gewinnungsgebiet der Gesteinskörnungen entsprechend Anhand A bzw. B der Richtlinie die Prüfverfahren zur Bestimmung und Einstufung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen vorgeschrieben.

Zusätzlich sind vorbeugende Maßnahmen zur Vermeidung von AKR-Schäden, ausgehend von den Umgebungsbedingungen, für die drei Feuchtigkeitsklassen WO („trocken“), WF („feucht“) und WA („feucht+Alkalizufuhr von außen“) definiert. Die weitere Vorgehensweise richtet sich nach der Reaktivität der Gesteinskörnung und wird vor allem durch die Begrenzung der Alkalität im Beton durch die Beschränkung des Zementgehaltes und die Verwendung von Zementen mit einem niedrig wirksamen Alkaligehalt (NA-Zement) vorgeschrieben. Dennoch erfordern extreme Umgebungsbedingungen trotz allem den Austausch der reaktiven Gesteinskörnung. Diese vorbeugenden Maßnahmen sind in der folgenden Tabelle 2-2 noch einmal zusammengefasst.

Problematisch wird es, wenn alkaliunempfindliche Gesteinskörnungen oder Zement mit einem niedrigen Alkaligehalt regional nicht erhältlich oder aber die Anwendung der vorgeschriebenen Maßnahmen aus wirtschaftlicher Sicht nicht rentabel sind. Dann sind weitere Möglichkeiten zur Vermeidung einer schädigenden AKR gefragt.

*Tabelle 2-2: Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton bei Verwendung alkalireaktiver Gesteinskörnung aus Alkali-Richtlinie des DAfStb [Deu13]*

Alkaliempfindlichkeitsklasse	Zementgehalt [kg/m <sup>3</sup> ]	Erforderliche Maßnahmen für die Feuchtigkeitsklasse		
		WO	WF	WA
E I, E I-O, E I-OF, E I-S	ohne Festlegung	keine		
E II-O	≤ 300	keine		NA-Zement
E II-O - E II-OF	> 300	keine	NA-Zement	
E III-O - E III-OF		keine	NA-Zement	Austausch der Gesteinskörnung
E III-S	z ≤ 300	keine	keine	keine
	≤ 350	keine		NA-Zement oder gutachterliche Stellungnahme <sup>a</sup>
	> 350	keine	NA-Zement oder gutachterliche Stellungnahme <sup>a</sup>	Austausch der Gesteinskörnung oder gutachterliche Stellungnahme <sup>a</sup>
<sup>a</sup> Bis auf weiteres erfolgt die Festlegung von vorbeugenden Maßnahmen auf Grundlage eines Gutachtens, für das besonders fachkundige Personen einzuschalten sind.				

Auf nationaler und internationaler Ebene sind dazu bereits weitere Maßnahmen untersucht worden [Duc00], [Duc01], [Gud99], [Har12], [Ram00], [Tho96]. So konnte [Tho96] an zahlreichen Wasserbauwerken und Straßenbetonen mit alkalireaktiver Gesteinskörnung nachweisen, dass durch die Verwendung von Flugasche in einer Größenordnung zwischen 20 und 30% vom Bindemittel eine schädigende AKR im Beton verhindert werden konnte. Einen weiteren Nachweis zur Wirksamkeit von Flugaschen auch über lange Zeiträume lieferten Langzeitstudien durch [Fou041] an ausgelagerten Probekörpern mit einer Laufzeit von 10 bis 20 Jahren.

In verschiedenen Ländern werden seit längerer Zeit puzzolanische Zusatzstoffe wie Silicastaub, Flugaschen oder Metakaolin als vorbeugende Maßnahme erfolgreich angewendet.

In Kanada ist beispielsweise in den kanadischen Anwendungsregeln zur Vermeidung einer den Beton schädigenden AKR bereits die Möglichkeit gegeben, Portlandzement durch Flugasche in Größenordnungen von 15 bis 35 M.-% vom Zement zu ersetzen [CSA06]. Der Anteil hängt dabei von der chemischen Zusammensetzung der Flugasche, der Reaktivität der Gesteinskörnung sowie von der Art und Expositionsklasse des Bauwerks ab. Weiterhin darf der Alkaligehalt des Zementes nicht über 1 M.-% liegen.

Ebenso schreibt die „Dutch Guidelines on prevention of ASR“ [CUR] in den Niederlanden die Verwendung sowohl unempfindlicher Gesteinskörnungen als auch CEM II-Zemente (> 25% Flugasche) oder CEM III-Zemente (> 50% Schlacke) vor. In den Niederlanden sind Zemente mit hohem Schlackegehalt (CEM III/B) und Flugaschezemente (CEM II) weitgehend verfügbar und liegen hinsichtlich der Kosten im Bereich eines CEM I.

In Island wurden 1979 Maßnahmen zur Vermeidung einer AKR für gefährdete Bauwerke festgelegt. Dazu zählen in erster Linie die Verwendung von Zement mit 7,5% Silicastaub, aber auch die Änderung der Kriterien für reaktive Gesteinskörnungen und deren Beschränkung bei der Verwendung im Beton sowie das Waschen der Gesteinskörnung, die aus dem Meer gewonnen wurde [Gud99].

National sieht die Alkali-Richtlinie derartige Maßnahmen hinsichtlich der Verwendung von Flugaschen oder anderen Zusatzstoffen im Beton bisher nicht vor.

## **2.3 Einsatz von Zusatzstoffen zur Vermeidung einer AKR**

### **2.3.1 Bisheriger Kenntnisstand zur unterschiedlichen Wirkung von Zusatzstoffen**

Zahlreiche Untersuchungen zur Vermeidung einer AKR belegen, dass aktive, puzzolanische Zusatzstoffe, wie Flugaschen, Silicastaub, Metakaolin und andere hoch aluminiumhaltige Zusatzstoffe eine positive Wirkung besitzen [Lot11], [Tho11], [Ram00]. Dabei spielen neben der Art (Zusammensetzung) und Menge der zugegebenen Zusatzstoffe vor allem auch die Alkalireaktivität der verwendeten Gesteinskörnung sowie die Menge der gelösten Alkalien aus dem Zement und denen, die von außen in den Beton eindringen (bspw. durch Meerwasser oder Tausalze) eine entscheidende Rolle. Anhand von Dehnungsmessungen an 2 Jahre alten Betonprobekörpern (siehe Abbildung 2-4), hergestellt mit alkalireaktiver Gesteinskörnung und verschiedenen Zusatzstoffen und -anteilen, konnte nachgewiesen werden, dass die effizienteste Wirkung hinsichtlich der Dehnungsreduzierung durch Microsilica und Metakaolin erzielt wird, gefolgt von Flugaschen mit geringem CaO-Gehalt. Bei Verwendung von Flugaschen mit hohem CaO-Gehalt sowie alkalireichen Flugaschen wird der gleiche dehnungsreduzierende Effekt dagegen erst mit Zusatzstoffanteilen > 50 M.-% erreicht [Tho11].

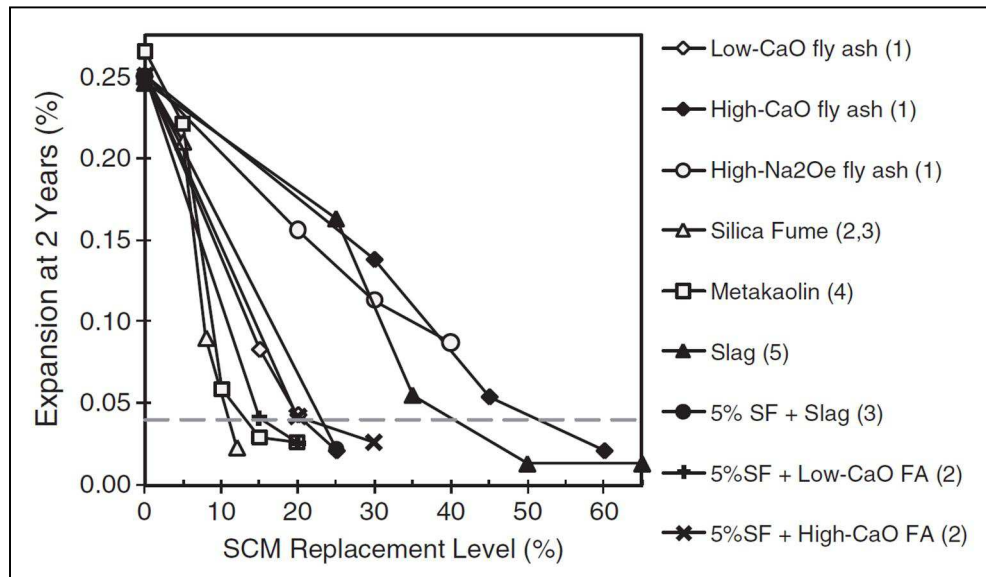


Abbildung 2-4: Einfluss von Zusatzstoffen auf die Dehnungen von 2 Jahre alten Betonbalken mit alkalireaktiver Gesteinskörnung in Abhängigkeit vom Zusatzstoffanteil, aus [Tho11]

Weiterhin wiesen [Duc01] und [Ram04] nach, dass sich vor allem aluminiumreiche Zusatzstoffe, wie Flugasche, Metakaolin oder Hüttensand als effektiver erweisen als rein siliciumhaltige Zusatzstoffe, wie Silicastaub, die wie manchmal behauptet, nur verzögert wirksam werden. Welche Rolle bei der Verhinderung einer AKR dabei das Aluminium spielt, ist jedoch unklar.

Neben diesen Maßnahmen wurden auch Lithiumverbindungen, wie z.B.  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiOH}$  und  $\text{LiCl}$ , zur Vermeidung einer AKR vorwiegend in den USA in den Beton eingebracht. Dabei hat sich gezeigt, dass die benötigten Mengen offenbar sehr stark von der Art und Reaktivität der Gesteinskörnungen und der Alkalität des Betons abhängen, sodass die Dosierung Probleme bereitet. Eine AKR kann selbst mit sehr hohen Lithiumkonzentrationen nicht sicher vermieden werden [Col04], und ist aufgrund der deutlich höheren Kosten je  $\text{m}^3$  Beton in der Praxis wirtschaftlich nicht vertretbar.

Die Wirkung der Betonzusatzstoffe beruht auf zwei Mechanismen. Einerseits findet eine physikalische Wechselwirkung zwischen Zementstein und Zusatzstoff statt, bei der der Zusatzstoff als Mikrogesteinskörnung wirkt und dadurch zusätzlich zur Festigkeitsentwicklung beiträgt. Die Verdichtung des Mikrogefüges führt zu einer Abnahme der Porosität und folglich zu einer erhöhten Beständigkeit gegen eindringende flüssige Phasen, wie z.B. Säuren und Sulfate [Sch01], [Sch011]. Andererseits laufen chemische Wechselwirkungen zwischen den Betonzusatzstoffen und dem Porenwasser ab. Dabei wirken die Zusatzstoffe sowohl als Puzzolan durch die Bildung von C-S-H-Phasen als auch durch die Absenkung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration in der Porenlösung [Ram04], [Sch04], [She99], [Bod03], [Duc94], [Ram00], [She02]. Beide Wirkungsweisen sind für die Vermeidung einer AKR im Beton von besonderer Bedeutung. Daher werden nachfolgend die einzelnen chemischen Wirkungsmechani-

men für die Steinkohlenflugaschen, Metakaolin sowie Microsilica, die aus der Literatur bereits bekannt und Bestandteile der Untersuchungen in dieser Arbeit sind, kurz zusammenfasst.

### 2.3.1.1 Steinkohlenflugaschen

Flugaschen sind feinkörnige, hauptsächlich kugelförmige, glasige Partikel, die bei der Verbrennung von Kohle in Schmelz- und Trockenfeuerungen entstehen und je nach Art der verwendeten Kohle (Braun- oder Steinkohle) als Braunkohlenflugasche (BFA) oder Steinkohlenflugasche (SFA) bezeichnet werden. Als Betonzusatzstoff dürfen die Flugaschen nur dann eingesetzt werden, wenn sie der DIN EN 450 entsprechen, meist SFA, oder eine bauaufsichtliche Zulassung besitzen. Der teilweise Ersatz von Zement im Beton durch Flugaschen ist seit 1984 teilweise erlaubt, beschränkt sich aber ausschließlich auf die SFA [Pia94].

In den letzten Jahren und Jahrzehnten gab es zahlreiche Untersuchungen hinsichtlich der Vermeidung einer AKR durch die Zugabe von Flugaschen im Beton. So konnte [Tho96] an zahlreichen Wasserbauwerken und Straßenbetonen mit alkalireaktiver Gesteinskörnung nachweisen, dass durch die Verwendung von Flugasche in einer Größenordnung zwischen 20 und 30% vom Bindemittel eine schädigende AKR im Beton verhindert werden konnte. Einen weiteren Nachweis zur Wirksamkeit von Flugaschen auch über lange Zeiträume lieferten Langzeitstudien durch [Fou041] an ausgelagerten Probekörpern mit einer Laufzeit von 10 bis 20 Jahren. Danach verhindert die Zugabe von etwa 30% Flugasche (FA) eine schädigende AKR im Beton, wobei die Menge an benötigter Flugasche jedoch maßgeblich von der Reaktivität der Gesteinskörnung bestimmt wird. Nach [Hei08] reichen ebenfalls 30% Flugasche im Bindemittel, unabhängig von der Reaktivität der Gesteinskörnung sowie dem Alkaligehalt aus dem Portlandzement aus, um Schäden im Beton durch eine AKR zu vermeiden. Die Reaktivität der Flugasche hinsichtlich der Vermeidung einer AKR hängt maßgeblich vom CaO-Gehalt ab. [She00] fanden heraus, dass mit steigendem CaO-Gehalt der Flugasche die Dehnungen infolge AKR weniger beeinflusst und demzufolge reduziert werden.

Die Wirksamkeit der Flugaschen, die hauptsächlich aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehen (siehe Tabelle 2-3), wird von ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften bestimmt. Dabei wirken sich vor allem der Alkali- und der Calciumgehalt, aber auch die Feinheit auf die Effektivität der Flugasche aus. Nach [Dia81] können Flugaschen mit extrem hohen Alkaligehalten (> 8 M.-%) bei gleichzeitiger Verwendung von Zementen mit niedrigem Alkaligehalt zu einer Verstärkung der AKR durch die Erhöhung der Alkalität im Beton führen.



Tabelle 2-3: Chemische Zusammensetzung der Betonzusatzstoffe in M.-% [Adv15], [Hün15], [Man90]

Zusatzstoff	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Metakaolin	55,0	41,0	< 1,4	< 3,0	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,4	< 0,05	< 0,2
Flugasche	58,4	28,0	5,5	1,2	2,7	2,0	-	1,8	0,1	0,3
Silicastaub	95,0	0,5	0,6	-	0,5	1,3	0,3	1,2	-	-

Die Alkalien sind überwiegend in der Glasmatrix der SFA eingeschmolzen oder im inneren Kern meist größerer Flugaschepartikel eingebunden und dadurch schwer löslich. Erst durch den alkalischen Angriff in der Porenlösung werden die Alkalien aus der Glasmatrix allmählich freigesetzt, was im Vergleich zur Zementhydratation langsamer abläuft. Dadurch besteht grundsätzlich die Möglichkeit, dass auch zu späteren Zeitpunkten Veränderungen in der Zusammensetzung der Porenlösung auftreten. Untersuchungen haben gezeigt, dass der Alkaligehalt der FA im Vergleich zum Alkaligehalt des Zementes etwa sechsmal so hoch sein kann, ohne dass die OH<sup>-</sup>-Konzentration der Porenlösung erhöht wird [Här96]. Allein aus der chemischen Zusammensetzung der Flugasche kann jedoch nicht ermittelt werden, wie viele Alkaliionen freigesetzt werden.

Die Wirksamkeit der FA ist von der Feinheit der Flugasche, dem pH-Wert der Porenlösung und dem Anteil an glasigen (amorphen) Bestandteilen abhängig [Fra90], [Syb93], [Här95]. Nach [Hüt00] wird die Löslichkeit der Flugasche auch von der Art der Alkaliionen in einer basischen Lagerungslösung beeinflusst. Er konnte nachweisen, dass die Löslichkeit von SiO<sub>2</sub> aus den Flugaschen in NaOH größer ist als in KOH.

Bei der puzzolanischen Reaktion reagiert das gelöste SiO<sub>2</sub> aus den FA mit dem Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>) aus der Hydratation des Portlandzementklinkers nach Gleichung (4) zu Calciumsilikathydratphasen (C-S-H-Phasen).



Durch das Lösen des Flugascheglasses wird ein erhöhter Anteil an Aluminium freigesetzt, durch den zusätzlich C-A-S-H-Phasen und/oder C-A-H-Phasen gebildet werden. Diese Phasen weisen gegenüber den hydratisierten C-S-H-Phasen des reinen Zementklinkers niedrigere C/S-Verhältnisse (kalkärmer) und höhere Al/Si-Verhältnisse (aluminiumreicher) auf [Ram04], [Sch04], [She99].

### 2.3.1.2 Metakaolin

Die Verwendung von Metakaolin als Betonzusatzstoff ist aufgrund der hohen Herstellungskosten in der Betonindustrie nicht so gebräuchlich wie beispielsweise Flugaschen [Pal99]. Metakaolin entsteht bei der Entwässerung des Tonminerals Kaolin bei Temperaturen zwischen 550 bis 800°C. Dabei geht das kristalline Gitter des Kaolins in eine amorphe Struktur über, die im Wesentlichen aus Aluminium und Silicium besteht (siehe Tabelle 2-3) [Loc00].

Metakaolin besitzt gegenüber anderen Puzzolanen, wie Flugaschen und Silicastaub, einen höheren Anteil an Aluminiumverbindungen (Abbildung 2-5) vorwiegend vierfach- (Al(IV)), fünffach- (Al(V)) bzw. sechsfachkoordiniert (Al(VI)), und eine höhere Reaktivität, aufgrund seiner hohen Feinheit [Kön01], [Kue13].

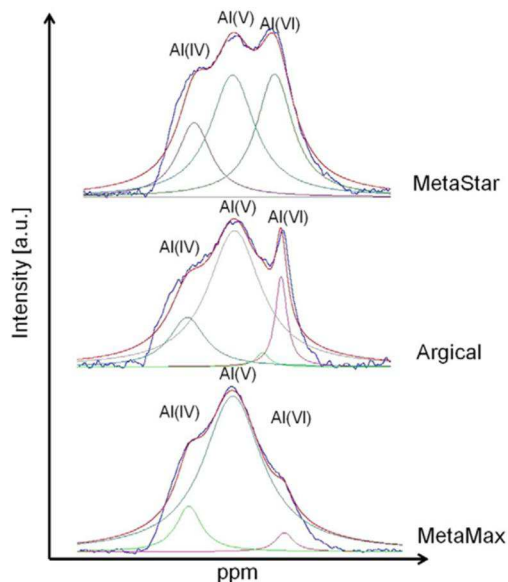


Abbildung 2-5:  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren unterschiedlicher Metakaoline zur Bestimmung der Aluminiumverbindungen im Feststoff aus [Kue13]

Untersuchungen von [Ram00], [Sib00] haben gezeigt, dass durch die Verwendung von Metakaolin als Betonzusatzstoff eine AKR unterbunden werden kann. Dabei reagiert Metakaolin, ähnlich wie die Flugaschen, mit der alkalischen Porenlösung und dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu C-S-H- und C-S-(A)-H-Phasen [Kon09], [Lov07]. Zusätzlich können nach [Mur83] und [Sab01] auch kristalline Reaktionsprodukte gebildet werden, die Calciumaluminathydrate und Aluminiumsilicathydrate (z.B.  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  und  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) einschließen.

Nach [Ram00] und [Gru01] reichen bereits Metakaolinanteile von 10 bis 20 M.-% bezogen auf die Zementmenge aus, um die Dehnungen im Beton mit reaktiver Gesteinskörnung (Kieselkreide) zu reduzieren (Abbildung 2-6, links).

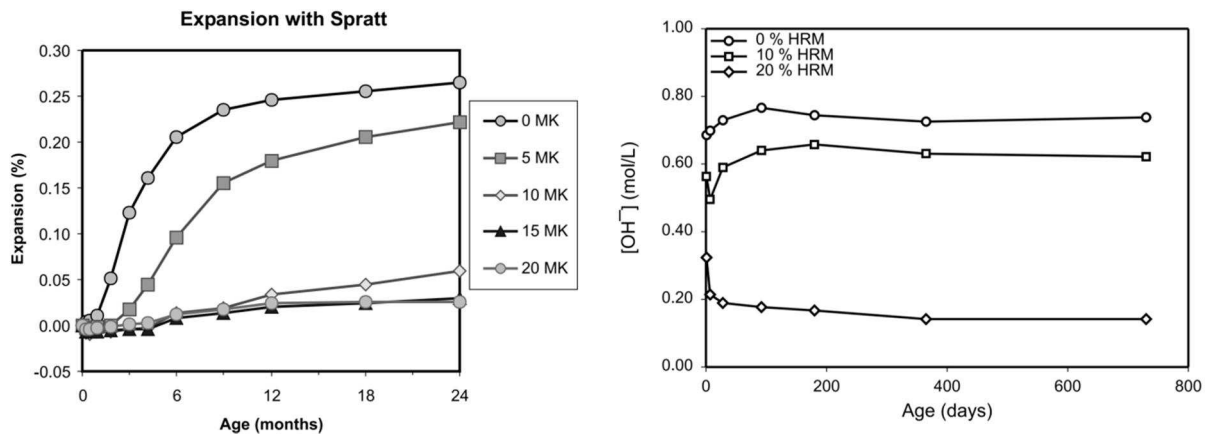


Abbildung 2-6: Einfluss verschiedener Metakaolingehalte auf die Dehnungen im Beton bei Verwendung alkalireaktiver Gesteinskörnung (Kieselkreide) (links) sowie auf die Hydroxidionenkonzentration der Porenlösung mit Portlandzement (rechts) [Gru01]

Dies führte unabhängig vom verwendeten Zement zu einer Verringerung der  $OH^-$ -Konzentration in der Porenlösung (Abbildung 2-6, rechts). Ein geringerer Metakaolinanteil führte dagegen zu einer Erhöhung der Alkalikonzentration, was darauf zurückzuführen ist, dass nach dem Verbrauch des Metakaolins durch die puzzolanische Reaktion Calcium, Kalium- und Natriumionen vorliegen, die zu einer Erhöhung der Alkalität der Porenlösung führen. Der Vergleich mit anderen Puzzolanen in der Abbildung 2-7 zeigt, dass die Verwendung von Metakaolin effektiver ist als z.B. Flugasche.

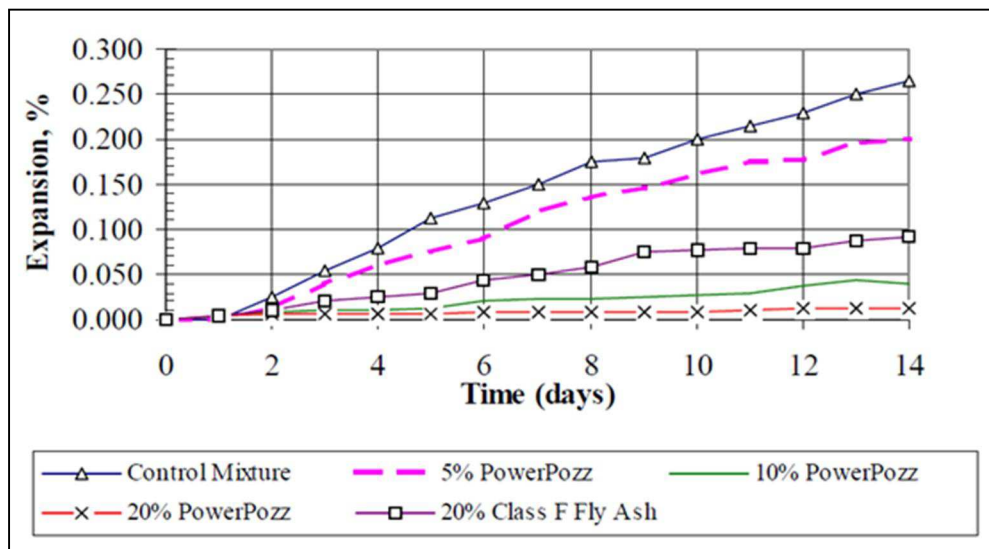


Abbildung 2-7: Dehnungen von Mörtelprismen bei Verwendung unterschiedlicher Metakaolingehalte (bezeichnet als PowerPozz) sowie Flugasche [Adv15]

### 2.3.1.3 Microsilica

Microsilica wird in der Praxis häufig auch als Silicastaub bezeichnet und ist ein verbreiteter Betonzusatzstoff. Dieser feinstkörnige, amorphe Zusatzstoff fällt bei der Herstellung von Silicium und Siliciumlegierungen durch die Kondensation von  $\text{SiO}_2$ -Dämpfen an. Die Verwendung von Microsilica in pulverförmiger oder wässriger Suspension erfolgt überwiegend für die Herstellung hochfester Betone (Hochleistungsbeton), aber auch zur Vermeidung einer schädigenden AKR im Beton [Mar02], [Man90]. Microsilica ist kugelförmig und besitzt einen mittleren Durchmesser von rund 100 nm und ist somit etwa 100-mal feiner als Zement oder Flugasche. Aufgrund der daraus resultierenden extrem großen Oberfläche und dem hohen Anteil an amorphem  $\text{SiO}_2$  reagiert Microsilica in alkalischer Lösung wesentlich schneller als die Flugaschen. Nach [Rob89] ist die umgesetzte Menge an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei der puzzolanischen Reaktion durch die hohe Reaktivität proportional zur Menge an zugesetztem Microsilica und somit im Gegensatz zur Flugasche nahezu unabhängig von der Feinheit.

Der Alkaligehalt und damit der pH-Wert der Porenlösung werden bei Verwendung von Microsilica wesentlich stärker gesenkt als bei der Verwendung von Flugasche. Die Absenkung erfolgt schon nach einer Hydratationsdauer von wenigen Tagen, steigt aber nach [Sch04] mit der Zeit wieder an. Untersuchungen von [Hek97] zeigten, dass eine vollständige Umsetzung von Microsilica bei Microsilicagehalten  $< 10 \text{ M.-%}$  innerhalb der ersten 28 Tage aufgrund der hohen Reaktivität stattfindet [Hüt00].

### 2.3.2 Einfluss auf die Porenlösung

Die Alkalität der Porenlösung wird maßgeblich durch den Zement bestimmt. Die aus dem Zement gelösten Alkalien bestimmen entsprechend der Gleichung (1) die Zusammensetzung und den pH-Wert der Porenlösung. Der Austausch des Zementes durch den Zusatzstoff bewirkt zunächst eine reine „Verdünnung“ der Alkalität der Porenlösung, d.h. es stehen weniger Alkalien aus dem Zement zur Verfügung mit der Folge eines Absinkens der  $\text{OH}^-$ -Konzentration.

In Abhängigkeit von der Reaktivität des Zusatzstoffes wird die Zusammensetzung der Porenlösung über den Verdünnungseffekt hinaus maßgeblich beeinflusst. Daher ist die Wirksamkeit eines Betonzusatzstoffes hinsichtlich der Vermeidung einer schädigenden AKR ein entscheidendes Kriterium.

Insbesondere die Höhe des pH-Wertes, d.h. die Alkalität der Porenlösung, spielt dabei eine entscheidende Rolle, denn erst bei einer ausreichend hohen  $\text{OH}^-$ -Konzentration wird  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung gelöst. Dieses bildet anschließend mit den Alkalien ( $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ ) aus der Porenlösung das quellfähige Alkalisilicatgel, welches zur Schädigung des Betongefüges führt. Jedoch konnte bisher kein fester unterer Grenzwert für den pH-Wert der Poren-

lösung bzw. für die OH-Konzentration definiert werden, der eine klare Aussage über eine mögliche Schädigung des Betons infolge AKR ermöglicht. Als Orientierung dient lediglich eine OH<sup>-</sup>-Konzentration von etwa 300 mmol/l, was einem pH-Wert von 13,5 entspricht, unter der Voraussetzung, dass keine Alkalizufuhr von außen stattfindet [Sta08], [She06].

Weiterhin wiesen [Hon99] an Zementpasten nach, dass mit zunehmendem Si/Ca-Verhältnis in den C-S-H-Phasen mehr Alkalien (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) in die C-S-H-Phasen eingebaut werden, wobei noch nicht geklärt ist, ob damit eine dauerhafte Einbindung stattfindet.

Verwendet man aluminiumhaltige Zusatzstoffe, so hat das gelöste Aluminium, welches in die Ketten der C-S-H-Phasen unter Bildung von C-S-(A)-H-Phasen eingebaut wird, nach [Cha121] und [Cha12] dagegen aus bisher nicht geklärter Ursache keinen Einfluss auf die Absenkung der Alkalität der Porenlösung.

Untersuchungen von [War12] belegen ebenfalls, dass das Aluminium zur dauerhaften Vermeidung einer schädigenden AKR eine entscheidende Rolle spielt. Nach seinen Aussagen können Flugaschen mit hohem Aluminiumgehalt (> 20%) die Dehnungen infolge AKR maßgeblich reduzieren, ohne dass der Mechanismus bekannt ist.

Eigene Untersuchungen an Betonen unter Verwendung alkaliempfindlicher Gesteinskörnungen und unter Zugabe verschiedener aluminiumreicher Zusatzstoffe sowie Analysen an Porenlösungen zeigten ebenfalls, dass nicht allein mit steigendem Aluminiumgehalt aus den Zusatzstoffen eine schädigende AKR im Beton vermieden werden kann, sondern das Verhältnis zwischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> in der Porenlösung die entscheidende Rolle spielt [Sch061], [Vol04].

### 2.3.3 Alumosilicatbildung

Einen weiteren inhibierenden Beitrag liefert möglicherweise das in der Porenlösung vermehrt vorhandene Aluminium der Al-reichen Zusatzstoffe, welches im Gleichgewicht mit dem Aluminium in den C-S-(A)-H-Phasen steht. Dieses als Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> freigesetzte Aluminium bindet das schädigende SiO<sub>2</sub> aus der Gesteinskörnung unter Bildung von Alumosilicaten, ähnlich dem bei Grauwacken beschriebenen Mechanismus der Selbstinhibierung. Das so mit variablen Al/Si-Verhältnissen gebundene SiO<sub>2</sub> (in alumosilicatischen Komplexen (Al(OH)<sub>3</sub>(OSi)<sup>-</sup>, Al(OH)<sub>2</sub>(OSi)<sub>2</sub><sup>-</sup>) steht damit für eine weitere schädigende AKR nicht mehr zur Verfügung [Hil04], [Hün07]. Nach [Lab91] können derartige Komplexe auch an SiO<sub>2</sub>-haltigen Oberflächen der Gesteinskörnung gebildet werden, was Untersuchungen von [Hün15] bestätigen.

Gleichzeitig besteht weiterhin die Möglichkeit des zusätzlichen Einbaus von Alkalien in die alumosilicatischen Strukturen, aufgrund des Ladungsausgleiches [Dre13].

Die Wirkung der Zusatzstoffe im Beton lässt sich aus der Literaturrecherche auf folgende Mechanismen zusammenfassen:

- Zum einen wirken die Betonzusatzstoffe über den Verdünnungseffekt, d.h. der Anteil wirksamer Alkalien wird aufgrund des Zementaustausches durch entsprechende Zusatzstoffanteile gesenkt.
- Zusätzlich erfolgt die weitergehende Einbindung der Alkalien in die Produkte der puz-zolanischen Reaktion (bspw. bei Flugaschen und Silicastaub).
- Die Zusatzstoffe wirken als Mikrozuschlag, was zu einer Verdichtung des Gefüges führt. Der Transport von Ionen und Feuchte zum Reaktionsort der AKR wird verlang-samt und der Beton dadurch beständiger gegen den äußeren Angriff (z.B. Säuren und Sulfate).
- Neben der Bildung von C-S-H-Phasen führt das aus den aluminiumhaltigen Zusatz-stoffen gelöste Aluminium zusätzlich zur Bildung von veränderten Hydratationspro-dukten (C-A-H- bzw. C-S-(A)-H-Phasen) im Beton.

### 3 Ziel der Arbeit und Vorgehensweise

Die vorangegangenen Ausführungen belegen, dass es der Kenntnis der Reaktions- und Wirkungsmechanismen der Betonzusatzstoffe und deren Wechselwirkungen in der Zementsteinmatrix sowie auf die Gesteinskörnungen bedarf, um eine schädigende AKR im Beton durch die gezielte Zugabe von Betonzusatzstoffen dauerhaft zu verhindern.

In der folgenden Arbeit soll daher die Wirkungsweise unterschiedlicher Betonzusatzstoffe und dabei insbesondere die Wirkungsweise aluminiumhaltiger Zusatzstoffe genauer untersucht werden, um die im Beton ablaufenden Prozesse zur Vermeidung der AKR besser zu verstehen. Dabei werden die getrennten Systeme hinsichtlich ihrer (Wechsel-)Wirkung einzeln betrachtet. D.h. einerseits werden der Einfluss der alkalischen Lösung auf den Zusatzstoff und andererseits die stofflichen Veränderungen in der Zementsteinmatrix und die Porenlösung, die durch den Zusatzstoff wesentlich beeinflusst wird, genauer untersucht. Der Fokus bei den Untersuchungen liegt dabei auf dem Vergleich der Wirkung von Zusatzstoffen mit unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung.

Als Ausgangspunkt dienen Betonversuche in Anlehnung an die Alkali-Richtlinie (Anhang B) des DAfStb [Deu13] mit einer stark alkaliempfindlichen Gesteinskörnung, bei denen durch die Zugabe von verschiedenen Betonzusatzstoffen und -anteilen die Dehnungen unterschiedlich stark reduziert werden konnten. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen bilden gleichzeitig die Grundlage für die weitere Auswertung und Diskussion hinsichtlich der Wirkung der Zusatzstoffe, da sie beide Systeme - alkalische Lösung sowie Zementsteinmatrix und Porenlösung - in Kombination mit der Gesteinskörnung vereint und verlässliche Ergebnisse liefert.

Löseversuche sowohl bei 40°C als auch bei 80°C ermöglichen es, den Einfluss alkalischer Lösungen auf den Zusatzstoff zu ermitteln. Um zusätzliche Informationen zum Löseprozess der Zusatzstoffe zu erhalten, wird neben dem Temperatureinfluss auch das Feststoff-Laugenverhältnis verändert. Des Weiteren soll mit Hilfe von <sup>27</sup>Al-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an ausgewählten Zusatzstoffen vor und nach der Behandlung in alkalischer Lösung gezeigt werden, wie sich die Zusatzstoffe durch die Löseprozesse in alkalischer Lauge verändern.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit ergibt sich aus der Tatsache, dass gelöste Aluminiumverbindungen aus den Zusatzstoffen, aber auch aus der Gesteinskörnung den Hydratationsablauf von Zementpasten und Betonen wesentlich beeinflussen und sowohl zur Verringerung der Alkalität der Porenlösung als auch zur Ettringitbildung beitragen [Dre13], [Sch06], [Duc94], [Ram00], [Sch04]. Daher gilt es, die stofflichen Veränderungen, bedingt durch die Zugabe von verschiedenen Zusatzstofftypen sowohl in der Porenlösung, die als Transportmedium und Reaktionspartner fungiert, als auch in der Zementsteinmatrix nachzuweisen. Dazu wer-

den die Teilreaktionen, wie die Beeinflussung des pH-Wertes der Porenlösung, der Verbrauch an Calciumhydroxid durch puzzolanische Reaktion, die Untersuchung zur Ettringitbildung durch Aluminat eintrag sowie der Einbau gelösten Aluminiums in C-S-H-Phasen untersucht.

Abschließend werden die Erkenntnisse aus den vorhergehenden Untersuchungen verwendet, um eine Zusatzstoffmischung zur Vermeidung einer schädigenden AKR im Beton zu entwickeln. Mit den zuvor angewendeten Untersuchungsmethoden wird die Wirkung dieser Zusatzstoffmischung aufgezeigt.

Aus der dargestellten Vorgehensweise ergibt sich folgende Gliederung der durchgeführten Versuche.



#### Anwendung der Erkenntnisse:



Abbildung 3-1: Aufbau der Arbeit



## 4 Versuchsdurchführung

### 4.1 Ausgangsmaterialien und Charakterisierung

#### 4.1.1 Zusatzstoffe

Die Auswahl der Zusatzstoffe erfolgte aus der chemischen Zusammensetzung (Tabelle 4-1), bestimmt mit der Röntgenfluoreszenzanalyse, auf der Grundlage ihrer Anteile an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Es wird das Spektrum von aluminiumhaltigen über aluminium-/siliciumhaltigen bis hin zu rein siliciumhaltigen Zusatzstoffen abgedeckt, um die Wirkung des Aluminiums zur Vermeidung einer schädigenden AKR erklären zu können. Dabei werden sowohl bereits in der Baustoffindustrie eingesetzte Betonzusatzstoffe, wie Microsilica, Metakaolin und Flugaschen, als auch Abprodukte mit hohen Anteilen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit in die Untersuchungen einbezogen.

Tabelle 4-1: Chemische Zusammensetzung der Zusatzstoffe in M.-% sowie molares Si/Al-Verhältnis

Bezeichnung	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Serox	MK	FS 1	OFS 1	OFS 2	SFA OP	MS
$\text{SiO}_2$	4,73	9,82	51,10	55,07	48,92	49,17	58,37	94,61
$\text{Al}_2\text{O}_3$	92,83	75,66	45,50	35,14	39,69	39,95	27,99	0,86
$\text{TiO}_2$	-	0,70	1,86	0,54	1,25	1,25	1,19	-
$\text{P}_2\text{O}_5$	-	0,05	n.b.	0,08	0,18	0,08	0,31	0,08
$\text{K}_2\text{O}$	-	0,67	0,17	0,27	2,46	0,30	1,80	2,37
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,03	0,92	0,96	6,35	5,29	6,59	5,47	0,68
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	-	0,18	n.b.	0,50	0,49	0,83	0,09	0,11
$\text{CaO}$	1,83	1,52	0,05	0,35	0,15	0,29	2,70	0,17
$\text{MgO}$	0,51	10,44	0,07	1,64	1,43	1,50	1,95	1,04
$\text{SO}_3$	0,06	0,05	n.b.	0,05	0,15	0,04	0,13	0,08
$\text{Na}_2\text{O}$	n.b.	n.b.	0,07	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
$\Sigma$	99,99	100,01	99,78	99,99	100,01	100,00	100,00	100,00
Si/Al molar	0,05	0,12	1,0	1,38	1,09	1,09	1,84	97,2

Als Al-haltige Zusatzstoffe, die den oberen Bereich der Zusatzstoffe hinsichtlich des Aluminiumgehaltes abgrenzen, werden ein amorphes Aluminiumhydroxid (im Weiteren bezeichnet als  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) sowie das aluminiumhaltige Abprodukt Serox verwendet.

$\text{Al}(\text{OH})_3$  wird industriell hergestellt und besteht zu 92,8 M.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Der Zusatzstoff Serox fällt bei der Aufbereitung von Aluminiumsalzschlacken an und weist einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 75,7 M.-% auf. Daneben liegen Anteile an  $\text{SiO}_2$  (9,8 M.-%) und  $\text{MgO}$  (10,4 M.-%) vor.

Die Gruppe der Zusatzstoffe, die sowohl aus hohen Anteilen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch an  $\text{SiO}_2$  bestehen, im Weiteren als Al-/Si-haltige Zusatzstoffe bezeichnet, setzt sich aus Metakaolin und einer Steinkohlenflugasche sowie aus den drei Korundofenfilterstäuben FS 1, OFS 1 und OFS 2 zusammen.

Für die Versuche wurde ein handelsübliches *Metakaolin (MK)* mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 45,5 M.-% und einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 51,1 M.-% verwendet. Die *Steinkohlenflugasche* mit der Bezeichnung *SFA OP* stammt aus einem polnischen Kraftwerk mit Trockenfeuerung. Sie setzt sich aus den drei Hauptbestandteilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (28 M.-%),  $\text{SiO}_2$  (58,4 M.-%) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5,5 M.-%) zusammen.

Die Korundofenfilterstäube *FS 1*, *OFS 1* und *OFS 2* fallen als Abfallprodukte bei der Herstellung von Schmelzkorund an und wurden von der Treibacher Schleifmittel Zschornowitz GmbH bezogen. Die Eigenschaften der Korundofenfilterstäube sind stark durch ihre Entstehung bedingt. In einem Lichtbogenofen wird der Ausgangsstoff Bauxit in eine Schmelze durch das indirekte Brennen von zwei Graphit-Elektroden überführt. In dieser Schmelze herrschen reduzierende Bedingungen, sodass aus den Oxiden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Monoxide auf Kosten der Graphit-Elektroden entstehen. Diese gasförmigen Monoxide  $\text{AlO}$  und  $\text{SiO}$  steigen mit dem Wärmestrom auf und gelangen in oxidierende Regionen, wo ein Kondensieren zu Schmelzkügelchen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  erfolgt. Eine weitere schnelle Abkühlung sorgt für eine glasige Erstarrung der Schmelzpartikel. Durch die Verwendung von Elektrofiltern zur Reinigung der Abgase wird schließlich der Filterstaub gewonnen [Wei00].

Bedingt durch den Schmelzprozess bestehen die Filterstäube aus unterschiedlichen Anteilen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . FS 1 enthält 55,1 M.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 35,1 M.-%  $\text{SiO}_2$ . Neben anderen Bestandteilen konnte noch ein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 6,4 M.-% nachgewiesen werden. Die beiden anderen Korundofenfilterstäube OFS 1 und OFS 2 bestehen gleichermaßen aus 40 M.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 49 M.-%  $\text{SiO}_2$ . Daneben liegen noch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteile von 5,29 M.-% (OFS 1) bzw. 6,59 M.-% (OFS 2) vor. Lediglich im  $\text{K}_2\text{O}$ -Anteil, der beim OFS 1 mit 2,46 M.-% wesentlich höher liegt, als beim OFS 2 (0,3 M.-%) unterscheiden sich diese beiden Zusatzstoffe in ihrer chemischen Zusammensetzung.

Der in der Betonindustrie zumeist eingesetzte Zusatzstoff *Microsilica* entsteht als Nebenprodukt bei der Ferrosiliciumherstellung und wird mit Hilfe von Elektrofiltern gewonnen. Er besteht zu ca. 90 bis 98 % aus amorphem  $\text{SiO}_2$  und grenzt als rein siliciumhaltiger Zusatzstoff das Spektrum hinsichtlich des Aluminiumgehaltes der verwendeten Zusatzstoffe im unteren Bereich (gegen Null) ab.

Neben der chemischen Zusammensetzung wurde auch die mineralogische Zusammensetzung und quantitative Auswertung mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD) mit der

Rietveld-Methode bestimmt (Tabelle 4-2). Dabei spielen der Anteil an amorphen und kristallinen Bestandteilen eine entscheidende Rolle für die Reaktivität und Löslichkeit der Zusatzstoffe im alkalischen Medium. Maßgebend für die Löslichkeit eines Zusatzstoffes ist der amorphe Anteil, da die kristallinen Bestandteile unter den Bedingungen, wie sie im Beton herrschen, schwer bis unlöslich sind.

Tabelle 4-2: Mineralogische Zusammensetzung der Zusatzstoffe in M.-%

Bezeichnung	Al(OH) <sub>3</sub>	Serox	MK	FS 1	OFS 1	OFS 2	SFA OP	MS
Amorph	73,7	39,9	66,6	84,5	71,6	65,9	45,2	
Amorphes SiO <sub>2</sub>								99,5
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	2,6	3,4	2,2	-	-
Anhydrit	3,0	-	-	-	-	-	1,7	-
Bayerit	-	3,6	-	-	-	-	-	-
Boehmit	17,2	10,0	1,6	-	-	-	-	-
Calcit	4,4	-	-	-	-	-	-	-
Diaspor	-	-	-	-	-	3,2	-	-
Hematit	-	-	-	-	-	-	2,8	-
Kaolinit	-	-	25,1	-	-	-	-	-
Korund	-	17,9	1,5	9,4	22,5	28,7	-	-
Mullit	-	-	-	-	-	-	27,9	-
Nordstrandit	-	8,7	-	-	-	-	-	-
Periklas	-	-	-	-	-	-	3,0	-
Spinell	-	19,9	-	-	-	-	-	-
Wüstit	0,6	-	-	1,2	-	0,6	0,7	0,5
Quarz	-	-	5,1	1,6	2,4	-	17,0	-

Als weitere Kenngrößen der Zusatzstoffe wurden neben den chemischen auch physikalische Eigenschaften, wie Dichte und spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) [Deu14] bestimmt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in der Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Tabelle 4-3: Dichte und spezifische Oberfläche der Zusatzstoffe mit der BET-Methode

Zusatzstoff	Al(OH) <sub>3</sub>	Serox	MK	FS 1	OFS 1	OFS 2	SFA OP	MS
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,12	2,88	2,60	2,71	2,89	2,95	2,19	2,35
Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	68,95	40,25	22,96	17,05	12,32	15,80	1,42	20,61

#### 4.1.2 Zement

Für die Untersuchungen wurde ein Prüfzement (Portlandzement CEM I 32,5 R) nach Alkali-Richtlinie des DAfStb Anhang B [Deu13] mit einem wirksamen Alkaligehalt von 1,0 M.-% verwendet. Eine Dotierung auf ein Na<sub>2</sub>O-Äquivalent von 1,30 M.-% erfolgte durch die Zugabe von 0,85 M.-% Kaliumsulfat. Dieser Zement wird im Weiteren mit Z1 bezeichnet. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Zementes sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 4-4: Chemische Zusammensetzung des Prüfzementes Z1 (CEM I 32,5 R) in M.-% [Lieferangaben 2009 VDZ e.V.]

Glühverlust	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
1,36	20,85	4,82	0,33	0,33	1,19	0,22	3,03	0,12	61,25	3,26	3,11

Tabelle 4-5: Physikalische Eigenschaften des Prüfzementes Z1 (CEM I 32,5 R) in M.-% [Lieferangaben 2009 VDZ e.V.]

Dichte	spezifische Oberfläche
3,17 g/cm <sup>3</sup>	3460 cm <sup>2</sup> /g

#### 4.1.3 Gesteinskörnung

Nach Alkali-Richtlinie des DAfStb wird für den Betonversuch (Anhang B) ein nahezu inerter Sand 0/2 mm als feine Gesteinskörnung vorgeschrieben.

Als grobe Gesteinskörnung wird eine alkalireaktive Gesteinskörnung (EIII-S) mit der Bezeichnung GK4 in den Korngruppen 2/8 mm und 8/16 mm verwendet.

Im zweiten Teil des Versuchsprogramms, welches den Nachweis der Wirksamkeit der Zusatzstoffmischung im Beton beinhaltet, kam eine grobe ungebrochene Gesteinskörnung

(Kies) mit der Bezeichnung G1 aus dem Raum der Saale in den Korngruppen 2/8 mm und 8/16 mm zum Einsatz, da die Gesteinskörnung GK4 nicht mehr verfügbar war.

Eine Zusammenstellung der ermittelten Kennwerte der Gesteinskörnungen ist in den Tabellen 4-6 und 4-7 zusammengefasst.

*Tabelle 4-6: Dichte der eingesetzten Gesteinskörnungen nach dem Pyknometerverfahren [Deu013]*

Bezeichnung	Sand	grobe gebrochene Gesteinskörnung GK4	grobe ungebrochene Gesteinskörnung G1	
			2/8	8/16
Fraktion [mm]	0/2	2/16	2/8	8/16
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,60	2,70	2,63	2,62

*Tabelle 4-7: Mineralogische Zusammensetzung der Gesteinskörnung [M.-%]*

Bezeichnungen	GK4	G1	
		2/8	8/16
Fraktion [mm]	2/16	2/8	8/16
Glimmer	0,1 <sup>1</sup> 6,6 <sup>2</sup>	4,1 <sup>1</sup>	2,3 <sup>1</sup>
Chlorit	5,5	3,3	5,9
Calcit	0,1	-	-
Alkalifeldspat	6,4 <sup>3</sup> 4,4 <sup>4</sup>	9,7 <sup>3</sup>	11,2 <sup>3</sup>
Plagioklas	23,0 <sup>5</sup>	7,2 <sup>5</sup>	7,8 <sup>5</sup>
Augit	1,1	-	-
Quarz	52,4	75,7	72,8
Pyrit	0,1	-	-
Siderit	0,1	-	-
Titanit	0,1	-	-
Ilmenit	0,1	-	-

Glimmer: Biotit<sup>1</sup>, Muskovit<sup>2</sup>  
 Alkalifeldspat: Mikroklin<sup>3</sup>, Oligoklas<sup>4</sup>  
 Plagioklas: Albit<sup>4</sup>

## 4.2 Bindemittelzusammensetzungen und Nomenklatur

### Betonversuche

Für die Betonuntersuchungen wurden Rezepturen (Tabelle 4-8) in Anlehnung an die Rezeptur nach Anhang B der Alkali-Richtlinie des DAfStb [Deu13] mit den Gesteinskörnungen und unter Zugabe der verschiedenen Zusatzstoffe hergestellt. Die zugegebenen Zusatzstoffmengen von 60 und 80 kg/m<sup>3</sup> sind aus Untersuchungen nach [Vol04] übernommen. Darin konnte anhand von Mörtelprimentests nach NBRI/RILEM mit der alkaliempfindlichen Gesteinskörnung Oß4 und der Zugabe verschiedener Zusatzstoffe in Anteilen von 20, 40, 60 und 80 kg/m<sup>3</sup> gezeigt werden, dass ein Anteil von 60 bzw. 80 kg/m<sup>3</sup> je nach Zusatzstoffart ausreicht, um die Dehnungen unter den Grenzwert von 1,0 mm/m zu senken. Weiterhin wurden die Zusatzstoffe, verglichen mit Praxisbedingungen, in diesen extrem hohen Dosierungen eingesetzt, um die Einflüsse auf die Reaktionsmechanismen im Zementstein klar identifizieren zu können.

Der alkalireaktive Gesteinskörnungsanteil, der sich aus den Fraktionen 2/8 und 8/16 zusammensetzt, wurde bei allen Rezepturen konstant gehalten, um eine Vergleichbarkeit zwischen der Wirksamkeit der verschiedenen Zusatzstoffe zu erreichen. Die Zusatzstoffanteile wurden dem Zement mit dem Faktor 0,4 und dem Sandanteil mit 0,6 angerechnet. Dabei wurde der Zement bei allen Zusatzstoffen entsprechend des Anteils konstant ausgetauscht. Lediglich der Sandanteil variiert aufgrund der unterschiedlichen Dichten der Zusatzstoffe. Damit sollten relativ konstante Bedingungen für eine bessere Vergleichbarkeit der Wirkung der Zusatzstoffe erreicht werden.

*Tabelle 4-8: Betonrezepturen mit GK4 und Zusatzstoffen*

Probenbezeichnung	Zement	Gesteinskörnung 2/8	Gesteinskörnung 8/16	Sand 0/2	Zusatzstoff		Wasser	w/b-Wert
					kg/m <sup>3</sup>	M.-%		
GK4	400	733	550	530	-	-	180	0,45
GK4 + FS 1	376	733	550	482	60	14	180	0,45
GK4 + MS	376	733	550	480	60	14	180	0,45
GK4 + MK	376	733	550	481	60	14	180	0,45
GK4 + Serox	376	733	550	483	60	14	180	0,45
GK4 + OFS 1	376	733	550	483	60	14	180	0,45
GK4 + OFS 1	368	733	550	468	80	18	180	0,45
GK4 + OFS 2	368	733	550	468	80	18	180	0,45
GK4 + SFA OP	368	733	550	461	80	18	180	0,45

Die Angaben der Bindemittelzusammensetzungen erfolgt der Übersicht halber ohne die Angabe in M.-%. So steht bspw. die Bezeichnung GK4 (02) + FS 1 (60) für die Betonrezeptur mit der verwendeten Gesteinskörnung GK4 aus dem Gewinnungsjahr 2002 unter Zugabe von  $60 \text{ kg/m}^3$  Zusatzstoff FS 1.

#### Zement-Zusatzstoff-Pasten

Die Porenlösungsuntersuchungen an Bindemittelleimen ( $w/z = 0,5$ ) und die Untersuchungen an den erhärteten Zementsteinen wurden entsprechend der Rezepturen nach Tabelle 4-9 und Tabelle 4-10 mit den folgenden Zusammensetzungen gewonnen.

Dazu wurde als Referenzprobe (Z1) eine Zementpaste, bestehend aus 100 g Zement und 50 g Wasser, ohne die Zugabe von Zusatzstoffen hergestellt. Bei den Zement-Zusatzstoff-Pasten werden 11,6 g Zusatzstoff zugegeben und der Zement um den 0,4fachen Anteil des Zusatzstoffes reduziert. Daraus ergibt sich ein rechnerischer Verdünnungsfaktor von 0,89. Das Mischungsverhältnis resultiert aus Vorversuchen an Mörtelprismen mit alkalireaktiver Gesteinskörnung und unter Zugabe von Zusatzstoffen in Anlehnung an das Schnellprüfverfahren nach Alkali-Richtlinie Anhang B des DAfStb [Deu13]. Aus diesen Versuchen wurde das Verhältnis Zement zu Zusatzstoff sowie der  $w/z$ -Wert von 0,5 übernommen und auf eine Zementmenge von 100 g übertragen. Der Zusatzstoffanteil resultiert aus der Zugabemenge von  $60 \text{ kg/m}^3$ , wie sie bei den Mörtelprismen tests eingesetzt wurden.

*Tabelle 4-9: Rezeptur der Bindemittelleime für Porenlösungs- und Zementsteinuntersuchungen*

Zement	Zusatzstoff		Wasser	$\text{K}_2\text{SO}_4$
g	g	M.-%	g	g
100	0	0	50	0,85
95,4	11,6	10,9	50	0,81

*Tabelle 4-10: Rezeptur der Bindemittelleime für Porenlösungs- und Zementsteinuntersuchungen bei Verwendung von zwei Zusatzstoffen (Zusatzstoffmischung)*

Zement	Zusatzstoff 1		Zusatzstoff 2		Wasser	$\text{K}_2\text{SO}_4$
g	g	M.-%	g	M.-%	g	g
95,4	5,8	5,42	5,8	5,42	50	0,81
95,4	7,73	7,23	3,87	3,62	50	0,81
95,4	9,67	9,04	1,93	1,81	50	0,81

Bei den Zusatzstoffmischungen werden zwei verschiedene Zusatzstoffe in unterschiedlichen Anteilen (1:1; 2:1 und 5:1) mit dem Zement und Wasser vermengt. Die Gesamtzusatzstoffmenge bleibt dabei mit einem Anteil von  $60 \text{ kg/m}^3$  analog zu den Zement-Zusatzstoff-Pasten konstant. Aus diesen Mischungen resultieren letztendlich die Bezeichnungen 30/30, 40/20 und 50/10 der entsprechenden Pasten.

Bei der Auswertung der Porenlösungs- und Zementsteinuntersuchungen ergibt sich die Bezeichnung aus dem verwendeten Zement Z1 und dem jeweiligen Zusatzstoff bzw. der Zusatzstoffmischung in den entsprechenden Anteilen 30/30, 40/20 und 50/10, die in Summe die Gesamtzusatzstoffmenge von  $60 \text{ kg/m}^3$  entsprechend des Betonversuches ergeben.

### **4.3 Untersuchungsverfahren und Methoden**

#### **4.3.1 Betonversuch, 40°C - Nebelkammerlagerung**

In Deutschland gilt der Betonversuch bei 40°C und einer rel. Feuchte von über 99% (Nebelkammerlagerung) als derzeit anerkanntes Prüfverfahren zur Bestimmung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen. Zur Beurteilung der Wirksamkeit von Betonzusatzstoffen zur Vermeidung einer schädigenden AKR ist dieses Verfahren unter Anpassung der Betonzusammensetzung bedingt durch die Zugabe von Zusatzstoffen ebenfalls gut geeignet [Vol04].

Für die Beurteilung der Gesteinskörnungen bzw. die Wirksamkeit der Zusatzstoffe werden in Anlehnung an den Anhang B der Alkali-Richtlinie des DAfStb [Deu13] drei Balken (100x100x500 mm) sowie ein Würfel (300 mm) entsprechend den Rezepturen nach (Tabelle 4-8) hergestellt. Die Probekörper werden einen Tag nach der Herstellung ausgeschalt, gekennzeichnet und die Balken an zwei gegenüberliegenden Längsseiten mit Messplättchen für die Dehnungsmessungen versehen. Anschließend erfolgen die Nullmessung bei 20°C und die Umlagerung der Probekörper in die Nebelkammer (40°C, rel. Feuchte von über 99%). Die Messung der Längenänderungen der Balken wird in regelmäßigen Abständen ohne Abkühlung der Probekörper durchgeführt, sodass der Einfluss durch Temperatur und Feuchte bei möglichen Dehnungen mit 0,2 - 0,4 mm/m bezogen auf die Nullmessung eingeht.

Als Grenzwerte für die Einstufung der Gesteinskörnungen in die Alkaliempfindlichkeitsklasse EI-S gelten für die Dehnung der Balken  $\leq 0,60 \text{ mm/m}$  nach 9 Monaten sowie eine Rissbreite am Würfel von  $< 0,20 \text{ mm}$  [Deu13].

In dieser Arbeit werden diese Grenzen ebenfalls bei der Verwendung von Zusatzstoffen mit alkaliempfindlicher Gesteinskörnung herangezogen.

Da die Wirkung der Zusatzstoffe in Abhängigkeit sowohl von der Zusatzstoffart als auch vom zugegebenen Anteil im Beton über einen längeren Zeitraum variiert, wird die Lagerungszeit



abweichend von der Alkali-Richtlinie bis zum „Versagen“ des Zusatzstoffes verlängert, d.h. bis die Dehnungen der Balken den Grenzwert erreichen bzw. überschreiten.

### 4.3.2 Zusatzstoffe in alkalischer Lösung

#### Löseversuche bei 40°C

Für die Löseversuche bei 40°C werden jeweils 1000 g 1 M KOH-Lösung in eine 1000 ml Kunststoffflasche gefüllt und jeweils 10 g Zusatzstoff dazugegeben. Die luftdicht verschlossenen Kunststoffflaschen werden anschließend bei 40°C gelagert. Das Verhältnis von 10 g Zusatzstoff auf 1000 g KOH-Lösung resultiert aus ersten Löslichkeitsuntersuchungen bei 80°C mit einem Feststoff-Laugenverhältnis von 1:100.

Entsprechend der festgelegten Messtermine werden jeweils 3 ml der flüssigen Phase entnommen, durch einen 0,2 µm-Membranfilter filtriert und anschließend die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen der Probe durch Dreifachmessung mittels ICP-OES bestimmt.

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass pro Zusatzstoff nur ein Probenansatz notwendig ist. Weiterhin kann zu jedem gewünschten Zeitpunkt durch die Entnahme weniger Milliliter der Lösung die Probe analysiert werden. Der Versuch muss dadurch nicht abgebrochen werden und es lässt sich die Lagerungszeit beliebig anpassen. Dennoch ist es empfehlenswert, mehrere Ansätze pro Zusatzstoff vorzunehmen, um eine Wiederholbarkeit der Ergebnisse zu erhalten.

#### Löseversuche bei 80°C

In Anlehnung an den BTU-SP-Test [Bac07] zeigten erste Untersuchungen an Zusatzstoffen mit dieser Methode, dass verschiedene Zusatzstoffe in alkalischer Lösung unterschiedlich stark reagieren, was aus den gelösten Mengen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> resultiert.

Für den Löseversuch bei 80°C werden abweichend vom 40°C-Löseversuch für jeden Untersuchungszeitpunkt jeweils 1 g Zusatzstoff in 100 g 0,1 M KOH in einer geschlossenen PP-Flasche bei 80°C gelagert. Bis zu einer Lagerungszeit von 14 Tagen werden die entsprechenden Flaschen alle zwei Tage entnommen, der Feststoff von der Lösung durch Filtration getrennt und anschließend die Gehalte an gelöstem SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Lösung durch Dreifachmessung mittels ICP-OES bestimmt. Mit der Gleichung (5) nach [Hil04] berechnet sich der verbleibende Anteil an SiO<sub>2</sub>, der nicht durch das Aluminium alumosilikatisch gebunden wurde. Dieser wird als SiO<sub>2</sub>-Überschuss (SiO<sub>2ub</sub>) bezeichnet.

$$\text{SiO}_{2\text{ub}} = \text{SiO}_{2\text{ges}} - 1,4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \quad [\text{mg/l}] \quad (5)$$

$\text{SiO}_{2\text{üb}}$  ... in der Lösungsphase vorliegender  $\text{SiO}_2$ -Anteil, der nicht über eine alumosilikatische Komplexbildung verbraucht wird [mg/l]

$\text{SiO}_{2\text{ges}}$  ... in der Lösungsphase vorliegender Gesamt- $\text{SiO}_2$ -Anteil [mg/l]

$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ges}}$  ... in der Lösungsphase vorliegender Gesamt- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil [mg/l]

### Veränderung des Feststoff-Laugenverhältnisses

Um zusätzliche Informationen zum Ablauf der Löseprozesse zu erhalten, soll weiterhin untersucht werden, wie sich eine Absenkung des Feststoff-Laugenverhältnisses von 1:100 auf 1:1000 bei gleichbleibender Temperatur auf die Löslichkeit der Zusatzstoffe auswirkt. Das Feststoff-Laugenverhältnis von 1:1000 ist aus den Versuchen von [Kro15] entnommen.

Bei dieser Methode werden jeweils 0,9 g Zusatzstoff in 900 g 1 M KOH-Lösung in luftdicht verschlossenen Kunststoffflaschen bei 80°C gelagert. Nach 4, 14, 28, 56 und 91 Tagen wurden ca. 3 ml der flüssigen Phase entnommen, durch einen 0,2 µm Membranfilter filtriert und wieder der Gehalt an gelöstem  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Dreifachmessung mittels ICP-OES bestimmt.

### **$^{29}\text{Si}$ - und $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie**

Mit Hilfe von  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Zusatzstoffe vor und nach der Behandlung in KOH-Lösung soll gezeigt werden, wie sich die Zusatzstoffe durch die Löseprozesse in alkalischer Lauge verändern. Durch die Aufnahme von Single Puls  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren und  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren erhält man Aussagen über die Struktur der Feststoffe. Bei der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie erfolgt dies über den Kondensationsgrad der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, bei der  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR über den jeweiligen Anteil an vierfach- und sechsfach koordiniertem Aluminium. Dabei wird auch der amorphe Anteil mit erfasst. Mit dieser Methode kann der Einbau des Aluminiums in die silicatische Struktur qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Weiterhin lässt sich in den  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren tetraedrisches Aluminium (alumosilikatisch gebundenes) von oktaedrisch koordiniertem Aluminium unterscheiden.

Die Auswertung erfolgt an ausgewählten Zusatzstoffen mit dem Ziel, mögliche Strukturveränderungen nachzuweisen.

### 4.3.3 Herstellung und Analyse von erhärteten Zement-Zusatzstoff-Pasten

Die Analyse der Porenlösung sowie des erhärteten Zementsteins dienen dazu, die stofflichen Veränderungen bedingt durch die Zugabe der verschiedenen Zusatzstofftypen sowohl in der Porenlösung als auch in der Zementsteinmatrix zu untersuchen.

Dazu werden Zementpasten aus einem Prüfzement Z1 und den jeweiligen Zusatzstoffen entsprechend der Rezepturen nach Tabelle 4-9 und Tabelle 4-10 für den jeweiligen Untersuchungszeitpunkt hergestellt und bei 40°C in einer luftdicht verschlossenen PE-Flasche über einen Zeitraum von 90 Tagen gelagert. Nach festgelegten Hydratationszeiten von 7, 14, 28, 56 und 90 Tagen werden die entsprechenden Proben entnommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und zerkleinert. Ein Teil dieser Probe wurde für thermoanalytische und Untersuchungen mit der Molybdatmethode verwendet. Der andere Teil der Probe diente als Ausgangsprobe für die Gewinnung der Porenlösung.

#### 4.3.3.1 Gewinnung und Analyse der Porenlösung

Die Gewinnung der Porenlösung erfolgt in einem Spezialgesenk durch Auspressen unter einem maximalen Druck von 320 MPa. Anschließend wird diese durch einen 0,2 µm Membranfilter filtriert.

Die Porenlösung enthält negativ geladene Ionen in Form von Hydroxid- und Sulfationen sowie geringe Chloridanteile (ca. 1 mmol/l). Die entsprechenden Konzentrationen werden durch acidimetrische Titration (Hydroxidionen) bzw. ionenchromatographisch (Sulfationen) bestimmt.

Als positiv geladene Ionen enthält die Porenlösung  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , und wenig  $\text{Ca}^{2+}$ . Weiterhin liegen in sehr kleinen Konzentrationen Silicium und Aluminium als Silicat- und Aluminationen, d.h. insgesamt als Anionen, vor. Mit Hilfe der ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie) erfolgt die Bestimmung dieser Ionenkonzentrationen durch Dreifachmessung.

Die Aufstellung der positiv und negativ geladenen Ionenkonzentrationen in Form von Ionenbilanzen, die im Idealfall 100%ig übereinstimmen, in der Praxis bis zu  $\pm 5\%$  Abweichung aufweisen können, dient zur Kontrolle der Analyseergebnisse.

#### 4.3.3.2 Untersuchungen am Zementstein

##### 4.3.3.2.1 Thermoanalytische Verfahren mittels DTA

Thermoanalytische Verfahren eignen sich zur Charakterisierung der festen Phase in hydratisierten Zementpasten hinsichtlich des Gehaltes an Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, adsorbiertem Wasser und speziellen Hydratphasen wie z.B. Ettringit.

Mit der Simultan-Thermo-Analyse (STA) TGA/DSC 1 von der Firma METTLER/TOLEDO werden die Masseveränderungen und die Wärmeeffekte während eines definierten Aufheizprogrammes gleichzeitig gemessen. Dadurch ist es möglich, die Wirkung eines Zusatzstoffes in der Zementsteinmatrix durch die Bestimmung des Calciumhydroxidverbrauchs nachzuweisen. Diese und die Untersuchungen zur Ettringitbildung durch Aluminat eintrag werden an den 90 Tage alten Zementsteinproben vorgenommen. Untersuchungen [Hün12] haben gezeigt, dass nach dieser Zeit im Zementstein nahezu konstante Verhältnisse vorliegen.

#### Bestimmung des Calciumhydroxidgehaltes

Die zu untersuchende Probe wird in einem Achatmörser pulverisiert und ca. 2 Stunden bei 40°C gelagert, um anhaftendes Wasser zu entfernen. Anschließend werden für die Messung ca. 18 mg Zementsteinpulver in einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel eingewogen und mit einer Aufheizrate von 10 K/min von 25°C auf eine maximale Temperatur von 1000°C im Stickstoffstrom mit 30 ml/min aufgeheizt. Es erfolgte jeweils eine Messung je zu untersuchender Probe.

Durch die Auswertung des Gewichtsverlustes im Bereich zwischen 400 und 500°C, in dem die Entwässerung des Ca(OH)<sub>2</sub> erfolgt, lässt sich der Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt der Probe bestimmen. Der prozentuale Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt berechnet sich aus dem prozentualen Masseverlust  $m_{H_2O}$  nach folgender Gleichung:

$$\Delta m_{CH} [\%] = \frac{M_{CH}}{M_H} * \Delta m_{H_2O} \quad (6)$$

Dabei entspricht  $M_{CH}$  dem Molekulargewicht des Ca(OH)<sub>2</sub>,  $M_H$  dem Molekulargewicht und  $\Delta m_{H_2O}$  dem prozentualen Masseverlust von H<sub>2</sub>O.

Der prozentuale Anteil an Ca(OH)<sub>2</sub>, der bereits während der Hydratation im Zementstein carbonatisiert ist, kann durch die Auswertung des Gewichtsverlustes im Bereich zwischen 600 und 700°C bestimmt und mit nachfolgender Gleichung berechnet werden.

$$\Delta m_{CH} [\%] = \frac{M_{CH}}{M_{Cc}} * \Delta m_{Cc} \quad (7)$$

$M_{Cc}$  entspricht dabei dem Molekulargewicht und  $\Delta m_{Cc}$  dem prozentualen Masseverlust von CaCO<sub>3</sub> bei der CO<sub>2</sub>-Abgabe.

Der Gesamt Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt ergibt sich aus der Summe beider Teil-Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalte. Die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen sind im Anhang in den Tabellen A-13 und A-17 zusammengefasst.

### Bestimmung des Ettringitgehaltes

Zur Bestimmung des Ettringitgehaltes in der 90 d hydratisierten Zementsteinprobe wird das Verfahren nach [Sta88] angewendet.

Da sich die Wasserabgabe aus den Hydratationsprodukten (Ettringit und C-S-H-Phasen) im Temperaturbereich bis 200°C stark überlagert, wurden zur quantitativen Bestimmung des Ettringitgehaltes separate DSC-Messungen (Einfachbestimmung) mit einer Aufheizrate von 4 K/min bis 250°C durchgeführt. Betrachtet wird dabei der Wärmefluss, der um die Wasserabgabe aus der et-tringitfreien Zementpaste (Zementpaste Z1 gelagert bei 80°C) korrigiert wird. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung sind im Anhang in den Tabellen A-13 und A-17 zusammengefasst.

#### **4.3.3.2 Molybdatmethode**

Durch den Zusatzstoff wird nicht nur die Menge der C-S-H-Phasen beeinflusst, sondern auch deren Aufbau und Länge der Ketten durch die Einbindung von Aluminium in C-S-(A)-H-Phasen. Dies lässt sich über  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie oder alternativ auch über die Molybdatmethode [Sta] nachweisen.

Die Molybdatmethode beruht auf der Umsetzung von Kieselsäure mit Molybdänsäure zu Silicomolybdänsäure, deren Bildung durch die Gelbfärbung dieses Komplexes photometrisch verfolgt werden kann. Dazu wird eine Probemenge von ca. 5-8 mg in 50 ml 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 5°C gelöst. Nach der anschließenden schnellen Erwärmung der Probe auf 25°C, wird diese mit 2 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt. Die Bildung des gelben Silicomolybdänsäurekomplexes wird bei einer Wellenlänge von 400 nm bei 25°C in einem UV-VIS-Spektrometer in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt.

Die Umsetzung von Kieselsäure mit Molybdänsäure zu Silicomolybdänsäure kann zur Bestimmung des Kondensationsgrades von Silicatanionen in Lösung verwendet werden, da die Reaktion zwischen Silicatanion und Molybdänsäure in zwei Schritten erfolgt:

1. Abbau der Silicatanionen zu Monosilicat
2. Reaktion von Monosilicatanionen mit Molybdänsäure.

Die erste Reaktion stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, der nach einer Reaktion erster Ordnung abläuft. Die Depolymerisationsgeschwindigkeit und damit der ursprünglich vorliegende Kondensationsgrad der Silicatanionen bestimmt also die Kinetik der Reaktion.

Aus den Geraden mit dem Anstieg  $k \cdot 2,303$ , die sich durch die Auftragung  $\lg \% \text{SiO}_2$  unumgesetzt vs.  $t$  ergeben, wird die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bestimmt. Diese lassen sich durch die Eichung mit Silicaten bekannter Struktur bestimmten Anionentypen zuordnen.

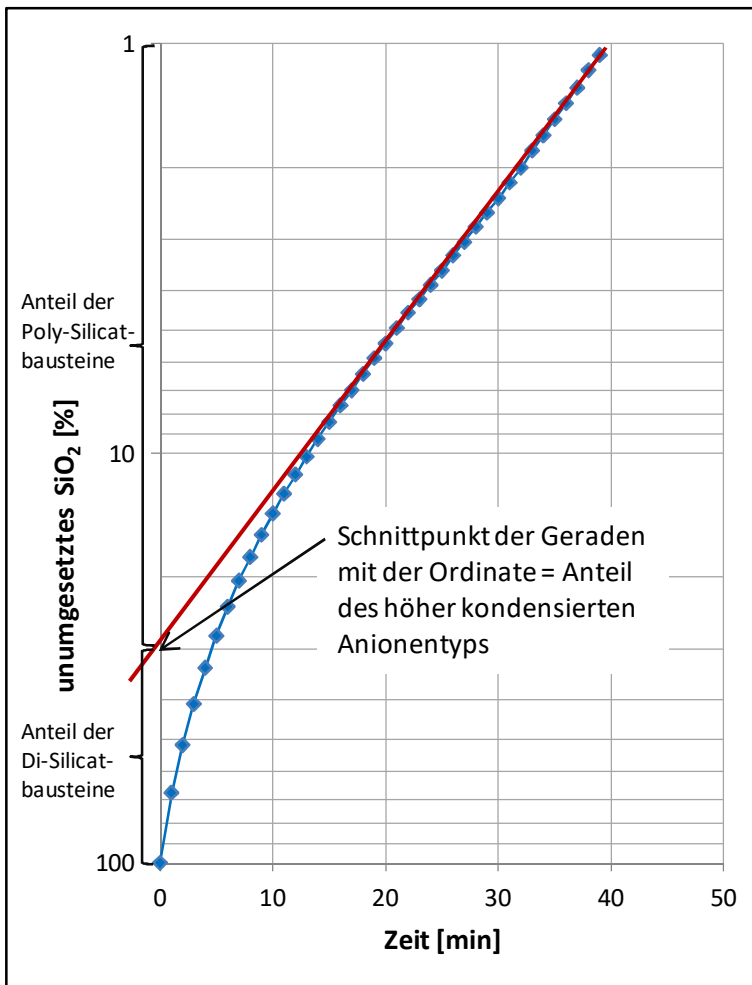


Abbildung 4-1: Molybdatreaktionskurve des Z1

Der stärkere Anstieg zu Beginn der Umsetzung ist auf die Anwesenheit von niedrig kondensierten Silicaten, meist Oligomeren zurückzuführen, die schneller mit Molybdänsäure reagieren. Ihre Herkunft lässt sich meist nicht eindeutig klären, da sie als Bestandteil bereits im Gemisch mit den höher kondensierten Spezies vorliegen oder sich auch erst während des Löseprozesses als Nebenprodukt bilden. Als Maß für die Menge dieser Spezies dient der Achsenabschnitt, bei dem die verlängerte Gerade der Umsetzung des höher kondensierten Anionentyps die Ordinate schneidet (Abbildung 4-1).

Aus der Endextinktion der Molybdatreaktion erhält man als weiteren Parameter nach einer entsprechenden Eichung die Menge an  $\text{SiO}_2$ , die mit Molybdänsäure reagiert hat. Dieser Wert wird als molybdataktives  $\text{SiO}_2$  bezeichnet und in Masse-% bezogen auf die Gesamtprobe angegeben.

Der Nachteil dieser Methode ist, dass bei Alumosilicaten die Interpretation der Messungen zu Ergebnissen führt, die nicht eindeutig zu bewerten sind. Der Grund dafür liegt in der In-

Stabilität der Si-O-Al-Bindungen im sauren Medium. Für die Umsetzung des Silicates/Alumosilicates mit Molybdatlösung ist zunächst eine Lösung der festen Probe in Säure erforderlich, die bei reinen Silicaten bei 2°C nicht zu wesentlichen Änderungen des Kondensationsgrades, sondern nur zur Bildung von Kieselsäuren des entsprechenden Anionentyps führt. Bei Alumosilicaten ist unter den gewählten Bedingungen eine Spaltung der Si-O-Al-Bindungen zu verzeichnen, die sich durch die Bildung niedermolekularer Silicatbruchstücke und damit verbunden in einer schnelleren Umsetzung mit Molybdänsäure bemerkbar macht. Damit ist der ursprüngliche Kondensationsgrad der Alumosilicatstrukturen nicht mehr eindeutig mit dieser Methode zu ermitteln. Eine hohe Geschwindigkeitskonstante kann also auch dann auftreten, wenn viel Aluminium tetraedrisch in hoch kondensierte Alumosilicate eingebaut ist. Alle Proben wurden doppelt bestimmt.

#### **4.3.4 ICP-OES-Methode**

Die ICP-OES-Methode (optische Emissionsspektrometernmethode mit induktiv gekoppeltem Plasma) dient zur Analyse der Proben aus den Löseversuchen sowie der ausgepressten Porenlösung der Zementsteinproben. Dazu wurde das iCAP 6300 ICP-OES DUAL View der Firma Thermo Fisher Scientific verwendet. Bei allen Proben erfolgte eine Dreifachbestimmung.

#### **4.3.5 Acidimetrische Titration**

Die Bestimmung der Hydroxidionenkonzentration der ausgepressten Porenlösung des Zementsteins sowie der Proben aus den Löseversuchen erfolgte durch Titration mit 0,1 M HCL mit potentiometrischer Endpunkterkennung mit Hilfe des Titrators T50 der Firma Mettler Toledo. Alle Proben wurden doppelt bestimmt.

#### **4.3.6 Ionenchromatographie**

Die Sulfationenkonzentration der ausgepressten Porenlösung wurde ionenchromatografisch durch das Zentralanalytische Labor (ZAL) der BTU Cottbus-Senftenberg bestimmt.

#### **4.3.7 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)**

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) diente zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung sowohl der Zusatzstoffe als auch der verwendeten Zemente und wurde durch das Zentralanalytische Labor (ZAL) der BTU Cottbus-Senftenberg durchgeführt.

#### **4.3.8 Röntgenbeugungsanalyse (XRD)**

Zusatzstoffe bestehen aus einem kristallinen und einem amorphen Anteil. Durch die Röntgenbeugungsanalyse werden unter Zumischung eines inneren Standards (hier 10 M.-%  $\text{CaF}_2$ ) die Zusammensetzung des kristallinen Anteils und der Anteil an amorphen Bestandteilen bestimmt. Verwendet wird ein Diffraktometer XRD 3000 TT sowie für die Quantifizierung die Software AUTOQUAN 2.62, beides von der Firma Seifert.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Betonversuche 40°C

#### 5.1.1 Einfluss der Zusatzstoffe auf die Dehnungen

Die Betonversuche (bei 40°C, Nebelkammerlagerung) in Anlehnung an die Alkali-Richtlinie des DAfStb Anhang B [Deu13] spiegeln den Einfluss der verschiedenen Zusatzstofftypen in Abhängigkeit von der Zugabemenge auf die Dehnungen von Betonbalken, hergestellt mit der alkaliempfindlichen Gesteinskörnung GK 4, wider. Der nach Alkali-Richtlinie festgelegte Grenzwert von 0,6 mm/m für Dehnungen bis 9 Monate gilt nur zur Prüfung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen nach Anhang B der Richtlinie, wird aber für die Darstellung der Wirkung der Zusatzstoffe auf die Dehnungen dennoch herangezogen, weil es in Deutschland derzeit kein separates Prüfverfahren für Zusatzstoffe gibt.

In der Abbildung 5-1 sind die Dehnungsverläufe der Betonbalken ohne Zusatzstoff (GK 4) und mit den Zusatzstoffen Serox, MK, FS 1, OFS 1, OFS 2, SFA OP und MS in unterschiedlichen Anteilen (60 und 80 kg/m<sup>3</sup>) über einen Zeitraum von bis zu 120 Monaten dargestellt. Abweichend von den 9 Monaten nach Alkali-Richtlinie erfolgten die Messungen der Probekörper über diesen langen Zeitraum, um die Langzeitwirkung und eine eventuell auftretende nachlassende dehnungsreduzierende Wirkung durch den Zusatzstoff aufzuzeigen.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Wirkung der Zusatzstoffe auf die Dehnungen der Betonbalken mit der alkaliempfindlichen GK 4 wurde die Differenz zwischen der Dehnung des jeweiligen Referenzbalkens und der Dehnung der Balken mit Zusatzstoff nach 9 Monaten, im Weiteren als  $\Delta$  Dehnung nach 9 Monaten in mm/m bezeichnet, gebildet und in der Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Die Verwendung der Gesteinskörnung GK 4 weist eine signifikante Dehnung je nach Gesteinskörnungscharge (bedingt durch die zeitlich und damit auch örtlich unterschiedliche Entnahme im Abbaubereich) zwischen 2,0 mm/m und 2,5 mm/m auf, wobei der Grenzwert nach Alkali-Richtlinie von 0,6 mm/m bereits innerhalb von 2 Monaten überschritten wird. Die Rissbreiten liegen nach 9 Monaten Prüfdauer bei Werten von 0,00 mm. Mit diesen Ergebnissen ist die Gesteinskörnung GK 4 eindeutig als alkaliempfindlich (EIII-S) hinsichtlich einer den Beton schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion einzustufen.

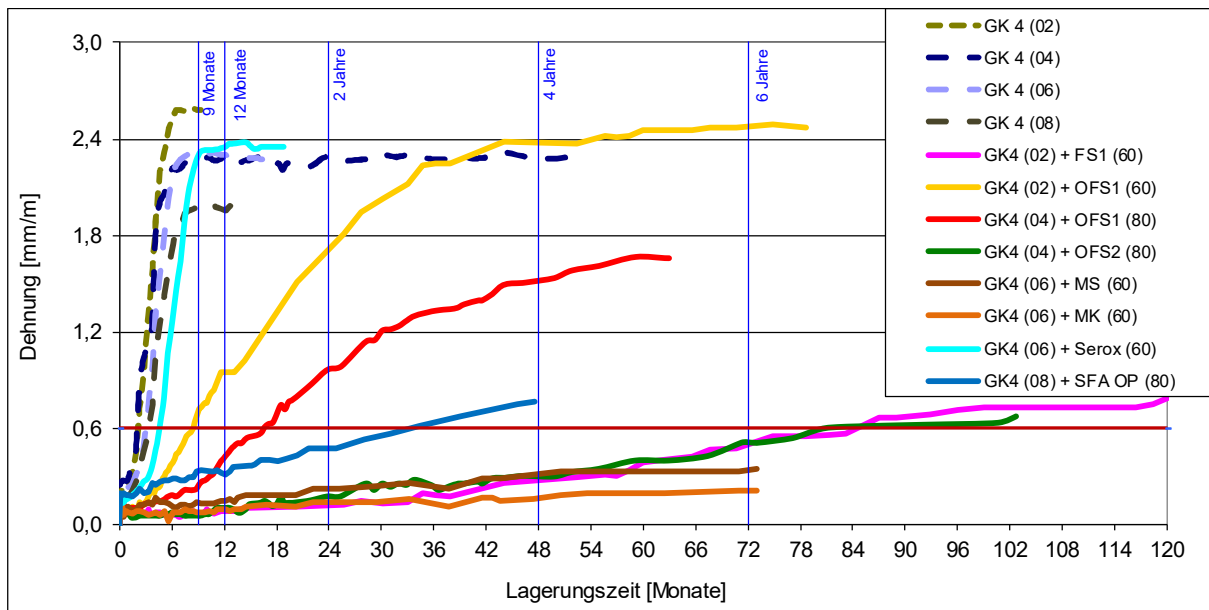


Abbildung 5-1: Dehnungen der Balken mit alkaliempfindlicher GK 4 und unter Verwendung verschiedener Zusatzstoffe und Zugabemengen in mm/m; Lagerung bei 40°C, ca. 100 % rel. Feuchte

Die Zugabe der verschiedenen Zusatzstoffe mit unterschiedlichen Zugabemengen verändert die Dehnungen der Betonbalken folgendermaßen:

Der aluminiumhaltige Zusatzstoff Serox wirkt sich auf die Dehnungen der Betonbalken als einziger der hier untersuchten Stoffe eher negativ aus, d.h. durch die Zugabe von ca. 14 M.-% Serox konnten die Dehnungen der Balken mit der alkaliempfindlichen GK 4 nicht reduziert werden, wie auch aus der Abbildung 5-1 ( $\Delta$  Dehnung = + 0,01 mm/m) ersichtlich. Lediglich die Überschreitung des Grenzwertes konnte um ca. 1 Monat auf 4,6 Monate verschoben werden. Durch die Zugabe von Serox werden Maximaldehnungen von 2,32 mm/m nach 9 Monaten bzw. 2,35 mm/m nach 12 Monaten erreicht. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eine Zugabemenge von 14 M.-% des aluminiumhaltigen Zusatzstoffes Serox nicht ausreicht, um überhaupt eine Dehnungsreduzierung zu erreichen. Der späte Anstieg der Dehnungskurve mit dem Al-haltigen Zusatzstoff Serox lässt sich auf den „Verdünnungseffekt“ zurückführen. Durch den teilweisen Austausch des Zementes durch den Zusatzstoff wird der Zement „verdünnt“ und es stehen dadurch weniger Alkalien aus dem Zement zur Verfügung, die maßgeblich die Reaktivität der Gesteinskörnung und damit das Dehnungspotential der Betonbalken beeinflussen. Eine den Beton schädigende AKR kann demzufolge durch die Zugabe des aluminiumhaltigen Zusatzstoffes Serox nicht vermieden werden.

Bei den aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffen wird die, zeitlich betrachtet, stärkste dehnungsmindernde Wirkung durch den Zusatzstoff MK mit einem Zusatzstoffanteil von ca. 14 M.-% erreicht. Die Dehnung beträgt auch nach 6 Jahren Prüfdauer 0,21 mm/m, bedingt hauptsächlich durch den Temperatur- und Feuchteeinfluss, und liegt damit deutlich unter

dem Grenzwert von 0,6 mm/m. Durch MK wurde eine Dehnungsreduzierung um 2,23 mm/m nach 9 Monaten erreicht. [Ram00] konnten nachweisen, dass bei einem Einsatz von alkaliempfindlicher Grauwacke bereits die Zugabe von 10 M.-% Metakaolin im Zementanteil ausreichen, um die Dehnungen gegenüber dem Referenzbeton ohne Zusatzstoff drastisch zu reduzieren. Bei Verwendung von anderen alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen sind dagegen Zugabemengen von 20 M.-% Metakaolin notwendig, um ähnliche Effekte zu erzielen. Somit besteht eine Abhängigkeit zwischen der Art der Gesteinskörnung und der Wirkung des Zusatzstoffes. Für die hier untersuchte GK 4 sind 14 M.-% ausreichend, um eine AKR zu verhindern.

Ähnlich gute Ergebnisse bezüglich der Langzeitwirkung konnten durch die Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe FS 1 und OFS 2 erreicht werden. Beide Zusatzstoffe reduzieren die Dehnungen über einen Zeitraum von ca. 80 Monaten unter dem Grenzwert, wobei hier zu beachten ist, dass beim Zusatzstoff OFS 2 ca. 4 M.-% mehr Zusatzstoff dem Beton zugegeben werden müssen, um die gleiche dehnungsreduzierende Wirkung wie durch den Zusatzstoff FS 1 zu erzielen. Mit beiden Zusatzstoffen, aber unterschiedlichen Zusatzstoffgehalten, wird der Grenzwert von 0,6 mm/m nach 80 (OFS 2) bzw. 82 Monaten (FS 1) überschritten. Die kontinuierliche Zunahme der Dehnungen nach 48 Monaten deutet auf ein langsames „Versagen“ des Zusatzstoffes hin, d.h. die dehnungsreduzierende Wirkung des Zusatzstoffes lässt mit zunehmender Lagerungszeit nach. Bei einem Vergleich der Dehnungen der Balken mit und ohne Zusatzstoff ( $\Delta$  Dehnung nach 9 Monaten) fällt auf, dass die Dehnungen der Balken mit alkaliempfindlicher Gesteinskörnung GK 4 durch die Zugabe von FS 1 nach 9 Monaten Nebelkammerlagerung am stärksten reduziert werden ( $\Delta$  Dehnung = -2,51 mm/m). Durch OFS 2 wird die Dehnung um 2,21 mm/m nach 9 Monaten, allerdings mit einem höheren Zusatzstoffanteil, gemindert.

Die Zugabe des Al-/Si-haltigen Zusatzstoffes SFA OP mit einem Zusatzstoffanteil von 18 M.-% (80 kg/m<sup>3</sup>) reduziert ebenfalls die Dehnungen gegenüber den Betonbalken ohne Zusatzstoff deutlich. Diese Reduzierung fällt allerdings nach 9 Monaten mit -1,63 mm/m gegenüber den anderen Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen nicht ganz so hoch aus. Nach einer Lagerungszeit von ca. 3,5 Monaten steigen die Dehnungen der Balken mit SFA OP langsam aber kontinuierlich an und überschreiten den Grenzwert nach 33 Monaten.

In der Gruppe der Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe wird nach 9 Monaten Regellagerungszeit die geringste dehnungsreduzierende Wirkung durch den Zusatzstoff OFS 1 erreicht. Die Zugabe von ca. 14 M.-% dieses Zusatzstoffes bewirkt zwar eine Verzögerung der Dehnungszunahme gegenüber dem Referenzbeton (ohne Zusatzstoff) um ca. 2 Monate. Der Grenzwert wird dennoch nach knapp 8 Monaten überschritten und es werden Maximaldehnungen von 2,49 mm/m nach über 6 Jahren Prüfdauer erreicht. Eine Erhöhung der Zusatzstoffmenge um

4 M.-% auf 18 M.-% bewirkte eine zusätzliche Verzögerung der Betonschädigung infolge AKR auf bis zu 16 Monate. Wird auch hier wieder nur der Zeitraum bis 9 Monate betrachtet, kann durch die Zugabe des Zusatzstoffes OFS 1 eine Reduzierung der Dehnungen der Betonbalken mit alkaliempfindlicher GK 4 um 1,86 mm/m bei einem Zusatzstoffanteil von  $60 \text{ kg/m}^3$  erreicht werden. Bei einer Erhöhung der Zugabemenge auf  $80 \text{ kg/m}^3$  erhöht sich die Differenz der Dehnungen auf -2,0 mm/m nach 9 Monaten (Tabelle 5-1).

Der siliciumhaltige Zusatzstoff MS reduziert mit einer Zugabemenge von 14 M.-% ( $60 \text{ kg/m}^3$ ) die Dehnungen der Betonbalken gegenüber dem Referenzbalken mit -2,17 mm/m nach 9 Monaten deutlich unter den Grenzwert. Selbst nach einer Prüfdauer von 6 Jahren traten Dehnungen im Bereich von nur 0,35 mm/m auf.

Anhand der Dehnungsmessungen an den Betonbalken bei 40°C Nebelkammerlagerung kann die unterschiedliche Wirkung der verschiedenen Zusatzstoffe klar aufgezeigt werden. Der Al-haltige Zusatzstoff Serox hat keinen Einfluss auf die Dehnungen der Balken mit alkaliempfindlicher Gesteinskörnung GK 4. Die Dehnungen werden durch die Zugabe des Zusatzstoffes Serox mit einem Zusatzstoffanteil von 14 M.-% nicht reduziert.

Dagegen wirken die Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe sowohl in Abhängigkeit von der Zusatzstoffart als auch von der zugegebenen Zusatzstoffmenge in unterschiedlichem Maße dehnungsmindernd. Während durch die Zugabe des Zusatzstoffes FS 1 die Dehnungen der Balken mit alkaliempfindlicher Gesteinskörnung innerhalb von 9 Monaten am stärksten reduziert werden, kann dagegen durch die Zugabe von MK eine Reduzierung der Dehnungen langfristiger erreicht werden. Mit zunehmender Lagerungszeit ist jedoch bei allen verwendeten Zusatzstoffen eine Zunahme der Dehnungen zu beobachten. Somit wirken alle Zusatzstoffe prinzipiell nur zeitlich begrenzt. Im Vergleich der Nebelkammerlagerung und der Nutzung unter Normalbedingungen ist jedoch einzuschätzen, dass die Dauer der Wirkung der Zusatzstoffe in der Praxis sehr lang und damit die Dauerbeständigkeit des Betons gewährleistet ist.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen soll geklärt werden, worin die möglichen Ursachen bestehen, die diese unterschiedliche Wirkung der Zusatzstoffe auf die Dehnungen im Beton verursachen.

### **5.1.2 Kennwert aus den Dehnungen der Betonbalken zur Beschreibung der Wirksamkeit der Zusatzstoffe im Beton**

Die Dehnungskurven der Betonbalken mit alkalireaktiver Gesteinskörnung und unter Verwendung von Zusatzstoffen bieten eine sehr gute Möglichkeit, die direkte Wirkung der Zusatzstoffe auf den Beton hinsichtlich der Vermeidung einer schädigenden AKR darzustellen. Allerdings ist die lange Versuchsdauer, die ein Betonversuch bei 40°C in Anlehnung an die

Alkali-Richtlinie mit sich bringt, in der Praxis nicht immer anwendbar. Daher resultiert die Anforderung an Prüfverfahren, in möglichst kurzer Zeit ein aussagekräftiges Ergebnis zu liefern. Derartige Prüfverfahren für die Verwendung von Zusatzstoffen im Beton zur Vermeidung einer AKR gibt es derzeit in Deutschland nicht. Aus diesem Grund ist es schwierig, die Wirkung der Zusatzstoffe an einem festen Grenzwert zu bewerten. Für die weiteren Untersuchungen und Vergleiche wird daher der Grenzwert von 0,6 mm/m aus der Alkali-Richtlinie, Anhang B, die zur Einstufung der Gesteinskörnung hinsichtlich deren Reaktivität im Hinblick auf eine AKR dient, herangezogen.

Um die Wirksamkeit der verschiedenen Zusatzstoffe auf die Gesteinskörnung GK 4 untereinander vergleichen zu können, wurde in einem ersten Schritt die Differenz der Dehnungen zwischen der jeweiligen Referenzprobe (GK (Charge)) und der Probe mit zugesetztem Zusatzstoff in Abhängigkeit der Zugabemenge zum Zeitpunkt 9 Monate berechnet:

$$\Delta e_{9 \text{ Monate}} = e_{ZS | 9 \text{ Monate}} - e_{GK | \text{max}} \quad (8)$$

$\Delta e_{9 \text{ Monate}}$	...	Differenz der Dehnungen nach 9 Monaten in mm/m
$e_{ZS   9 \text{ Monate}}$	...	Dehnung der Probe mit Zusatzstoff nach 9 Monaten in mm/m
$e_{GK   \text{max}}$	...	Dehnung der Referenzprobe nach 9 Monaten (Maximalwert) in mm/m

Bezieht man dieses  $\Delta e$  auf die Dehnung der Referenzprobe, erhält man eine relative Dehnungsänderung bzw. eine prozentuale:

$$\Delta e_{\text{prozentual} | 9 \text{ Monate}} = \frac{e_{ZS | 9 \text{ Monate}} - e_{GK | \text{max}}}{e_{GK | \text{max}}} \cdot 100\% \quad (9)$$

Die Werte der absoluten sowie der prozentualen Dehnungsänderung nach 9 Monaten sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Als These wird davon ausgegangen, dass alle Betonversuche mit Zusatzstoffen, bei denen die Dehnungen der Balken innerhalb von 9 Monaten über 90% reduziert werden, auch langfristig den Grenzwert von 0,6 mm/m nicht erreichen (siehe Tabelle 5-1). Daher kann die Wirkung der Zusatzstoffe anhand der Dehnungsdifferenz nach 9 Monaten beurteilt werden. Der Zeitpunkt, ab dem der Zusatzstoff seine Wirkung verliert, kann damit allerdings nicht bestimmt werden.

Tabelle 5-1: Faktoren zur Beurteilung der Wirksamkeit der eingesetzten Zusatzstoffe im Beton bei Verwendung von reaktiver GK 4 in Abhängigkeit von der Zugabemenge

Zusatzstoff	Zusatzstoff- anteil [kg/m <sup>3</sup> ]	$e_{ZS}   9 \text{ Monate}$ [mm/m]	$\Delta e_{9 \text{ Monate}}$ [mm/m]	$\Delta e_{\text{prozentual}}   9 \text{ Monate}$ [%]
FS 1	60	0,07	-2,51	-97,3
OFS 1	60	0,72	-1,86	-72,1
MS	60	0,14	-2,17	-93,9
MK	60	0,08	-2,23	-96,5
Serox	60	2,32	0,01	0,4
OFS 1	80	0,27	-2,00	-88,1
OFS 2	80	0,06	-2,21	-97,4
SFA OP	80	0,35	-1,63	-82,3

Für die Wirksamkeit der Zusatzstoffe im Beton hinsichtlich einer dauerhaften Vermeidung einer AKR ist aber der Zeitpunkt interessant, an dem die Dehnungskurven der Balken mit reaktiver Gesteinskörnung und unter Verwendung des Zusatzstoffes den Grenzwert von 0,6 mm/m erreichen bzw. überschreiten. Wie in Abbildung 5-2 am Beispiel der Probe mit dem Zusatzstoff Serox gut nachzuvollziehen ist, lassen sich die Dehnungskurven grob in drei Phasen einteilen:

- I. Ab Erreichen der Temperatur- und Feuchtedehnung findet zunächst nur eine geringe Dehnung statt, bei einigen Proben wird sogar eine Schrumpfung der Probe gemessen.
- II. In der zweiten Phase steigt die Dehnungsgeschwindigkeit und es erfolgt dann ein nahezu linearer Anstieg der Dehnungskurve bis zum Annähern an den Maximalwert.
- III. Der weitere Verlauf der Kurve ist gekennzeichnet durch ein weiteres nichtlineares (asymptotisches) Annähern an den Maximalwert.

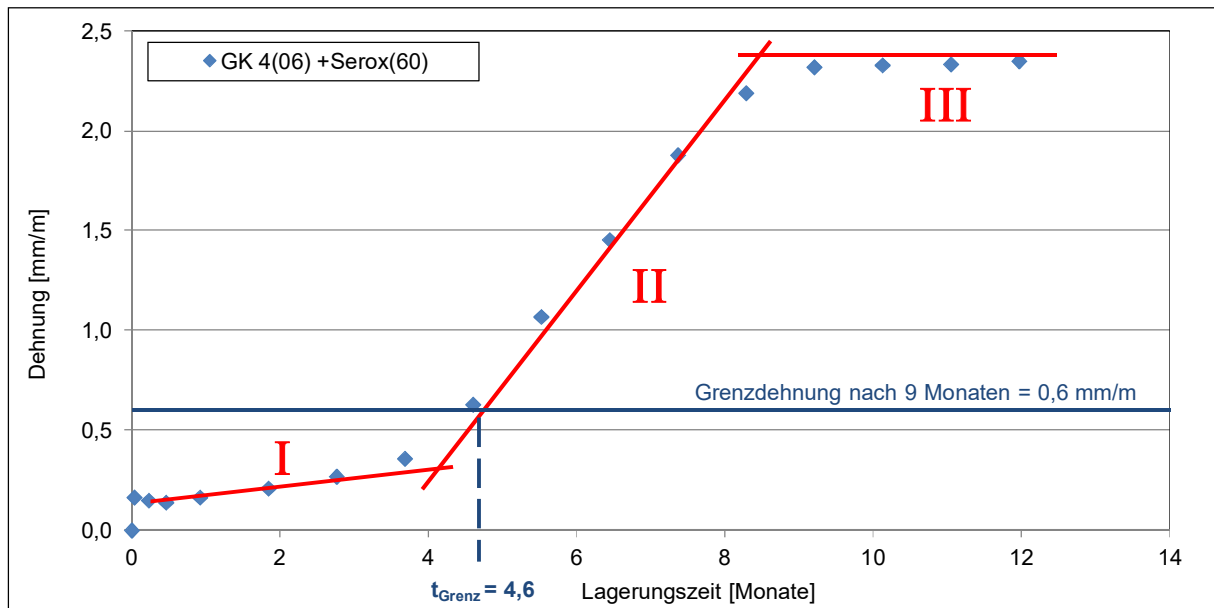


Abbildung 5-2: Phasen des Dehnungsverlaufes am Beispiel des Zusatzstoffes Serox

Dieser Kurvenverlauf ist besonders gut an den Proben ohne Zusatzstoff aber auch bei den Proben mit Serox und OFS 1 zu erkennen. Mit zunehmender Wirksamkeit der Zusatzstoffe lassen sich diese drei Phasen schlechter voneinander abgrenzen, liegen aber immer noch vor. Die Herleitung einer Prognose für den zukünftigen Kurvenverlauf aus bereits aufgenommenen Dehnungswerten wird daher an dieser Stelle nicht gewagt und ist auch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Die Dehnungen der untersuchten Proben erreichen augenscheinlich stets im linearen Abschnitt (Phase II) die Grenzdehnung von 0,6 mm/m – vorausgesetzt, dieser Wert wird im Betrachtungszeitraum überhaupt erreicht. Die Zeit, die bis zum Erreichen dieses Grenzwertes vergeht, wird als  $t_{\text{Grenz}}$  (in Monaten) definiert. Die ermittelten Werte für die untersuchten Zusatzstoffe sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Ermittelter Wert  $t_{\text{Grenz}}$  in Monaten für die untersuchten Zusatzstoffe in Abhängigkeit der Zugabemenge

Zusatzstoff	FS 1	OFS 1	OFS 1	OFS 2	MS	MK	Serox	SFA OP
Zusatzstoff-anteil [kg/m <sup>3</sup> ]	60	60	80	80	60	60	60	80
$t_{\text{Grenz}}$ [Monate]	82,9	8,3	16,6	79,2	130	250	4,6	33,1

Für die Zusatzstoffe MS und MK wurde die Grenzdehnung im Betrachtungszeitraum nicht erreicht. Unter der Annahme eines weiteren linearen Anstieges wurden die Werte für  $t_{\text{Grenz}}$  daher durch lineare Extrapolation entsprechend Abbildung 5-3 näherungsweise berechnet.

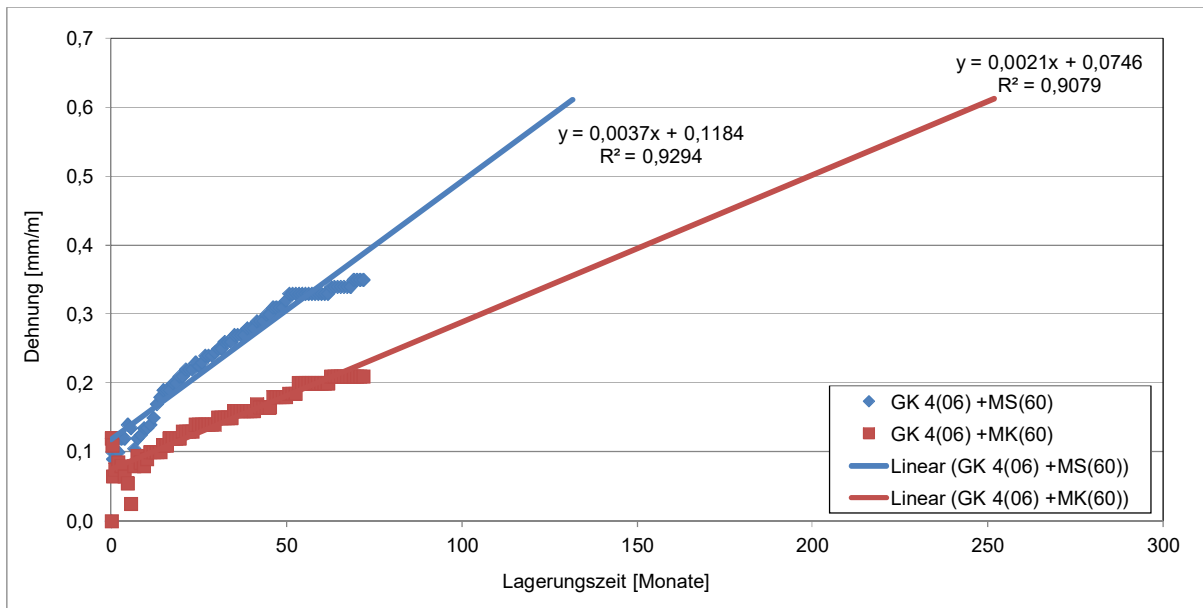


Abbildung 5-3: Lineare Extrapolation zur Bestimmung von  $t_{\text{Grenz}}$  für die Zusatzstoffe MS und MK

Die Wirksamkeit der Kombination aus reaktiver Gesteinskörnung und Zusatzstoff wird anhand von  $t_{\text{Grenz}}$  bewertet. Dabei werden die Grenzen in Anlehnung an Prüfzeiten von Betonversuchen internationaler Richtlinien gewählt. Beim 38°C-Concrete Prism Test ist beispielsweise die Versuchsdauer auf ein Jahr für die Prüfung der Gesteinskörnung ohne Zusatzstoff vorgeschrieben, mit Zusatzstoffen verlängert sich die Dauer auf 2 Jahre [Sha08], [Lin10]. Diese Grenze von 24 Monaten wird als Richtwert für die ungenügende Wirksamkeit des Zusatzstoffes übernommen. Die untere Grenze von 72 Monaten für eine ausreichende Wirksamkeit im Beton unabhängig von weiteren Randbedingungen ergibt sich aus dem Kurvenverlauf der Dehnungen in Abbildung 5-1.

Daraus werden die folgenden Grenzen als Arbeitsthese vorgeschlagen:

- $t_{\text{Grenz}} < 24$  Monate: ungenügende Wirksamkeit
- $24 < t_{\text{Grenz}} < 72$  Monate: Wirksamkeit des Zusatzstoffes ist unter Berücksichtigung weiterer Randbedingungen (Umwelteinflüsse etc.) abzuwägen
- $t_{\text{Grenz}} > 72$  Monate: ausreichende Wirksamkeit.

Die ermittelten Werte  $t_{\text{Grenz}}$  für die verschiedenen Zusatzstoffe dienen als Basis für die weiteren Untersuchungen. Dabei sollen die Ergebnisse aus den Löse- und Zementsteinuntersuchungen mit  $t_{\text{Grenz}}$  korreliert werden. Im Falle einer Korrelation wäre eine Prognose der Wirksamkeit eines Zusatzstoffes (einschließlich der zugesetzten Menge) anhand dieser Parameter zumindest in Kombination mit der in dieser Arbeit verwendeten Gesteinskörnung möglich.



### 5.1.3 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse der Betonversuche bei 40°C in der Nebelkammer unter Verwendung der reaktiven Gesteinskörnung GK 4 und unter Zugabe verschiedener Zusatzstoffe in den zwei Zusatzstoffanteilen 60 kg/m<sup>3</sup> und 80 kg/m<sup>3</sup> ergeben die folgenden Schlussfolgerungen:

1. Die Dehnungen der Betonbalken mit der alkalireaktiven Gesteinskörnung GK 4 kann durch die Zugabe verschiedener Betonzusatzstoffe in unterschiedlichem Maße beeinflusst werden.
2. Aluminiumhaltige Zusatzstoffe, wie Serox, reduzieren die Dehnungen der Balken mit reaktiver GK 4 nicht.
3. Die aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffe FS 1, OFS 1, OFS 2, MK und SFA OP reduzieren die Dehnungen der Balken einerseits in Abhängigkeit von der Zusatzstoffart, andererseits auch in Abhängigkeit der Zugabemenge in unterschiedlichem Maße. Dabei zeigte sich, dass die Zugabe von 60 kg/m<sup>3</sup> FS 1 und MK sowie 80 kg/m<sup>3</sup> OFS 2 eine Dehnung der Balken infolge einer AKR über einen Zeitraum von 72 Monaten Lagerung in der Nebelkammer bei 40°C soweit beeinflussen, dass der Grenzwert von 0,6 mm/m nicht erreicht wird. Die anderen beiden Zusatzstoffe OFS 1 und SFA OP wirken dagegen mit höherem Zusatzstoffanteil (80 kg/m<sup>3</sup>) weniger stark.
4. Der siliciumhaltige Zusatzstoff MS beeinflusst die Reaktionen im Beton insofern positiv, dass die Dehnungen ebenfalls nach einer Versuchsdauer von 72 Monaten unter dem Grenzwert gehalten werden.
5. Die unterschiedliche Wirkung der verschiedenen Zusatzstoffe kann durch den ermittelten Wert  $t_{\text{Grenz}}$ , der den Zeitpunkt des Erreichens des Grenzwertes der Dehnungskurve repräsentiert, aufgezeigt werden.
6. Anhand des Betonversuches ist nur der Nachweis möglich, dass der zugegebene Zusatzstoff im Beton wirkt oder nicht. Die Wirkungsweise selbst bzw. der Wirkungsmechanismus der unterschiedlichen Zusatzstoffe kann mit dieser Methode nicht erklärt werden, da der Beton in seiner Zusammensetzung aus Zement, Gesteinskörnung, Zusatzstoff und Porenlösung ein sehr komplexes System darstellt, bei dem neben verschiedensten physikalischen vor allem chemische Prozesse in Wechselwirkung stehen.

Der Fokus der Untersuchungen in dieser Arbeit liegt, wie bereits in Kapitel 3 formuliert, in der chemischen Wirkung der verschiedenen Zusatzstoffe und dabei insbesondere in der Wirkungsweise auf die Porenlösung und die Zementsteinmatrix. Um den Einfluss der Zusatzstoffe auf die beiden Systeme genauer betrachten zu können, werden beide Prozesse

durch die Zerlegung in Löseversuche und Untersuchungen der Porenlösung sowie der Zementsteinmatrix getrennt und somit die Wechselwirkungen im Beton entkoppelt.

## 5.2 Zusatzstoffe in alkalischer Lösung

Eine alternative Möglichkeit zum Austausch der alkaliempfindlichen Gesteinskörnung im Beton zur Vermeidung einer schädigenden AKR bietet sich durch die Zugabe von aluminiumhaltigen Zusatzstoffen [Vol04], [Sch061], [Sch12].

Die Wirkung dieser Zusatzstoffe hängt maßgeblich von deren Löseverhalten in der Porenlösung und den daraus resultierenden Reaktionen zur Verhinderung einer AKR ab. Dabei sind insbesondere die gelösten Anteile an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  entscheidend, da einerseits das Aluminium neben der Bildung von C-A-S-H-Phasen auch die schädigende Kieselsäure aus der Gesteinskörnung in nicht quellfähige Alumosilikate bindet [Hün07]. Andererseits wird durch den Löseprozess des  $\text{SiO}_2$  der pH-Wert der Porenlösung abgesenkt, wodurch der Angriff der Porenlösung auf die Gesteinskörnung abgeschwächt wird [Sch04].

Zur Charakterisierung der Reaktivität der Zusatzstoffe wird daher das Löseverhalten der Zusatzstoffe unter alkalischen Bedingungen herangezogen. Die Löseversuche werden bei  $40^\circ\text{C}$  in 1 M KOH-Lösung, was einem pH-Wert von 14 entspricht, durchgeführt und auf diese Weise die Bedingungen, die beim  $40^\circ\text{C}$  Betonversuch in der Nebelkammer vorliegen, bezüglich der  $\text{OH}^-$ -Konzentration nachgestellt. Auf die in der Porenlösung noch vorliegenden Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und Sulfat wurde verzichtet.

Die Molarität und die Art der alkalischen Lösung ergeben sich aus der Analyse der Porenlösung eines nach 90 d erhärteten Prüfzementsteins, dessen  $\text{OH}^-$ -Konzentration 927 mmol/l sowie eine  $\text{K}^+$ -Konzentration von 827 mmol/l ( $\text{Na}^+$ -Konzentration = 173 mmol/l) ergaben.

Neben dem pH-Wert der Porenlösung hat auch die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Prozesse im Beton. Dabei werden durch eine Erhöhung der Temperatur beschleunigte Reaktionsbedingungen geschaffen, mit der Folge einer ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit bei Löseprozessen [Ste14].

Inwieweit eine Temperaturerhöhung auf  $80^\circ\text{C}$  das Löseverhalten der Zusatzstoffe beeinflusst, soll durch entsprechende Löseversuche untersucht werden. Dabei wird neben der Temperatur auch die Konzentration der KOH-Lösung auf 0,1 M verändert, das Feststoff-Laugenverhältnis von 1:100 bei gleichzeitiger Reduzierung der Zusatzstoffmenge auf 1 g und der KOH-Lösung auf 100 g für eine Vergleichbarkeit zu den  $40^\circ\text{C}$ -Löseversuchen (10 g Zusatzstoff auf 1000 g KOH-Lösung) aber beibehalten. Diese Bedingungen wurden aus der Arbeit von [Vol04] entnommen, die ähnliche Löseversuche an Zusatzstoffen durchführte und auf Löseversuchen an Gesteinskörnungen nach [Hil04] beruhen.

Zusätzliche Informationen zum Ablauf der Löseprozesse werden anhand von weiteren Versuchen mit den verschiedenen Zusatzstoffen bei 80°C gewonnen, bei denen eine Absenkung des Feststoff-Laugenverhältnisses von 1:100 auf 1:1000 in 0,1 M KOH-Lösung vorgenommen wird.

## 5.2.1 Löseversuche bei 40°C (Feststoff-Laugenverhältnis 1:100)

### 5.2.1.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der alkalischen Lösung (1 M KOH)

In der Abbildung 5-4 sind die sich einstellenden Konzentrationen in der flüssigen Phase an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über einen Zeitraum von 350 Tagen dargestellt. Dabei beziehen sich die SiO<sub>2</sub>-Konzentration des Zusatzstoffes MS sowie die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration des Zusatzstoffes Al(OH)<sub>3</sub> aufgrund der sehr hohen Konzentrationen auf die rechte Ordinate.

Zunächst zeigt sich aus den beiden Diagrammen, dass es zwischen den Zusatzstoffgruppen sowohl bei den SiO<sub>2</sub>- als auch bei den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen eine deutliche Trennung in drei Bereiche gibt. Diese deckt sich mit der Unterteilung der Zusatzstoffe aus der chemischen Zusammensetzung in Al-haltige, Al-/Si-haltige und Si-haltige Zusatzstoffe, die im Folgenden anhand dieser drei Kategorien diskutiert werden sollen.

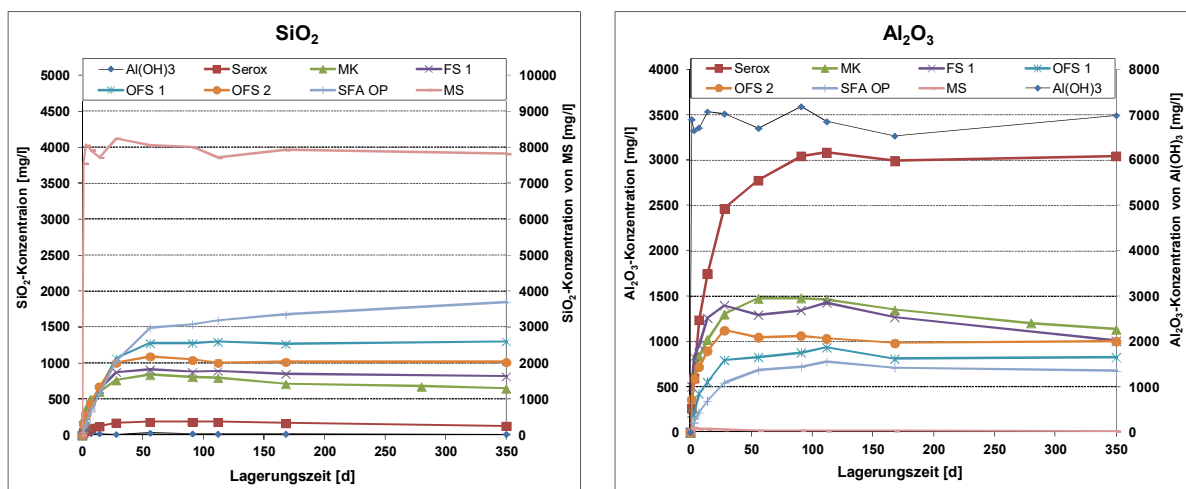


Abbildung 5-4: Konzentrationen an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Zusatzstoffe nach 350-tägiger Lagerung in 1 M KOH-Lösung bei 40°C in mg/L, F/L 1:100; Zusatzstoff MS bzw. Al(OH)<sub>3</sub> bezogen auf die rechte Ordinate

### Siliciumkonzentration

Der siliciumhaltige Zusatzstoff MS löst erwartungsgemäß bereits innerhalb der ersten Tage die höchste SiO<sub>2</sub>-Menge mit einem Maximum von 8067 mg/l, was ca. 80 % der Einwaage entspricht und bildet damit die obere Grenze der SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen aller untersuchten

Zusatzstoffe. Diese sehr hohe  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der Lösung resultiert aus dem hohen amorphen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des Zusatzstoffes MS.

Die aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffe zeigen zunächst einen steilen Anstieg der  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen innerhalb der ersten 28 Tage. Anschließend nehmen die  $\text{SiO}_2$ -Löslichkeiten unterschiedlich stark zu. Nach einer Reaktionszeit von 56 Tagen stellt sich bei den Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen nahezu ein Gleichgewicht in der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration ein. Ab diesem Zeitpunkt lassen sich diese Zusatzstoffe hinsichtlich ihrer  $\text{SiO}_2$ -Löslichkeit folgendermaßen abstufen:  $\text{MK} < \text{FS 1} < \text{OFS 2} < \text{OFS 1} < \text{SFA OP}$ . Dagegen löst sich aus dem Zusatzstoff SFA OP mit zunehmender Lagerungszeit weiter  $\text{SiO}_2$ . Ein Maximum scheint auch nach 350 Tagen noch nicht erreicht, wie aus dem Anstieg der Kurve ersichtlich.

Die untere Grenze der  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen bilden die aluminiumhaltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox. Insbesondere beim Zusatzstoff  $\text{Al}(\text{OH})_3$  lagen die  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen relativ konstant unter 31 mg/l. Aus Serox löste sich dagegen mit zunehmender Reaktionszeit die 6-fache Menge an  $\text{SiO}_2$  verglichen mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und erreichte nach 91 Tagen ein Maximum von 187 mg/l. Nach Erreichen des Maximums nahm die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration beim Zusatzstoff Serox wieder ab. Vermutlich wurde das  $\text{SiO}_2$  durch das Aluminium gebunden und ist ausgefallen, was den Konzentrationsabfall erklären würde.

### **Aluminiumkonzentration**

Die aluminiumreichen Zusatzstoffe verursachen erwartungsgemäß die höchsten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen. Dabei wird durch den Zusatzstoff  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gleich zu Beginn eine sehr hohe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration von 6898 mg/l erreicht, was ca. 70% der Einwaage entspricht. Diese steigt bis zu einem Maximum von 7180 mg/l (91. Lagerungstag) an und schwankt im weiteren Verlauf nur geringfügig. Diese im Vergleich zu den anderen Zusatzstoffen sehr hohe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration resultiert einerseits aus dem hohen amorphen Anteil (73,7 M.-%) des Zusatzstoffes  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , andererseits trägt die große Oberfläche (69  $\text{m}^2/\text{g}$ ) des Zusatzstoffes dazu bei, dass das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sofort gelöst wird.

Beim Zusatzstoff Serox ist bis zum 28. Lagerungstag ein sehr steiler Anstieg der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration zu verzeichnen. Diese nimmt im weiteren Verlauf bis zu einer Reaktionszeit von 112 Tagen weiterhin kontinuierlich zu und erreicht bis zu diesem Zeitpunkt einen Maximalwert von 3084 mg/l. Dabei werden ca. 31 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bezogen auf die Einwaage gelöst. Der Zusatzstoff Serox besitzt eine relativ große Oberfläche (40  $\text{m}^2/\text{g}$ ) im Vergleich zu den Al-/Si-haltigen und Si-haltigen Zusatzstoffen (~ 10 bis 23  $\text{m}^2/\text{g}$ ) sowie einen amorphen Anteil von 39,9 M.-% und einen kristallinen Anteil von 60,1 M.-%. Diese Faktoren tragen dazu bei, dass der Zusatzstoff Serox einerseits relativ schnell viel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  löst aufgrund der großen Oberfläche

und dem hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil im Feststoff. Andererseits besteht Serox überwiegend aus kristallinen Bestandteilen (hauptsächlich Spinell, Korund und Boehmit), aus denen Aluminium wesentlich weniger und langsamer gelöst wird und demzufolge mehr Reaktionszeit benötigt. Damit lässt sich der spätere Anstieg der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration erklären.

Die aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffe zeigen hinsichtlich der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationsverläufe ein umgekehrt proportionales Verhalten zur  $\text{SiO}_2$ -Konzentration. D.h. der Zusatzstoff MK mit der geringsten  $\text{SiO}_2$ -Konzentration innerhalb der Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe erreicht mit 1481 mg/l die höchste  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration, gefolgt vom Zusatzstoff FS 1 (1428 mg/l), OFS 2 (1063 mg/l), OFS 1 (934 mg/l) und SFA OP (776 mg/l). Diese maximalen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen werden spätestens bis zum 112. Lagerungstag erreicht. Dabei werden aus den Zusatzstoffen die folgenden maximalen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mengen bezogen auf die Einwaage von 14,8 % (MK), 14,3 % (FS 1), 10,6 % (OFS 2), 9,3 % (OFS 1) und 7,8 % (SFA OP) bestimmt. Im weiteren Reaktionsverlauf ist bei allen Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen ein Abfall der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen zu verzeichnen, der zeigt, dass hier kein reiner Löseprozess vorliegt, sondern noch weitere Nebenreaktionen stattfinden. Möglicherweise ist das Absinken der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration ein Indiz dafür, dass die Wirkung des Zusatzstoffes im Betonversuch nachlässt.

Beim siliciumhaltigen Zusatzstoff MS werden erwartungsgemäß keine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen in der alkalischen Lösung bei 40°C und einem Feststoff-Laugenverhältnis von 1:100 bestimmt.

### 5.2.1.2 Kennwert zur Beschreibung der Wirksamkeit der Zusatzstoffe im Beton und Vergleich mit den Dehnungen der Balken beim 40°C-Betonversuch

Für Gesteinskörnungen gelang es [Hil04], anhand von Löseversuchen in 0,1 M KOH-Lösung bei 80°C, einen Zusammenhang zwischen der  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration im Löseversuch und der Dehnung im Betonversuch nachzuweisen. Er zeigte, dass das aus der Gesteinskörnung gelöste  $\text{SiO}_2$  durch das gelöste  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alumosilikatisch gebunden wird und somit für eine weitere schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion im Beton nicht mehr zur Verfügung steht. Das nicht gebundene  $\text{SiO}_2$  definierte er als  $\text{SiO}_2$ -Überschuss ( $\text{SiO}_{2\text{üb}}$ ) mit folgender Gleichung:

$$\text{SiO}_{2\text{üb}} = \text{SiO}_{2\text{ges}} - 1,4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3\text{ges}} \quad (10)$$

Dabei stellt der Zahlenwert 1,4 den aus  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Untersuchungen an alkalischen Lösungen ermittelten alumosilikatischen Bindungsfaktor der Kieselsäure dar. Der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss korreliert mit den Dehnungen, die im Betonversuch mit den entsprechenden Gesteinskörnungen ermittelt wurden.

Überträgt man diesen Zusammenhang auf die Zusatzstoffe, ergeben sich folgende Vermutungen:

- Der Aluminiumgehalt in der Lösung beeinflusst wie bei den Gesteinskörnungen den Löseprozess des  $\text{SiO}_2$  und trägt durch eine mögliche alumosilikatische Komplexbildung zu einer Reduzierung der wirksamen  $\text{SiO}_2$ -Konzentration aus dem Zusatzstoff bei.
- Je größer der negative  $\text{SiO}_2$ -Überschuss (mehr Aluminium als Silicium sind in Lösung) aus dem Zusatzstoff, desto mehr Aluminium steht für eine weitere Kieselsäurebindung bei der AKR zur Verfügung.
- Um eine AKR-vermeidende Wirkung im Beton durch den Zusatzstoff zu erreichen, wird möglichst ein geringer  $\text{SiO}_2$ -Überschuss angestrebt. Ein negativer  $\text{SiO}_2$ -Überschuss ( $\text{SiO}_{2\text{üb}} < 0$ ) resultiert demzufolge aus einem Aluminiumüberschuss. Dieses überschüssige  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus dem Zusatzstoff steht somit für das überschüssige  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung zur Verfügung und kann dieses alumosilikatisch binden.

Da folglich kein freies  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung vorhanden ist, ergibt sich die Vermutung, dass Zusatzstoffe, die einen negativen  $\text{SiO}_2$ -Überschuss in der Lösung aufweisen, eine AKR im Beton vermeiden.

Abbildung 5-5 (linkes Diagramm) zeigt die  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse aller untersuchten Zusatzstoffe in der Lösung über einen Zeitraum von 350 Tagen. Im rechten Diagramm ist der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss noch einmal für die Al-/Si-haltigen vergrößert dargestellt.

Zunächst lassen sich aus den  $\text{SiO}_2$ -Überschüssen der Zusatzstoffe wieder drei Bereiche abgrenzen, links die beiden Al-haltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox mit sehr niedrigen  $\text{SiO}_2$ -Überschüssen, rechts der Si-haltige Zusatzstoff MS mit einem sehr hohen  $\text{SiO}_2$ -Überschuss und dazwischen die Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe MK, FS 1, OFS 1, OFS 2 und SFA OP.

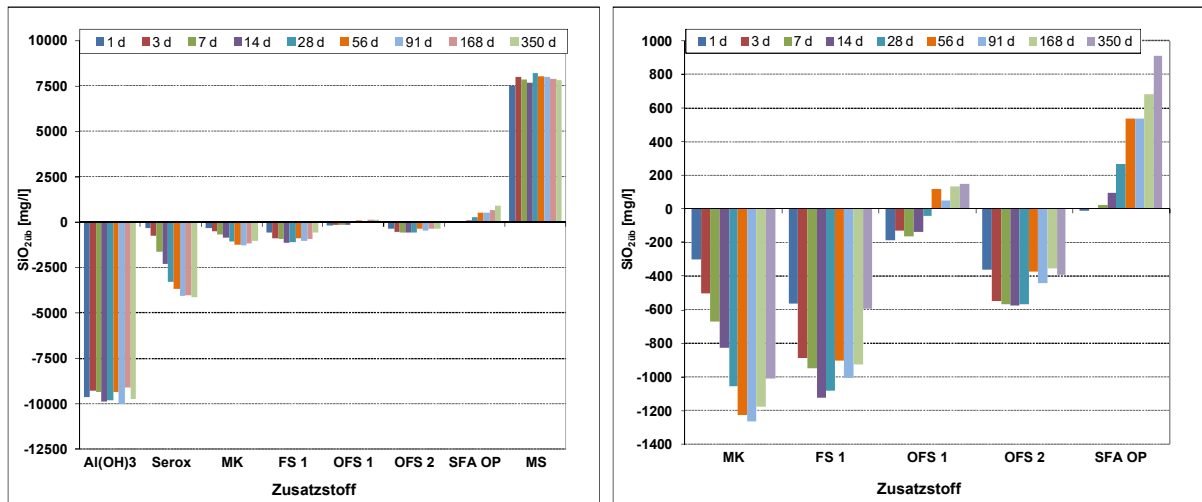


Abbildung 5-5: gelöste Mengen an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Zusatzstoffe bis 350 Tage Lagerung in 1 M KOH bei 40°C in mg/l; links für alle ZS, rechts die Al-/Si-haltigen ZS

Die Al-haltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox weisen die höchsten negativen  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse mit - 10031 mg/l ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) nach 91 Tagen bzw. - 4136 mg/l (Serox) nach 350 Tagen Lösedauer auf. Während bei  $\text{Al}(\text{OH})_3$  der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss mit zunehmender Lösedauer relativ konstant bleibt, nimmt dieser beim Zusatzstoff Serox kontinuierlich ab, d.h. Serox löst mit fortschreitender Lagerungsdauer in 1 M KOH-Lösung mehr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als  $\text{SiO}_2$ .

Im Umkehrschluss bedeutet dies bezogen auf die oben angeführte Vermutung, dass beide Al-haltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox sehr viel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Lösung geben, welches das gelöste  $\text{SiO}_2$  nicht nur vollständig bindet, sondern auch noch für weitere Reaktionen, z.B. die AKR-Vermeidung, zur Verfügung steht. Demzufolge wird eine AKR verhindert, was sich anhand der Dehnungen der Balken mit den Zusatzstoffen widerspiegeln sollte. Dass dieser einfache Zusammenhang nicht ohne weiteres von den Gesteinskörnungen auf die Zusatzstoffe übertragen werden kann, belegen die Betonversuche bei 40°C mit dem Al-haltigen Zusatzstoff Serox. Die Dehnungen der Balken mit der alkaliempfindlichen Gesteinskörnung GK 4 werden durch die Zugabe des Zusatzstoffes Serox nicht reduziert. Dies konnte bereits im Kapitel 5.1.1 nachgewiesen werden. Ein ähnliches Ergebnis ist durch die Zugabe von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zu erwarten, kann aber anhand von Dehnungskurven in dieser Arbeit nicht belegt werden, da es bei Zugabe von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zum Beton zum sofortigen Abbinden kommt.

Dass durch die aluminiumhaltigen Zusatzstoffe trotz ihres hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Lösepotentials und dem daraus resultierenden hohen negativen  $\text{SiO}_2$ -Überschuss die Dehnungen im Beton nicht reduziert werden können, deutet auf weitere Reaktionen des Aluminiums im System Beton hin, was im Kapitel 5.3 untersucht wird.

Die  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse der Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe MK, FS 1, OFS 1, OFS 2 und SFA OP unterscheiden sich deutlich voneinander, wie in der Abbildung 5-5 (rechtes Diagramm) zu

sehen. Daraus geht hervor, dass durch den Zusatzstoff MK der geringste  $\text{SiO}_2$ -Überschuss mit -1264 mg/l nach 91 Tagen Lagerung in 1 M KOH-Lösung erreicht wird. Das heißt, es befindet sich mehr gelöstes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als  $\text{SiO}_2$  in Lösung. Im weiteren Reaktionsverlauf steigt der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss, bedingt durch die Abnahme der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration an. Ähnlich verhält es sich mit dem Zusatzstoff FS 1, bei dem bereits nach 14 Tagen KOH-Lagerung ein  $\text{SiO}_2$ -Überschuss von -1123 mg/l in der Lösung bestimmt wurde. Ab dem 14. Lagerungstag nimmt der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss ebenfalls bedingt durch die Abnahme der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration mit zunehmender Lagerungsdauer kontinuierlich zu. Möglicherweise wird das  $\text{SiO}_2$  durch das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alumosilikatisch gebunden und fällt aus. Diese alumosilikatischen Komplexe werden bei der ICP-OES-Messung der Lösungsphase nicht erfasst. Weiterhin korreliert die Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses mit der ansteigenden Dehnung der Betonbalken mit alkaliempfindlicher GK 4 und zugesetztem FS 1. Dies bedeutet, dass aufgrund der Aluminiumkonzentrationsabnahme und dem daraus resultierenden  $\text{SiO}_{2\text{ub}}$ -Anstieg nicht mehr genügend Aluminium zur Verfügung steht, was das betonschädigende  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung „abpuffern“ kann. Die Folge ist eine Dehnungszunahme der Balken aufgrund zunehmender AKR im Beton.

Ein ähnliches Ergebnis liefert der Al-/Si-haltige Zusatzstoff OFS 2. Der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss ist mit - 578 mg/l zwar im Vergleich zum  $\text{SiO}_2$ -Überschuss des Zusatzstoffes FS 1 nur etwa halb so groß, steigt aber mit zunehmender Lagerungszeit nicht ganz so stark an. Auch nach 350 Tagen KOH-Lagerung ist noch mehr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als  $\text{SiO}_2$  in Lösung. Der kontinuierliche Anstieg des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses lässt auch hier wieder auf ein langsames „Versagen“ der AKR-vermeidenden Wirkung des Zusatzstoffes OFS 2 im Beton schließen und würde die späte Zunahme der Dehnung der Betonbalken erklären. Weiterhin ist der geringere  $\text{SiO}_2$ -Überschuss durch den Zusatzstoff OFS 2 gegenüber dem Zusatzstoff FS 1 ein Indiz dafür, dass dem Beton eine größere Menge an OFS 2 zugegeben werden muss, um dieselbe AKR-inhibierende Wirkung eines FS 1 zu erreichen.

Der Al-/Si-haltige Zusatzstoff OFS 1, hinsichtlich der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung nahezu mit dem Zusatzstoff OFS 2 identisch, zeigte im Löseprozess gegenüber dem OFS 2 geringere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und höhere  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen in der alkalischen Lösung. Das Resultat ist demzufolge auch ein geringerer  $\text{SiO}_2$ -Überschuss. Interessanterweise nimmt dieser mit zunehmender Lagerungszeit von - 187 mg/l (1-Tages-Messung) auf + 145 mg/l (350-Tage-Messung) kontinuierlich zu. (Der 56-Tage-Wert geht in diese Betrachtung nicht mit ein, da dieser bei allen Zusatzstoffen gleichermaßen abweicht, was auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist.) Bis zu einer Reaktionsdauer von 28 Tagen wird in der Lösung aus dem Zusatzstoff OFS 1 noch mehr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelöst als  $\text{SiO}_2$ . Ab diesem Zeitpunkt kehrt sich anschließend mit fortschreitender Lösedauer der Prozess um. In der Lösung nimmt dann die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration schneller zu als die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration, was bedeutet,



dass nicht mehr genügend Aluminium in der Lösung vorhanden ist, um das  $\text{SiO}_2$  aluminosilikatisch zu binden. Die AKR im Beton kann dadurch nicht mehr verhindert werden, was mit einem Dehnungsanstieg der Betonbalken einhergeht. Die AKR-vermeidende Wirkung des Zusatzstoffes nimmt ab, der Zusatzstoff „versagt“.

Konnte bisher anhand der  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse eine Korrelation zu den Dehnungen der Balken im  $40^\circ\text{C}$ -Betonversuch gezeigt werden, ist dies bei der Verwendung des Al-/Si-haltigen Zusatzstoffes SFA OP nicht mehr möglich. Nach einem Tag KOH-Lagerung konnte noch ein geringer Aluminiumüberschuss in Form eines negativen  $\text{SiO}_2$ -Überschusses nachgewiesen werden. Anschließend nimmt der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss mit zunehmender Versuchszeit zu, d.h. es wird wesentlich weniger  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus dem Zusatzstoff SFA OP gelöst als  $\text{SiO}_2$ . Demzufolge steht nicht genügend Aluminium zur Verfügung, um eine AKR durch die aluminosilikatische Bindung des  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung zu verhindern. Die Dehnungen der Betonbalken mit alkaliempfindlicher GK 4 und dem Zusatzstoff SFA OP werden zwar gegenüber den Balkendehnungen ohne Zusatzstoff deutlich reduziert, der Grenzwert von  $0,6 \text{ mm/m}$  dennoch nach 34,3 Monaten überschritten. Allerdings stehen der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss aus dem Zusatzstoff SFA OP, der wesentlich höher ist als der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss aus dem Zusatzstoff OFS 1, in keinem Verhältnis zu den entsprechenden Balkendehnungen im Betonversuch, denn theoretisch müsste die Dehnung der Balken mit SFA OP aufgrund des höheren  $\text{SiO}_2$ -Überschusses in der alkalischen Lösung höher sein und der Grenzwert von  $0,6 \text{ mm/m}$  wesentlich eher erreicht werden als bei Verwendung des Zusatzstoffes OFS 1. Dass dem nicht so ist, konnte bereits gezeigt werden. Aus diesem Ergebnis ist abzuleiten, dass außer dem Löseprozess noch andere Reaktionen der Zusatzstoffe die Dehnung der entsprechenden Betonbalken beeinflussen, auf die in späteren Kapiteln der Arbeit eingegangen wird.

Durch den siliciumhaltigen Zusatzstoff MS ergibt sich aufgrund der überaus hohen  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der alkalischen Lösung der höchste  $\text{SiO}_2$ -Überschuss von  $8034 \text{ mg/l}$  nach 56 Tagen. Mit zunehmender Lösedauer nimmt dieser nur noch geringfügig ab. Eine Korrelation des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses mit den entsprechenden Dehnungen im Beton durch die Zugabe von MS ist nicht gegeben. Die AKR-vermeidende Wirkung des Zusatzstoffes MS beruht auch nicht auf einer aluminosilikatischen Bindung. Vielmehr wird aufgrund der hohen  $\text{SiO}_2$ -Konzentration der pH-Wert der Porenlösung bei den Hydratationsprozessen abgesenkt, wie durch [Sch04] u.a. nachgewiesen. Dadurch wird das Herauslösen des schädigenden  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung blockiert und eine AKR vermindert. Auf diesen Zusammenhang wird im Kapitel 5.3 näher eingegangen.

Aus den vorangegangenen Ausführungen konnte gezeigt werden, dass es anhand des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses aus den Löseversuchen der Zusatzstoffe bei  $40^\circ\text{C}$  in  $1 \text{ M KOH}$ -Lösung mit

einem Feststoff-Laugenverhältnis von 1:100 nicht möglich ist, einen eindeutigen Zusammenhang zu identifizieren, wie auch aus der grafischen Darstellung in der Abbildung 5-6 erkennbar. Somit ist auch eine zielsichere Vorhersage hinsichtlich der AKR-vermeidenden Wirkung allein anhand des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses aus den Löseversuchen der Zusatzstoffe unter diesen Bedingungen nicht möglich.

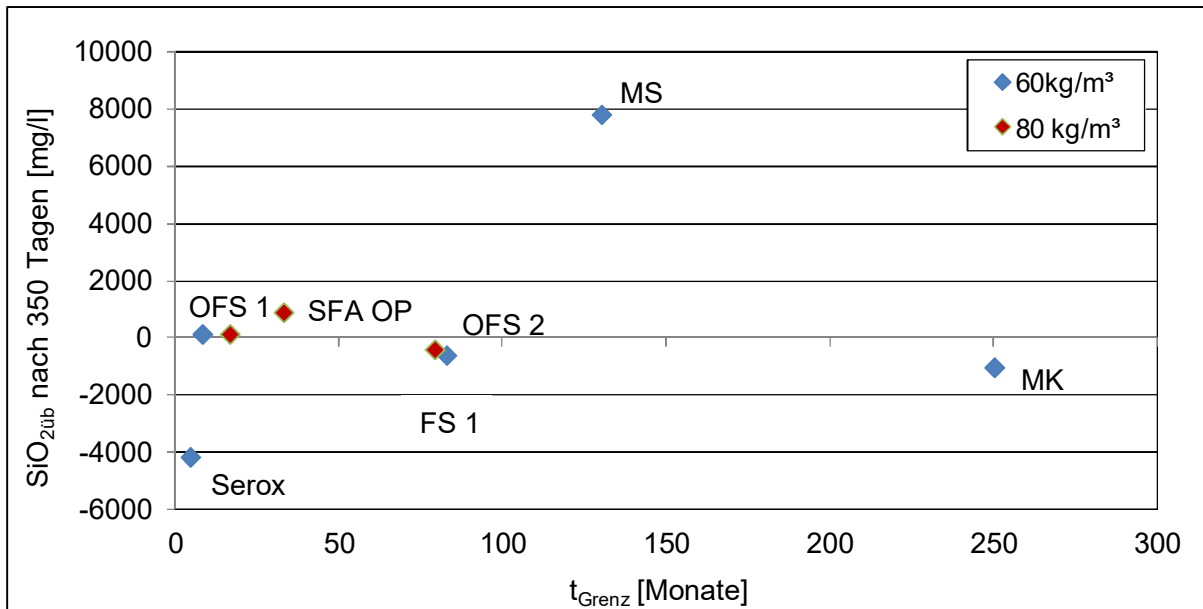


Abbildung 5-6: Gegenüberstellung  $\text{SiO}_2$ -Überschuss der Zusatzstoffe aus Löseversuch ( $40^\circ\text{C}$ , 1 M KOH, F/L = 1:100) mit  $t_{\text{Grenz}}$  aus Betonversuch ( $40^\circ\text{C}$ , NK-Lagerung)

### 5.2.2 Löseversuche bei $80^\circ\text{C}$ (Feststoff-Laugenverhältnis 1:100 und 1:1000)

Nachdem die nahezu realen Bedingungen außer dem Feststoff-Lösungsverhältnis aus dem Betonversuch (Temperatur, pH-Wert der Porenlösung) in den Löseversuchen bei  $40^\circ\text{C}$  in 1 M KOH-Lösung angewendet wurden, findet nun eine Betrachtung der Löseprozesse der Zusatzstoffe unter beschleunigten Bedingungen statt. Sie dienen dazu, schneller zu Ergebnissen zu kommen und eventuell zur Klärung der Probleme mit der Korrelation der  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse aus den Löseversuchen der Zusatzstoffe mit den entsprechenden Dehnungen im Beton beizutragen. Dazu werden zwei wesentliche Versuchsparameter verändert, zum einen die Temperatur (Erhöhung der Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  auf  $80^\circ\text{C}$ ) und zum anderen die Konzentration der KOH-Lösung von 1 M (Bedingungen bei  $40^\circ\text{C}$ ) auf 0,1 M. Des Weiteren werden abweichend vom  $40^\circ\text{C}$ -Löseversuch die Feststoff- und Laugemenge von 10 g auf 1 g Feststoff bzw. 1000 g Lauge auf 100 g bei gleichbleibendem Feststoff-Laugenverhältnis reduziert. Die Laugemenge wurde aus dem BTU-SP-Test [Bac07] übernommen.

Wie sich die veränderten Bedingungen auf das Löseverhalten der verschiedenen Zusatzstoffe auswirken, soll zunächst anhand der  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen untersucht werden.

### 5.2.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen in der alkalischen Lösung (0,1 M KOH)

In den beiden Diagrammen der Abbildung 5-7 sind die alkalilöslichen  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteile der Zusatzstoffe über einen Zeitraum von 14 Tagen dargestellt. Das Verhältnis von Feststoff zu KOH-Lösung beträgt 1:100. Die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration des Zusatzstoffes MS bezieht sich abweichend von den anderen Zusatzstoffen auf die rechte Ordinate.

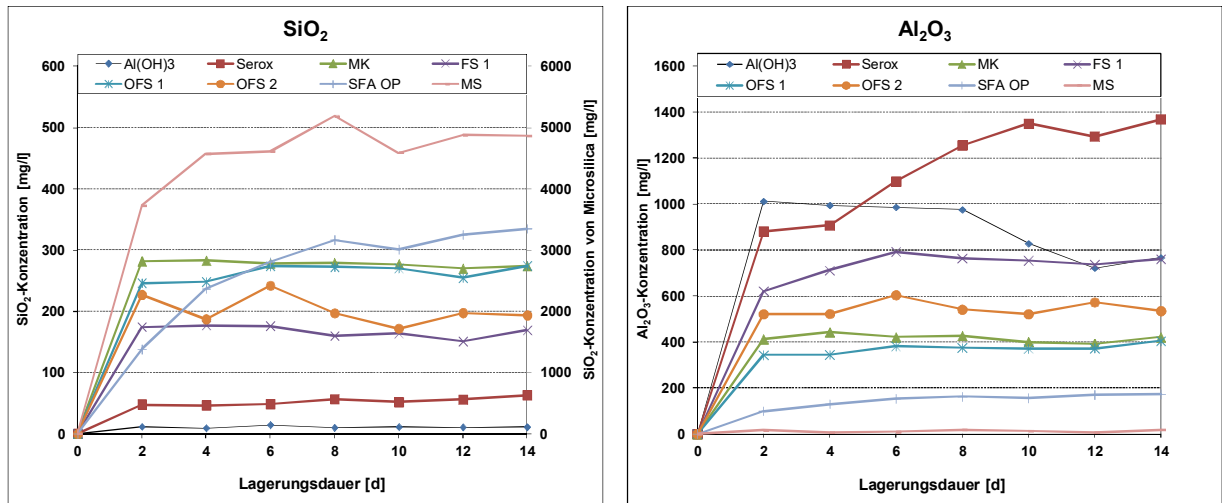


Abbildung 5-7: Konzentrationen an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Zusatzstoffe nach 14-tägiger Lagerung in 0,1 M KOH bei 80°C in mg/l;  $\text{SiO}_2$ -Konzentration von MS bezogen auf die rechte Ordinate

#### Siliciumkonzentration

Aus der Abbildung 5-7 ergeben sich analog zu den Löseversuchen bei 40°C wieder drei Bereiche aus der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration:

1. einen oberen Bereich gekennzeichnet durch sehr hohe  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen durch den siliciumhaltigen Zusatzstoff MS,
2. einen mittleren Bereich zwischen ~ 150 bis 330 mg/l, der die Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe repräsentiert und
3. einen unteren Bereich mit sehr niedrigen  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen aus den Al-haltigen Zusatzstoffen  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox.

Der siliciumhaltige Zusatzstoff MS löst innerhalb kürzester Zeit erwartungsgemäß sehr hohe Mengen an  $\text{SiO}_2$ . Die Konzentrationen erreichen nach 4 Tagen KOH-Lagerung bereits einen Wert von 4571 mg/l und steigen im weiteren Verlauf auf ein Maximum von 5186 mg/l. Dies entspricht einer gelösten  $\text{SiO}_2$ -Menge von ca. 52 % bezogen auf die Einwaage.

Bei den aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffen zeigt sich bei einem Vergleich der Zusatzstoffe FS 1 und SFA OP, dass beide Zusatzstoffe, die sich z.B. hinsichtlich ihrer  $\text{SiO}_2$ -Gehalte in der chemischen Zusammensetzung (55,07 M.-% FS 1, 58,37 M.-% SFA OP) nicht

wesentlich unterscheiden, in den entsprechenden Lösekurven doch einen deutlichen Unterschied zeigen. Während FS 1 sein Potential an  $\text{SiO}_2$  mit 177 mg/l bereits nach 2 d in Lösung gibt, was einem Anteil von lediglich 1,8% bezogen auf die Einwaage entspricht, erhöht sich beim Zusatzstoff SFA OP die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration mit zunehmender Lagerungsdauer und liegt mit 335 mg/l  $\text{SiO}_2$  deutlich über dem des Zusatzstoffes FS 1. Dabei werden beim Zusatzstoff SFA OP 3,4% der Einwaage gelöst. Das schnelle Lösepotential an  $\text{SiO}_2$  beim FS 1 lässt sich sowohl auf den höheren amorphen Anteil als auch auf die größere Oberfläche zurückführen. Der Zusatzstoff SFA OP mit einem wesentlich geringeren amorphen Anteil und der gleichzeitig kleineren Oberfläche benötigt dagegen wesentlich mehr Zeit,  $\text{SiO}_2$  in Lösung zu geben. Weiterhin ist der kristalline Anteil bei SFA OP höher. Wahrscheinlich werden die schwer löslichen kristallinen Bestandteile später gelöst, was den Anstieg der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration erklärt.

Die anderen Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe MK, OFS 1 und OFS 2 geben wie der Zusatzstoff FS 1 gleich von Beginn (2 d) an  $\text{SiO}_2$  in Lösung. Danach bleibt die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration relativ konstant. Die Konzentrationen liegen im Bereich zwischen 227 mg/l (OFS 2) und 282 mg/l (MK). Interessant ist, dass sich auch diese drei Zusatzstoffe maximal zwischen 2,4% und 2,8% der Einwaage lösen.

Die aluminiumhaltigen Zusatzstoffe Serox und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zeigen mit 63 mg/l und 12 mg/l erwartungsgemäß sehr geringe Mengen an gelöstem  $\text{SiO}_2$ , da diese Zusatzstoffe überwiegend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehen. Dementsprechend gering sind die gelösten Anteile der Zusatzstoffe bezogen auf die Einwaage mit 0,2% ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) und 0,6% (Serox).

### **Aluminiumkonzentration**

Anhand der Aluminiumkonzentrationen (Abbildung 5-7) lassen sich die unterschiedlichen Zusatzstoffe ebenso in drei Gruppen einteilen.

Die aluminiumhaltigen Zusatzstoffe liefern in der Lösung auch die höchsten Konzentrationen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Diese liegen im Bereich von 1013 mg/l ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) und 1370 mg/l (Serox). Interessant dabei ist, dass der Zusatzstoff  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gleich von Anfang an sein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Potential in Lösung gibt und dabei 10,1% der Einwaage gelöst werden. Ab dem 8. Lagerungstag nimmt die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration in der Lösung mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  stark ab, was darauf hindeutet, dass neben dem Löseprozess noch andere Reaktionen ablaufen, bei denen wahrscheinlich gebundenes Aluminium als Feststoff ausfällt.

Beim Zusatzstoff Serox nimmt dagegen im Vergleich zum Zusatzstoff  $\text{Al}(\text{OH})_3$  die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Menge proportional zur Lagerungszeit zu. Dabei scheint die maximal lösliche Menge an Aluminium, die bis zu diesem Zeitpunkt 13,7% der Einwaage beträgt, nach 14 Tagen noch

nicht erreicht zu sein. Eine mögliche Ursache des schnellen Lösepotentials von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gegenüber Serox könnte einerseits in der größeren spezifischen Oberfläche, andererseits aber auch im größeren amorphen Anteil liegen. Serox besitzt dagegen einen sehr viel größeren kristallinen Anteil (Spinell, Korund, Boehmit), aus dem Aluminium wesentlich weniger und langsamer gelöst wird. Dies benötigt mehr Reaktionszeit, würde dennoch den späteren Anstieg der Aluminiumkonzentration erklären.

Anhand der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen der Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox lässt sich bestätigen, dass ein hoher Aluminium- bzw. niedriger Siliciumanteil im Feststoff nicht gleichbedeutend ist mit hohen bzw. niedrigen Mengen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  in der Lösung.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gibt trotz seines höheren Anteils weniger Aluminium in Lösung als Serox, obwohl sich der Zusatzstoff  $\text{Al}(\text{OH})_3$  besser lösen müsste als Serox, da es viel reaktiver aufgrund seiner größeren Oberfläche und dem höheren amorphen Anteil sein sollte. Möglicherweise hat bei den Löseversuchen mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  unter den angewandten Versuchsbedingungen eine Phasenneubildung stattgefunden, wobei feste Reaktionsprodukte ausfallen und damit die Al-Konzentration abnimmt.

Die aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffe lösen ganz unterschiedliche Mengen an Aluminium. Die höchsten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen wurden beim Zusatzstoff FS 1 gemessen. Diese steigen innerhalb der ersten 2 bis 6 Tage KOH-Lagerung von 622 mg/l auf 793 mg/l an und verlaufen danach relativ konstant. Die maximal lösliche Menge an Aluminium von ca. 8% bezogen auf die Einwaage scheint innerhalb dieses Zeitraumes in Lösung gegangen zu sein.

Die geringste Aluminium-Konzentration konnte dagegen beim Zusatzstoff SFA OP ermittelt werden. Diese steigt innerhalb der 14 Tage Lagerungszeit kontinuierlich bis auf 173 mg/l an. Aufgrund des geringen, aber doch stetigen Anstieges der Konzentration scheint auch hier, ähnlich wie beim Zusatzstoff Serox das maximal lösliche Potential an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  noch nicht erreicht. Aus dem Zusatzstoff Serox wurden bis zu diesem Zeitpunkt lediglich 1,7% bezogen auf die Einwaage gelöst und somit wesentlich weniger als aus dem Zusatzstoff FS 1. Der Anstieg der Aluminiumkonzentration durch den Zusatzstoff SFA OP lässt sich ähnlich wie beim Al-haltigen Zusatzstoff Serox auf die mineralogische Zusammensetzung zurückführen. Der kristalline Anteil bei Serox ist mit 53,1% größer als der amorphe Anteil und besteht hauptsächlich aus Mullit (Quarz in wesentlich geringeren Anteilen). Aus diesem kristallinen Anteil wird Aluminium wesentlich langsamer gelöst, was den kontinuierlichen Anstieg der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration erklärt.

Die beiden Zusatzstoffe OFS 1 und MK zeigen innerhalb der 14 Tage Lagerung in alkalischer Lösung fast identische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen. Dabei werden innerhalb der Versuchszeit maximal 4,1% (405 mg/l) aus dem Zusatzstoff OFS 1 und 4,4% (443 mg/l) aus MK gelöst.

Der Zusatzstoff OFS 2, der sich in der chemischen Zusammensetzung im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Gehalte vom Zusatzstoff OFS 1 nicht unterscheidet, gibt in der KOH-Lösung wesentlich mehr Aluminium in Lösung als OFS 1. Die gemessene maximale  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration von 604 mg/l, was einem Anteil von 6% bezogen auf die Einwaage entspricht, liegt damit deutlich über der des OFS 1 mit 405 mg/l.

Die Aluminiumkonzentration in der KOH-Lösung fällt durch den siliciumhaltigen Zusatzstoff MS erwartungsgemäß sehr gering aus. Werte, die hier gemessen wurden, deuten darauf hin, dass der Zusatzstoff nicht zu 100% aus amorphem  $\text{SiO}_2$  besteht, sondern Spuren von Verunreinigungen enthält.

In der Abbildung 5-8 sind für die Zusatzstoffe die molaren Verhältnisse von Silicium zu Aluminium sowohl im Feststoff als auch nach 14-tägiger KOH-Behandlung dargestellt. Aufgrund des hohen Si-Anteils im Zusatzstoff MS beziehen sich die entsprechenden Werte im Diagramm auf die rechte Ordinate.

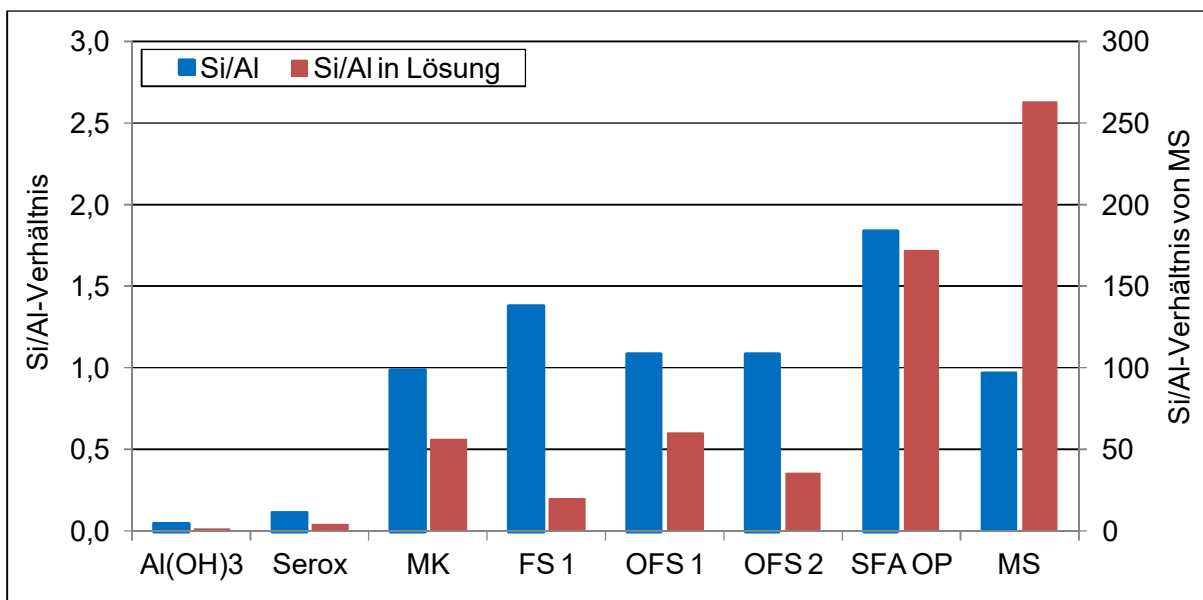


Abbildung 5-8: Vergleich des molaren Verhältnisses von Silicium zu Aluminium im Feststoff und nach 14 Tagen Lagerung in 0,1 M KOH, 80°C

Vergleicht man die aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffe untereinander (Abbildung 5-8), so zeigt sich, dass diese Zusatzstoffe bezogen auf ihre chemische Zusammensetzung alle mehr Silicium als Aluminium enthalten, ausgedrückt durch ein hohes molares Si/Al-Verhältnis. Nach 14-tägiger Lagerung in 0,1 M KOH bei 80°C liefern diese Zusatzstoffe bis auf SFA OP allerdings im Verhältnis mehr Aluminium als Silicium in Lösung. FS 1, der gegenüber den Zusatzstoffen MK, OFS 1 und OFS 2 ein weitaus höheres Si/Al-Verhältnis im Feststoff besitzt, zeigt in der Lösung das geringste Si/Al-Verhältnis, d.h. aus diesem Zusatzstoff wird mehr Aluminium als Silicium gelöst. Bei den Zusatzstoffen OFS 1 und MK konnten dagegen die größten Si/Al-Verhältnisse in der Lösung bestimmt werden.

Letztendlich lässt sich feststellen, dass bei vier von fünf Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen das molare Verhältnis zwischen Silicium zu Aluminium in der Lösung deutlich kleiner ist als im Feststoff. Beim Zusatzstoff SFA OP bleibt es dagegen nahezu konstant, was darauf hindeutet, dass sich Al- und Si-haltige Bestandteile im selben Verhältnis lösen wie im Feststoff vorhanden.

### 5.2.2.2 Vergleich der Löseversuche 40°C und 1 M KOH mit 80°C und 0,1 M KOH

Ein Vergleich der Löseversuche bei 40°C in 1 M KOH-Lösung mit den Löseversuchen bei 80°C in 0,1 M KOH-Lösung soll zeigen, wie sich die veränderten Bedingungen (Temperatur, pH-Wert) auf das Löseverhalten der Zusatzstoffe auswirken. Dazu werden zum einen die maximalen Konzentrationen an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabelle 5-3), die innerhalb der Versuchsdauer gemessen wurden, und zum anderen die molaren Si/Al-Verhältnisse gegenübergestellt (Abbildung 5-9).

*Tabelle 5-3: Vergleich der SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen der Zusatzstoffe in den Löseversuchen bei 40°C (1 M KOH-Lösung) und 80°C (0,1 M KOH-Lösung), F/L = 1:100*

Zusatzstoff	SiO <sub>2</sub> [mg/l] 40°C/max. bis 350d	SiO <sub>2</sub> [mg/l] 80°C/max. bis 14d	Faktor	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mg/l] 40°C/max. bis 350d	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mg/l] 80°C/max. bis 14d	Faktor
Al(OH) <sub>3</sub>	31	15	0,5	7180	1406	0,2
Serox	187	63	0,3	3311	1370	0,4
MK	836	283	0,3	1481	443	0,3
FS 1	910	177	0,2	1428	793	0,6
OFS 1	1301	274	0,2	934	405	0,4
OFS 2	1093	242	0,2	1063	604	0,6
SFA OP	1850	335	0,2	776	173	0,2
MS	8067	5186	0,6	49	17	0,3

Aus dem Vergleich der maximal gelösten Mengen an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergibt sich, dass sowohl die SiO<sub>2</sub>- als auch die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen durch die Erhöhung der Temperatur um 40 K und die Änderung der Konzentration der alkalischen Lösung von 1 M auf 0,1 M bei allen Zusatzstoffen deutlich niedriger ausfallen. Das bedeutet, dass durch die veränderten Bedingungen das Löseverhalten der Zusatzstoffe wesentlich gebremst wird.

Es werden nicht die Konzentrationen absolut verringert, sondern auch das Si/Al-Verhältnis, was bedeutet, dass besonders die SiO<sub>2</sub>-Komponente weniger gelöst wird, wie aus der Abbildung 5-9 ersichtlich. Zu beachten bei dieser Darstellung ist der Bezug des molaren Si/Al-Verhältnisses von MS auf die rechte Ordinate aufgrund der hohen Siliciumkonzentration.

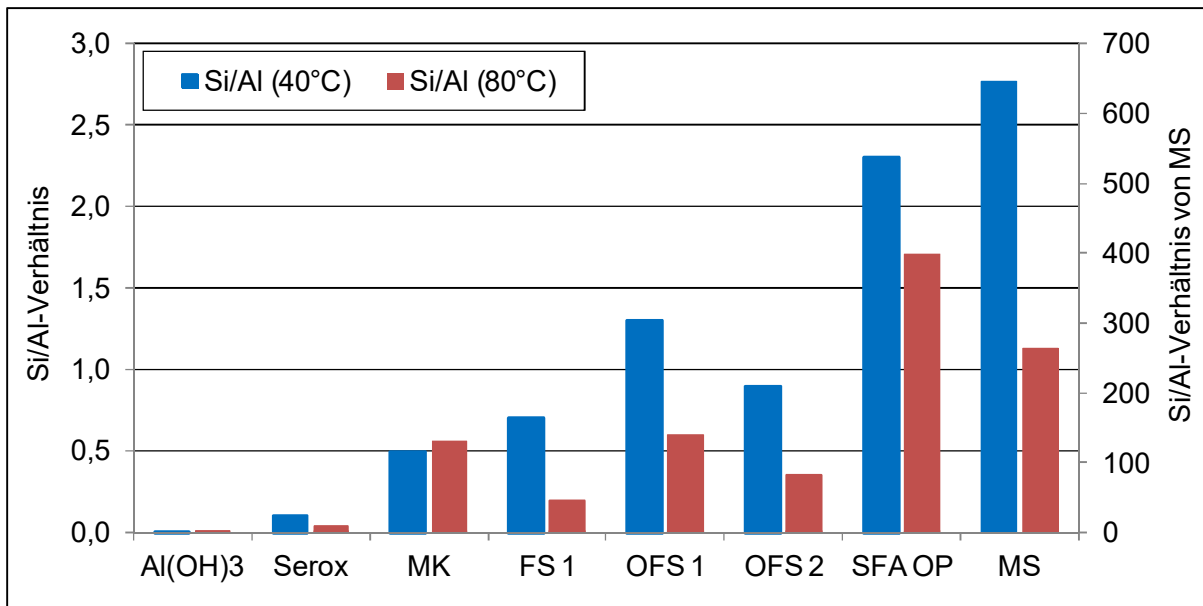


Abbildung 5-9: Vergleich der molaren Si/Al-Verhältnisse in Lösung bei 40°C, 1 M KOH und 80°C, 0,1 M KOH

Aus den aluminiumhaltigen Zusatzstoffen Al(OH)<sub>3</sub> und Serox verringern sich die SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen bei 80°C (0,1 M) um den Faktor 0,5 bei Al(OH)<sub>3</sub> bzw. 0,3 bei Serox. Ähnlich sieht es bei der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration aus. Durch die veränderten Bedingungen wird auch die Löslichkeit des Aluminiums um den Faktor 0,2 bei Al(OH)<sub>3</sub> bzw. 0,4 beim Zusatzstoff Serox reduziert. Dies wirkt sich dementsprechend gering auf das molare Si/Al-Verhältnis in den Lösungen aus. Beim Zusatzstoff Al(OH)<sub>3</sub> liegen diese aufgrund der sehr geringen SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen nahezu bei 0. Ähnlich verhält es sich beim Zusatzstoff Serox, dessen molares Si/Al-Verhältnis sich von 0,11 bei 40°C (1 M KOH) auf 0,04 bei 80°C (0,1 M KOH) verringert. Diese geringen Differenzen lassen den Schluss zu, dass die veränderten Bedingungen bei den Al-haltigen Zusatzstoffen keinen nennenswerten Einfluss auf das molare Si/Al-Verhältnis haben. Es werden zwar bei den 40°C-Löseversuchen höhere Konzentrationen erreicht, jedoch Aluminium und Silicium bei beiden Versuchsbedingungen im gleichen Verhältnis gelöst.

Bei den aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffen wirken sich dagegen die veränderten Bedingungen geringfügig auf die SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen aber wesentlich stärker auf das molare Si/Al-Verhältnis aus. Auffällig ist vor allem die Tatsache, dass die Löslichkeit von Silicium bei allen Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen gleichermaßen durch die Änderung von 40°C und 1 M KOH auf 80°C und 0,1 M KOH um den Faktor 0,2 abnimmt, einzige Ausnahme bildet der Zusatzstoff MK mit dem Faktor 0,3. Dagegen löst sich Aluminium unter den veränderten Bedingungen in Abhängigkeit vom Zusatzstoff unterschiedlich. Während sich bei den Zusatzstoffen FS 1 und OFS 2 die Löslichkeit des Aluminiums um den Faktor 0,6 verringert, reduziert sich bei den Zusatzstoffen OFS 1 und SFA OP die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration durch die veränderten Lösebedingungen um den Faktor 0,4 (OFS 1), 0,3 (MK) bzw. 0,2 (SFA OP).



Vergleicht man die molaren Si/Al-Verhältnisse aus den Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen, fällt auf, dass diese sich durch die Erhöhung der Temperatur und die Verringerung der KOH-Konzentration reduzieren. Beim Zusatzstoff FS 1 verringert sich das Verhältnis um den Faktor 3,6, d.h. bei 40°C (1 M) lag das Si/Al-Verhältnis bei 0,7 und nahm auf ein Si/Al-Verhältnis von 0,2 ab. Das bedeutet, dass bevorzugt Aluminium gelöst wird. Ähnlich verhält es sich bei den Zusatzstoffen OFS 2 und OFS 1. Eine Abnahme des molaren Si/Al-Verhältnisses erfolgt bei OFS 2 von 0,9 auf 0,4. Bei OFS 1 halbiert sich das Verhältnis sogar von 1,3 auf 0,6 Si/Al durch die veränderten Bedingungen. Der Zusatzstoff SFA OP löst ebenfalls aufgrund der Temperaturerhöhung und der Verringerung der KOH-Konzentration absolut und relativ weniger Silicium als Aluminium, mit der Folge einer Verringerung des molaren Si/Al-Verhältnisses von 2,3 auf 1,7. Insgesamt scheint sich damit eine Veränderung der Lösebedingungen bei SFA OP weniger auszuwirken als bei den anderen Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen. Anders verhält es sich dagegen beim Zusatzstoff MK, bei dem kein nennenswerter Einfluss auf das molare Si/Al-Verhältnis unter den veränderten Bedingungen festgestellt werden kann.

Aus dem *siliciumhaltigen Zusatzstoff* MS wird im Vergleich zu den 40°C-Löseversuchen beim 80°C-Löseversuch wesentlich weniger SiO<sub>2</sub> aus dem Zusatzstoff gelöst, was einem Faktor von 0,6 entspricht. Das molare Si/Al-Verhältnis reduziert sich von 647 um mehr als die Hälfte auf 263. Anhand dieser Ergebnisse zeigt sich, dass eine Temperaturerhöhung mit gleichzeitiger Verringerung der KOH-Konzentration bei gleichbleibendem Feststoff-Laugenverhältnis die SiO<sub>2</sub>-Löslichkeit der Zusatzstoffe in alkalischer Lösung überproportional beeinflusst.

Wie sich dagegen eine Veränderung des Feststoff-Laugenverhältnisses bei gleichbleibender Temperatur (80°C) und KOH-Konzentration (0,1 M) auf die Löslichkeit der verschiedenen Zusatzstoffe auswirkt, wird in Kapitel 5.2.2.4 untersucht.

Zunächst soll gezeigt werden, ob ein Zusammenhang zwischen den SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen bei den 80°C-Löseversuchen und den daraus resultierenden SiO<sub>2</sub>-Überschüssen mit den Dehnungen und der daraus abgeleiteten Wirkung der Zusatzstoffe besteht.

### **5.2.2.3 Vergleich 80°C-Löseversuch mit den Dehnungen der Balken beim 40°C-Betonversuch**

Dazu wird analog zu den Löseversuchen bei 40°C in 1 M KOH-Lösung auch bei den 80°C-Löseversuchen der Vergleich zwischen der überschüssigen Kieselsäure (SiO<sub>2</sub><sup>üb</sup>), bestimmt aus den SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen, mit den entsprechenden Dehnungen im 40°C-Betonversuch herangezogen.

Zunächst werden die  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse aus dem  $80^\circ\text{C}$ -Löseversuch (0,1 M KOH, F/L = 1:100) der Zusatzstoffe mit Hilfe der grafischen Darstellungen in der Abbildung 5-10 genauer betrachtet.

Aus den  $\text{SiO}_2$ -Überschüssen der Zusatzstoffe lassen sich wie auch schon bei den  $40^\circ\text{C}$ -Löseversuchen wieder drei Bereiche abgrenzen, links die beiden Al-haltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox mit sehr niedrigen  $\text{SiO}_2$ -Überschüssen, rechts der Si-haltige Zusatzstoff MS mit einem sehr hohen  $\text{SiO}_2$ -Überschuss und dazwischen die Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe MK, FS 1, OFS 1, OFS 2 und SFA OP.

Die Al-haltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox weisen erwartungsgemäß und analog zu den  $40^\circ\text{C}$ -Löseversuchen die niedrigsten  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse mit - 1406 mg/l ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) nach 2 Tagen bzw. - 1854 mg/l (Serox) nach 14 Tagen Lösedauer in 0,1 M KOH auf. Während bei  $\text{Al}(\text{OH})_3$  der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss mit fortschreitender Lösedauer steigt, nimmt dieser beim Zusatzstoff Serox kontinuierlich ab, d.h. aus  $\text{Al}(\text{OH})_3$  löst sich mit fortschreitender Lagerungsdauer in 0,1 M KOH-Lösung absolut und relativ mehr  $\text{SiO}_2$  als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , während es sich beim Zusatzstoff Serox genau umgekehrt verhält.

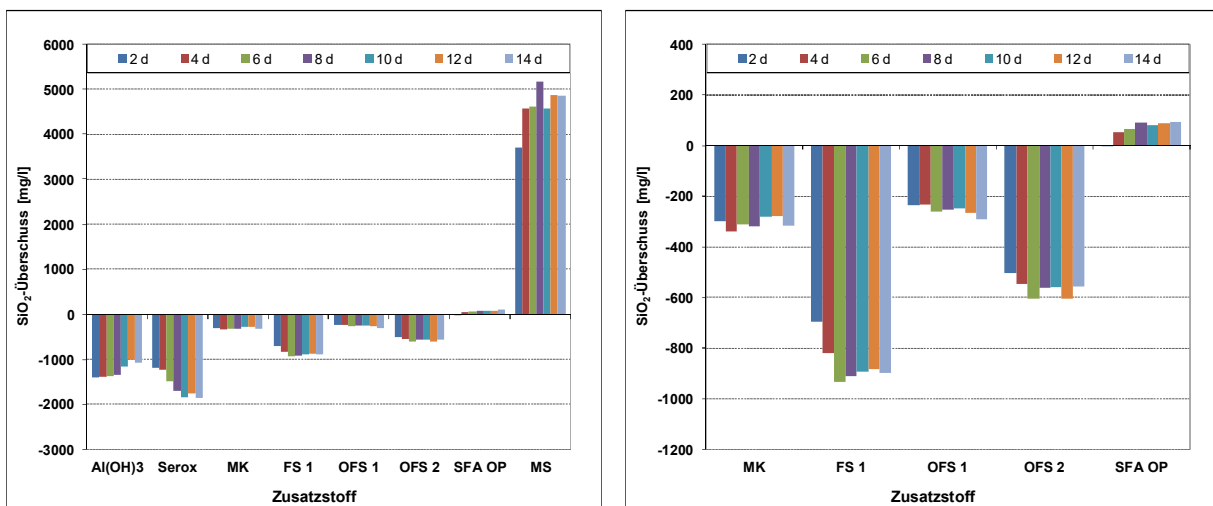


Abbildung 5-10: berechneter  $\text{SiO}_2$ -Überschuss in mg/l der Zusatzstoffe in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer; 0,1 M KOH,  $80^\circ\text{C}$ ; links für alle ZS, rechts die Al-/Si-haltigen ZS

Aufgrund des sehr geringen  $\text{SiO}_2$ -Überschusses geben beide Al-haltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox weitaus mehr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Lösung, als für die Bindung des  $\text{SiO}_2$  erforderlich ist. Dieser Zusammenhang sollte sich anhand der Dehnungen der Balken mit den Zusatzstoffen widerspiegeln. Das dem nicht so ist, konnte bereits bei den  $40^\circ\text{C}$ -Löseversuchen anhand von Serox belegt werden und spiegelt sich auch bei dem Vergleich der  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse mit der Dehnung der Balken aus dem Betonversuch wieder. Die Dehnungen der Balken mit der alkaliempfindlichen Gesteinskörnung GK 4 werden durch die Zugabe des Zusatzstoffes Serox nicht reduziert, wie bereits im Kapitel 5.1.1 nachgewiesen.

Bei den Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen MK, FS 1, OFS 1, OFS 2 und SFA OP unterscheiden sich die  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse deutlich voneinander, wie in der Abbildung 5-10 (rechtes Diagramm) zu sehen. Daraus geht hervor, dass durch den Zusatzstoff FS 1 der geringste  $\text{SiO}_2$ -Überschuss mit  $-934 \text{ mg/l}$  nach 6 Tagen Lagerung in  $0,1 \text{ M KOH}$ -Lösung erreicht wird. Das heißt, es ist mehr gelöstes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als  $\text{SiO}_2$  in Lösung. Ab dem 6. Lagerungstag nimmt der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss mit zunehmender Lagerungsdauer geringfügig ab. Diese Abnahme fällt bei den vorliegenden  $80^\circ\text{C}$ -Löseversuchen deutlich geringer aus als bei den  $40^\circ\text{C}$ -Löseversuchen. Obwohl die Abnahme kleiner ist als bei  $80^\circ\text{C}$ , kann sie trotzdem für die sehr langsame Zunahme der Dehnung verantwortlich sein.

Ein ähnliches Ergebnis liefert der Al-/Si-haltige Zusatzstoff OFS 2. Der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss ist mit  $-605 \text{ mg/l}$  nach 12 Tagen KOH-Lagerung im Vergleich zum  $\text{SiO}_2$ -Überschuss des Zusatzstoffes FS 1 deutlich geringer und bleibt nahezu konstant. Auch nach 14 Tagen KOH-Lagerung ist noch mehr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als  $\text{SiO}_2$  in Lösung. Der stetige Abfall des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses, wie im Löseversuch bei  $40^\circ\text{C}$  ist beim  $80^\circ\text{C}$ -Löseversuch nicht vorhanden. Demzufolge lässt sich auch unter diesen Lösebedingungen zwar eine Korrelation zur AKR-vermeidenden Wirkung des Zusatzstoffes im Beton nachweisen, nicht aber das langsame „Versagen“ des Zusatzstoffes im Beton durch ein Ansteigen des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses in der alkalischen Lösung. Dennoch ist der geringere  $\text{SiO}_2$ -Überschuss durch den Zusatzstoff OFS 2 gegenüber dem Zusatzstoff FS 1 ein Indiz dafür, dass dem Beton eine größere Menge an OFS 2 zugegeben werden muss, um dieselbe AKR-inhibierende Wirkung eines FS 1 im Beton zu erreichen.

Der Al-/Si-haltige Zusatzstoff OFS 1, hinsichtlich der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung nahezu mit dem Zusatzstoff OFS 2 identisch, zeigte im Löseprozess gegenüber dem OFS 2 geringere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und höhere  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen in der alkalischen Lösung. Das Resultat ist demzufolge auch ein höherer  $\text{SiO}_2$ -Überschuss mit einem Minimalwert von  $-292 \text{ mg/l}$ . Anders als beim  $40^\circ\text{C}$ -Löseversuch steigt dieser nicht weiter an und bleibt vor allem im negativen Bereich, was bedeutet, dass verhältnismäßig mehr Aluminium als Silicium aus dem Zusatzstoff gelöst wird und somit ein Überschuss an Aluminium in der Lösung vorhanden ist. Daraus resultiert, dass der Zusatzstoff eine AKR im Beton verhindern sollte. Dass dieser Zusammenhang nicht ohne weiteres auf den Beton mit  $60 \text{ kg/m}^3$  und  $80 \text{ kg/m}^3$  Zusatzstoff übertragen werden kann, wurde bereits anhand der Dehnungen der Betonbalken mit dem Zusatzstoff OFS 1 (siehe Abbildung 5-1) nachgewiesen.

Anders verhält es sich dagegen bei dem Zusatzstoff MK. Der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss liegt mit  $-338 \text{ mg/l}$  nach 4 Tagen KOH-Lagerung bei  $80^\circ\text{C}$  im Bereich des OFS 1 und bleibt bis zu 14 Tagen relativ konstant. Dieser negative  $\text{SiO}_2$ -Überschuss, der nichts anderes bedeutet, als dass mehr Aluminium als Silicium gelöst wird, korreliert mit der AKR-vermeidenden Wirkung des Zusatzstoffes im  $40^\circ\text{C}$ -Betonversuch.

Diese Korrelation des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses aus dem  $80^\circ\text{C}$ -Löseversuch mit den Dehnungen der Balken im  $40^\circ\text{C}$ -Betonversuch ist ähnlich wie beim Zusatzstoff OFS 1 auch bei Verwendung des Al-/Si-haltigen Zusatzstoffes SFA OP nicht zweifelsfrei möglich. Dies konnte auch bereits anhand der  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse des Löseversuches bei  $40^\circ\text{C}$  (1 M KOH) nachgewiesen werden. Nach einem Tag KOH-Lagerung konnte noch ein geringer Aluminiumüberschuss in Form eines negativen  $\text{SiO}_2$ -Überschusses von  $-1,2 \text{ mg/l}$  nachgewiesen werden. Anschließend nimmt der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss mit zunehmender Lösedauer zu und erreicht nach 14 Tagen ein Maximum von  $93 \text{ mg/l}$ . Dies bedeutet, dass unter den gewählten Lösebedingungen verhältnismäßig weniger  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus dem Zusatzstoff SFA OP gelöst wird als  $\text{SiO}_2$ .

Aufgrund des höheren  $\text{SiO}_2$ -Überschusses sowohl im  $40^\circ\text{C}$ - als auch im  $80^\circ\text{C}$ -Löseversuch müsste der Zusatzstoff SFA OP die Dehnungen der Betonbalken wesentlich weniger verringern und somit schlechter eine AKR im Beton vermeiden als der Zusatzstoff OFS 1. Die Dehnungen der Balken im  $40^\circ\text{C}$ -Betonversuch zeigen den gegenteiligen Effekt, denn der Grenzwert von  $0,6 \text{ mm/m}$  wird unter Zugabe von OFS 1 schneller überschritten als bei Verwendung von SFA OP bei vergleichbarem Zusatzstoffanteil im Beton, wie aus Abbildung 5-1 hervorgeht.

Offensichtlich ist es nicht möglich, allein anhand der Löseprozesse die Wirkung von SFA OP im Beton vorauszusagen. Möglicherweise finden noch andere Reaktionen im Beton statt, die zum Umsatz des gelösten Aluminiums führen. Weitere Untersuchungen dazu folgen ab Kapitel 5.3.

Durch den siliciumhaltigen Zusatzstoff MS ergibt sich aufgrund der sehr hohen  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der alkalischen Lösung der höchste  $\text{SiO}_2$ -Überschuss von  $5162 \text{ mg/l}$  nach 8 Tagen Lagerung in  $0,1 \text{ M KOH}$ . Eine Korrelation des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses mit den entsprechenden Dehnungen im Beton durch die Zugabe von MS ist nicht gegeben. Die AKR-vermeidende Wirkung des Zusatzstoffes MS beruht, wie bereits erwähnt, nicht auf einer alumosilikatischen Bindung. Vielmehr beruht die Wirkung von MS auf anderen Reaktionen im Beton, die im Kapitel 5.3 näher untersucht werden.

Wie die vorangegangenen Ausführungen zeigen, kann auch, wie schon bei den Löseversuchen bei  $40^\circ\text{C}$  in  $1 \text{ M KOH}$ -Lösung, anhand des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses aus den Löseversuchen der Zusatzstoffe bei  $80^\circ\text{C}$  in  $0,1 \text{ M KOH}$ -Lösung mit gleichem Feststoff-Laugenverhältnis von 1:100 kein eindeutiger Zusammenhang zu den Dehnungen der Balken mit den entsprechenden Zusatzstoffen im Betonversuch bei  $40^\circ\text{C}$  identifiziert werden. Diese Schlussfolgerung soll durch die grafische Darstellung in der Abbildung 5-11 verdeutlicht werden.

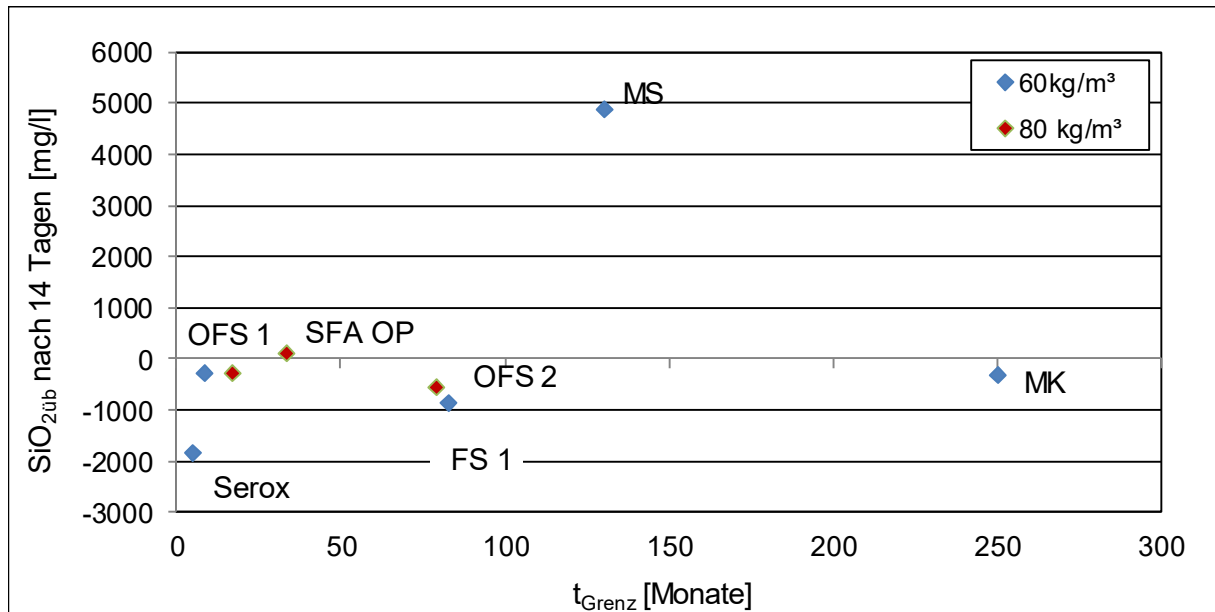


Abbildung 5-11: Gegenüberstellung  $\text{SiO}_2$ -Überschuss der Zusatzstoffe aus Löseversuch ( $80^\circ\text{C}$ ,  $0,1\text{ M KOH}$ ,  $F/L = 1:100$ ) mit  $t_{\text{Grenz}}$  aus Betonversuch ( $40^\circ\text{C}$ , NK-Lagerung)

Darin sind die  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse nach 14 Tagen KOH-Lagerung bei  $80^\circ\text{C}$  der Zeit  $t_{\text{Grenz}}$  aus dem Dehnungsverlauf des Betonversuchs bei  $40^\circ\text{C}$ , die bis zum Erreichen des Grenzwertes vergeht, gegenübergestellt. Wie sich zeigt, ist es auch unter diesen Bedingungen ( $80^\circ\text{C}$ ,  $0,1\text{ M KOH}$ -Lösung,  $F/L\ 1:100$ ) nicht möglich, eine zielsichere Vorhersage hinsichtlich der AKR-vermeidenden Wirkung allein anhand des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses aus den Löseversuchen der Zusatzstoffe zu treffen.

Dies lässt sich damit erklären, dass im Beton neben den Löseprozessen noch weitere Reaktionen, die sich gegenseitig beeinflussen, stattfinden und nur durch den Löseversuch nicht erfasst werden. Dazu zählen neben der Löslichkeit der Gesteinskörnung, die den entscheidenden Beitrag zur Alkali-Kieselsäure-Reaktion im Beton liefert, auch phasenbildende Prozesse (C-S-H, C-A-S-H). Letztere sind entscheidend für die Bildung des Gefüges und somit verantwortlich für die Festigkeit.

#### 5.2.2.4 Einfluss des Feststoff-Laugenverhältnisses auf die Löslichkeit der Zusatzstoffe in $0,1\text{ M KOH}$ -Lösung bei $80^\circ\text{C}$

Anhand der Löseversuche bei  $40^\circ\text{C}$  in  $1\text{ M KOH}$ -Lösung und der Löseversuchen bei  $80^\circ\text{C}$  in  $0,1\text{ M KOH}$ -Lösung bei konstantem Feststoff-Laugenverhältnis konnte gezeigt werden, dass die veränderten Bedingungen das Löseverhalten der Zusatzstoffe wesentlich beeinflussen. Es konnte nachgewiesen werden, dass vor allem die  $\text{SiO}_2$ -Löslichkeit aus dem Zusatzstoff durch die Temperaturerhöhung mit gleichzeitiger Reduzierung der KOH-Konzentration verringert wurde.

Inwieweit sich eine zusätzliche Absenkung des Feststoff-Laugenverhältnisses bei konstanter Temperatur (80°C) und KOH-Konzentration (0,1 M) sowohl auf die Löslichkeit von SiO<sub>2</sub> als auch von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus dem Zusatzstoff auswirken, soll im Weiteren untersucht werden.

Dazu wurden Löseversuche mit den Zusatzstoffen in 0,1 M KOH bei 80°C entsprechend denen nach [Kro15] mit einem Feststoff-Laugenverhältnis von 1:1000 (0,9 g Zusatzstoff in 900 g KOH) durchgeführt. Die Konzentrationsverläufe sind in der *Abbildung 5-12* für den Zeitraum von 91 Tagen dargestellt.

Anhand der Konzentrationsverläufe ergeben sich wieder die drei Bereiche:

1. der Si-haltige Zusatzstoff MS mit einer sehr hohen SiO<sub>2</sub>-Konzentration und einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration nahe 0,
2. der mittlere Bereich gekennzeichnet durch die Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe mit SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen zwischen 200 mg/l und 400 mg/l sowie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen von ca. 100 bis 325 mg/l und
3. den Al-haltigen Zusatzstoffen Al(OH)<sub>3</sub> und Serox, die erwartungsgemäß sehr geringe SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen und sehr hohe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen erreichen.

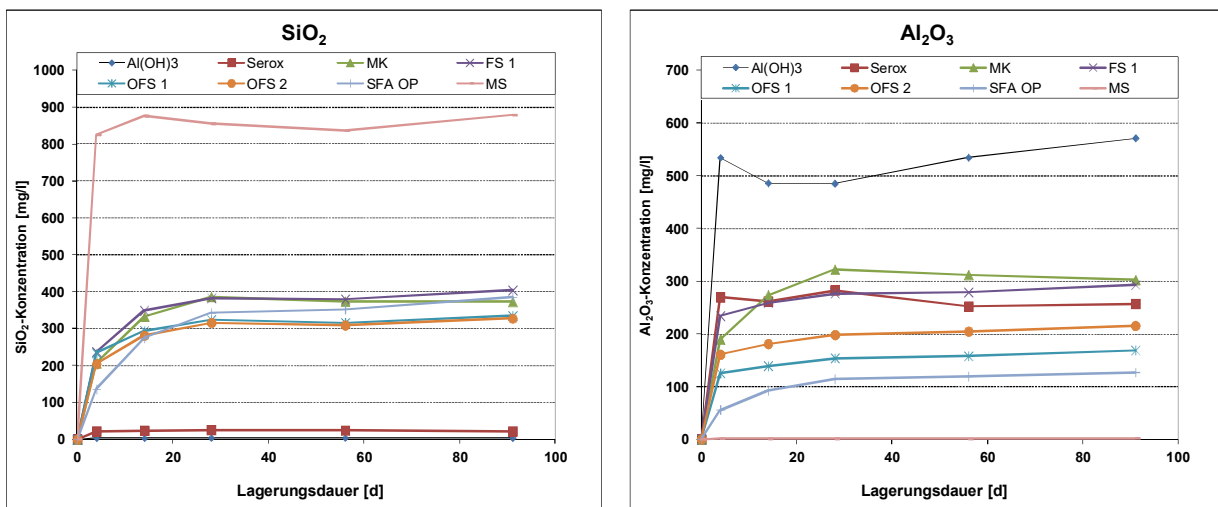


Abbildung 5-12: gelöste Mengen an SiO<sub>2</sub> (links) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rechts) der Zusatzstoffe nach 91-tägiger Lagerung in 0,1 M KOH bei 80°C in mg/l; F/L = 1:1000

Eine Erhöhung der Laugemenge und damit eine Senkung des Feststoff-Laugenverhältnisses zeigt die folgenden Veränderungen (siehe auch Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4: Vergleich der maximal gelösten SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteile [% von Einwaage] der Zusatzstoffe sowie molare Si/Al-Verhältnis in der Lösung in Abhängigkeit vom Feststoff-Laugenverhältnis in den Löseversuchen 0,1 M KOH, 80°C

Zusatzstoff	max. SiO <sub>2</sub> [%] 1:100 nach 14 d	max. SiO <sub>2</sub> [%] 1:1000 nach 90 d	Faktor	max. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%] 1:100 nach 14 d	max. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%] 1:1000 nach 90 d	Faktor	max. Si/Al 1:100 nach 14 d	max. Si/Al 1:1000 nach 14 d
Al(OH) <sub>3</sub>	0,2	0,4	2	10,1	57,1	5,7	0,01	0,01
Serox	0,6	2,6	4,3	13,7	28,3	2,1	0,05	0,08
MK	2,8	38,6	13,8	4,4	32,2	7,3	0,59	1,04
FS 1	1,8	40,4	22,4	7,9	29,3	3,7	0,24	1,25
OFS 1	2,7	33,5	12,4	4,1	16,9	4,1	0,62	1,80
OFS 2	2,4	32,7	13,6	6,0	21,5	3,6	0,37	1,35
SFA OP	3,4	38,5	11,3	1,7	12,7	7,5	1,67	2,57
MS	51,9	87,9	1,7	0,2	0,2	1	633	718

Bei allen Zusatzstoffen stellt sich eine relativ konstante SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration erst nach 28 Tagen ein. Einzige Ausnahme bildet der Zusatzstoff Al(OH)<sub>3</sub>, dessen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration nach 28 Tagen noch ansteigt.

Der siliciumhaltige Zusatzstoff MS löst aufgrund der höheren Laugemenge und dem daraus resultierend kleineren Feststoff-Laugenverhältnis von 1:1000 fast das Doppelte an SiO<sub>2</sub> als bei einem Feststoff-Laugenverhältnis von 1:100 (siehe Tabelle 5-4). Durch die erhöhte Lösungsmenge lösen sich fast 90% an SiO<sub>2</sub> aus dem Zusatzstoff. Daraus lässt sich ableiten, dass eine Senkung des Feststoff-Laugenverhältnisses bei sonst gleichbleibenden Bedingungen zu einer Erhöhung der SiO<sub>2</sub>-Löslichkeit aus dem Zusatzstoff führt.

Bei den aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffen steigt ebenso die SiO<sub>2</sub>-Löslichkeit aus den Zusatzstoffen durch die erhöhte Laugemenge um das 11- bis 14-fache an. Einzige Ausnahme bei den Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen bildet der Zusatzstoff FS 1, der über 40% SiO<sub>2</sub> löst und dadurch ein Anstieg der SiO<sub>2</sub>-Löslichkeit um das 22-fache zu verzeichnen ist.

Die Aluminiumlöslichkeit wird bei den Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen weniger beeinflusst. Eine Erhöhung der gelösten Anteile an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezogen auf die Einwaage wird bei den Zusatzstoffen FS 1, OFS 1 und OFS 2 um das 4-fache, bei den Zusatzstoffen MK und SFA OP um etwa das 7-fache erreicht.

Der Vergleich der gelösten Anteile an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus den beiden Löseversuchen bei 80°C und 0,1 M KOH-Lösung zeigt, dass durch die Veränderung des Feststoff-

Laugenverhältnisses von 1:100 auf 1:1000 die  $\text{SiO}_2$ -Löslichkeit im Vergleich zur Löslichkeit des Aluminiums bei den Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen verstärkt beeinflusst wird in Richtung einer Erhöhung.

Diese Erkenntnis, dass durch die Erhöhung der Lösungsmenge bei gleichbleibendem Feststoffanteil die Löslichkeit des Aluminiums nicht so stark zunimmt wie die Löslichkeit des  $\text{SiO}_2$ , kann anhand der maximal gelösten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteile bezogen auf die Einwaage bei den aluminiumhaltigen Zusatzstoffen  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox bestätigt werden. Die Erhöhung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Löslichkeit erfolgt bei  $\text{Al}(\text{OH})_3$  um den Faktor 5,7, der damit im Bereich der Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe liegt, und beim Zusatzstoff Serox um den Faktor 2,1 und somit deutlich geringer als bei  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Das beweist, dass trotz des wesentlich höheren Aluminiumgehaltes in den Al-haltigen Zusatzstoffen  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox nicht unweigerlich mehr gelöst wird durch die Erhöhung der Laugemenge.

Um den Einfluss auf die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus dem Zusatzstoff durch die Senkung des Feststoff-Laugenverhältnisses von 1:100 auf 1:1000 nochmal zu verdeutlichen, sind in der Abbildung 5-13 die molaren Si/Al-Verhältnisse für beide Fälle dargestellt. Zu beachten ist hierbei, dass die entsprechenden Werte abweichend von den anderen Zusatzstoffen für den Zusatzstoff MS aufgrund des sehr hohen  $\text{SiO}_2$ -Anteils auf die rechte Ordinate bezogen werden.

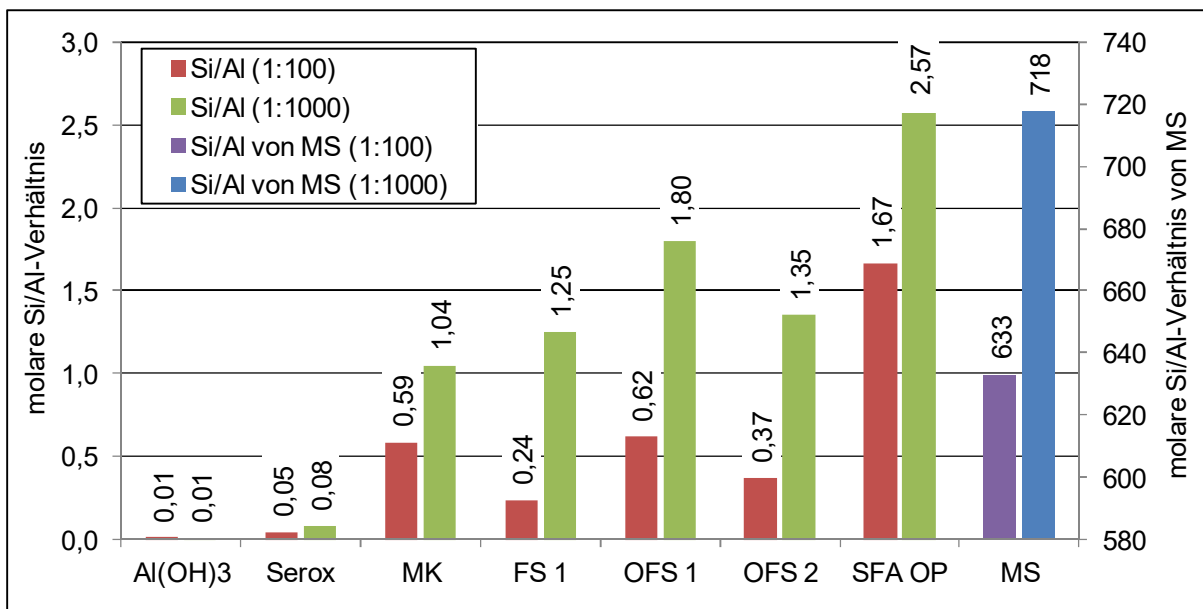


Abbildung 5-13: Vergleich der maximalen molaren Si/Al-Verhältnisse in Abhängigkeit vom Feststoff-Laugenverhältnis, 0,1 M KOH, 80°C; MS bezogen auf die rechte Ordinate

Zunächst zeigt sich, dass das Si/Al-Verhältnis bei allen Zusatzstoffen in unterschiedlichem Maße durch die Senkung des Feststoff-Laugenverhältnisses zunimmt. Was bedeutet, dass bevorzugt  $\text{SiO}_2$  gelöst wird. Bei den Al-haltigen Zusatzstoffen ist dieser Effekt aufgrund der hohen Aluminium- und gleichzeitig sehr geringen Siliciumkonzentrationen unwesentlich.



Wesentlich stärker wirkt sich diese Veränderung der Laugemenge auf die Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe, bedingt durch die höheren  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen, aus. Beim Zusatzstoff FS 1 erhöht sich das molare Si/Al-Verhältnis am stärksten (Faktor 5), gefolgt vom Zusatzstoff OFS 2 mit dem Faktor 4, und beim Zusatzstoff OFS 1 wird das molare Si/Al-Verhältnis etwa verdreifacht. Bei den anderen beiden Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen MK und SFA OP ändert sich dieses Verhältnis um den Faktor 1,8 (MK) bzw. 1,5 (SFA OP).

Beim Si-haltigen Zusatzstoff MS scheint die Senkung des Feststoff-Laugenverhältnisses keinen nennenswerten Einfluss zu haben. Das molare Si/Al-Verhältnis erhöht sich unwesentlich (Faktor 1,1), was bedeutet, dass zwar mehr  $\text{SiO}_2$  aus dem Zusatzstoff gelöst wird, aber aufgrund des kaum vorhandenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteils in der Lösung das molare Si/Al-Verhältnis nahezu konstant bleibt.

Für eine AKR-vermeidende Wirkung des Zusatzstoffes im Beton werden, wie bereits erwähnt, hohe Aluminium- und geringe Siliciumkonzentrationen in der Lösung angestrebt. Das bedeutet, je geringer das Si/Al-Verhältnis in der Lösung, desto mehr Aluminium steht für das reaktive  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung im Beton zur Verfügung, um dieses in nichtreaktive Alumosilikate zu binden und somit eine AKR im Beton zu verhindern. Aus diesem Zusammenhang resultiert gleichzeitig ein geringer  $\text{SiO}_2$ -Überschuss. Dieser ist für die Zusatzstoffe aus dem Löseversuch bei  $80^\circ\text{C}$  in 0,1 M KOH mit einem Feststoff-Laugenverhältnis von 1:1000 in den Diagrammen der Abbildung 5-14 dargestellt.

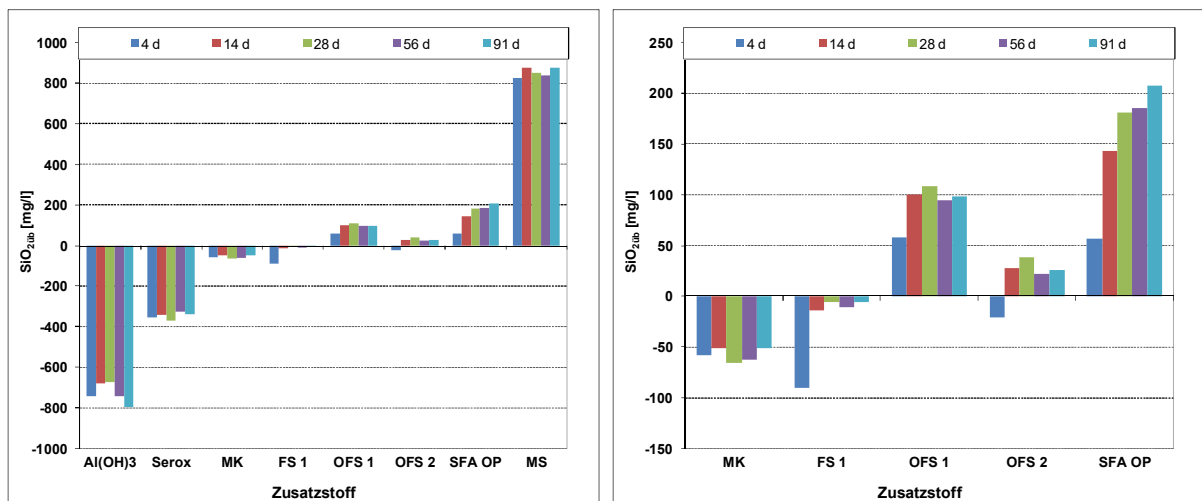


Abbildung 5-14: berechneter  $\text{SiO}_2$ -Überschuss in mg/l der Zusatzstoffe in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in 0,1 M KOH,  $80^\circ\text{C}$ ; F/L = 1:1000

Die grafische Darstellung soll noch einmal verdeutlichen, wie sich eine Verringerung des Feststoff-Laugenverhältnisses auf die Löslichkeit der Zusatzstoffe und damit auf den  $\text{SiO}_2$ -Überschuss auswirkt.

Bei den Al-haltigen Zusatzstoffen  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox sowie beim siliciumhaltigen Zusatzstoff MS verändert sich der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss in der Konzentration nur quantitativ, nicht aber qualitativ. Das heißt, wie bei den Löseversuchen der Zusatzstoffe bei  $80^\circ\text{C}$  in 0,1 M KOH-Lösung mit einem höheren Feststoff-Laugenverhältnis (1:100), weisen die Al-haltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox einen Aluminiumüberschuss und der Si-haltige Zusatzstoff MS einen Siliciumüberschuss auf.

Dagegen zeigt sich bei den Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen durch die Absenkung des Feststoff-Laugenverhältnisses ein verändertes Bild. Durch das bevorzugte Lösen von  $\text{SiO}_2$  aus dem Zusatzstoff steigen die  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse bei allen Zusatzstoffen an. Während bei MK ein verringerter, aber weiterhin deutlicher Aluminiumüberschuss in der Lösung vorliegt, geht dieser bei FS 1 auf nahezu Null zurück. Bei den Zusatzstoffen OFS 1 und OFS 2 kehrt sich der Aluminium- zu einem Siliciumüberschuss um. Bei dem Zusatzstoff SFA OP kann eine Verdopplung des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses verzeichnet werden.

Die veränderten  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse unter diesen Bedingungen ( $80^\circ\text{C}$ , 0,1 M KOH, F/L = 1:1000) korrelieren nun zumindest mit der Wirkung der Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe im Beton, wobei der Zusatzstoff SFA OP weiterhin eine Ausnahme bleibt, wie aus Abbildung 5-15 ersichtlich.

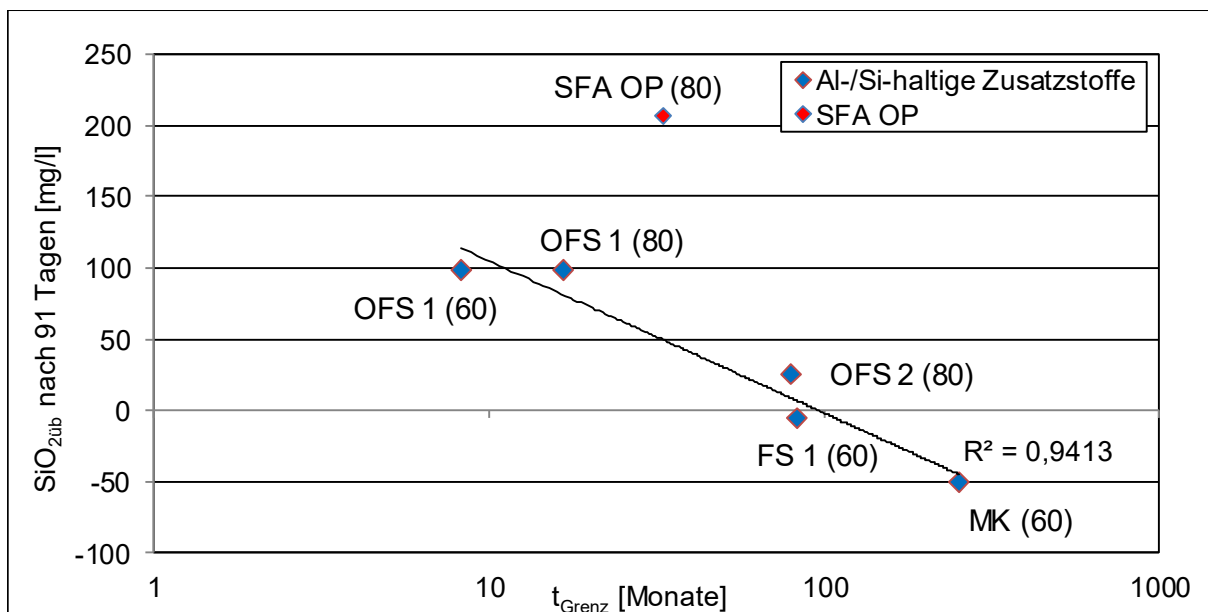


Abbildung 5-15: Zusammenhang zwischen  $\text{SiO}_2$ -Überschuss in der Lösung ( $80^\circ\text{C}$ , 0,1 M KOH, F/L = 1:1000) und  $t_{\text{Grenz}}$  aus  $40^\circ\text{C}$ -Betonversuch

Dennoch lässt sich unter diesen Bedingungen zumindest für die Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe anhand von Löseversuchen bei  $80^\circ\text{C}$  in 0,1 M KOH-Lösung unter der Maßgabe eines Feststoff-Laugenverhältnisses von 1:1000 die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  der Zusatzstoffe bestimmen. Weiterhin werden scheinbar relativ gut die realen Löseprozesse im Betonversuch bei  $40^\circ\text{C}$  nachgestellt. Lediglich die Wirkung des Zusatzstoffes SFA OP im Beton kann

durch diese Methode nicht vorhergesagt werden. Das zeigt, dass es sich hierbei um keinen reinen Löseprozess handelt, sondern weitere Nebenreaktionen stattfinden. Die Wirkung des Zusatzstoffes SFA OP beschränkt sich folglich nicht allein auf die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , sondern beeinflusst vermutlich hauptsächlich die Porenlösung im hydratisierten Zementstein durch die puzzolanische Reaktion sowie die Zementsteinmatrix selbst. Dies wird im Kapitel 5.3 weiter untersucht.

### 5.2.3 Strukturveränderungen des Zusatzstoffes (Feststoffes) durch KOH-Behandlung (NMR-Untersuchungen)

Anhand der Löseversuche der verschiedenen Zusatzstoffe konnte gezeigt werden, dass diese in alkalischer Lösung unterschiedlich hohe Mengen an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  freisetzen. Dabei sind die gelösten  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteile nicht nur von der Zusammensetzung des Zusatzstoffes abhängig, sondern auch von der Konzentration der alkalischen Lösung, dem Feststoff/Laugeverhältnis und der Lagerungstemperatur, die wiederum die Lösegeschwindigkeit beeinflussen.

Insbesondere die aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffe reagieren aufgrund ihres Aluminiumgehaltes anders als Microsilica in der alkalischen Lösung. [Hün07] konnte nachweisen, dass bei aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffen in einem ersten Schritt sechsfach koordiniertes Aluminium in vierfach koordiniertes durch die Einwirkung der alkalischen Lösung umgewandelt wird. Die  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder bilden im zweiten Reaktionsschritt die Basis für die Bildung von Alumosilikaten, d.h. die Verknüpfung von  $\text{AlO}_4$ - und  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, die aufgrund des Ladungsausgleichs ein- und zweiwertige Kationen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) einbauen können. Die Stabilität solch komplexer alumosilikatischer Strukturen ist von vielen Faktoren abhängig und bedarf weiterer Forschungen.

Am Beispiel der aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffe FS 1 und OFS 1 soll gezeigt werden, ob derartige alumosilikatische Strukturen durch die Lagerung der Zusatzstoffe in 0,1 M KOH-Lösung bei 80°C gebildet werden. Dazu wurden zunächst die Ausgangsstoffe (vor der KOH-Lagerung) und anschließend der Feststoff nach einer 8-tägigen KOH-Behandlung aus den Löseversuchen (1 g Zusatzstoff in 100 g 0,1 M KOH-Lösung bei 80°C) mittels  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Die entsprechenden  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren zeigen die Abbildung 5-16 und Abbildung 5-17, die Ergebnisse der Auswertung der Spektren durch Linienzerlegung die Tabellen A-6 bis A-8 und die daraus berechneten Aluminiumgehalte der Zusatzstoffe FS 1 und OFS 1 vor und nach der Behandlung mit KOH-Lösung die Tabelle 5-5.

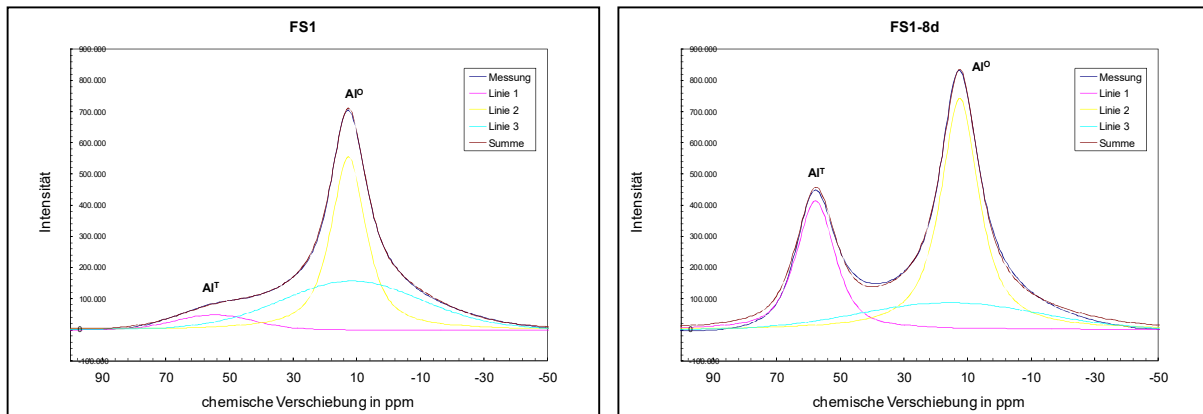


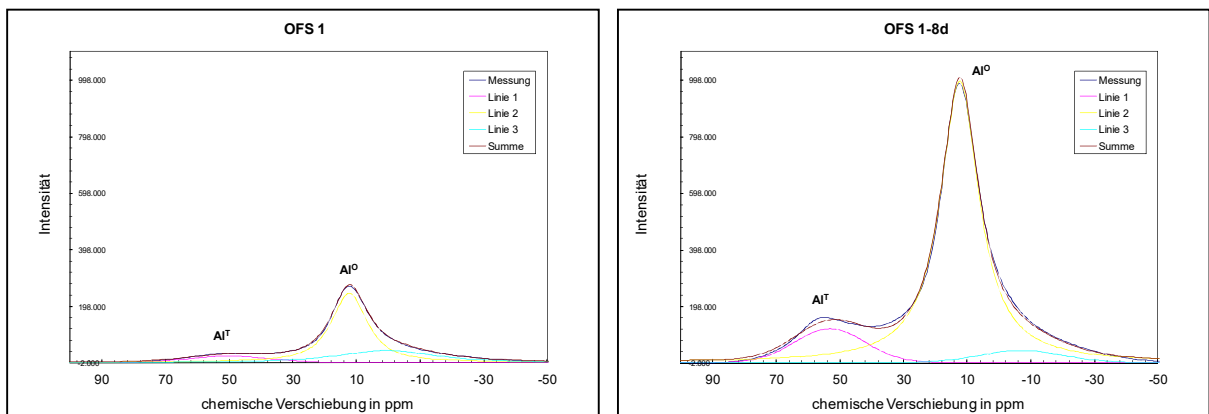
Abbildung 5-16: Vergleich der  $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-NMR-Spektren von **FS 1** vor (links) und nach 8-tägiger KOH-Lagerung (rechts) bei  $80^\circ\text{C}$  [Vol04]

Aus der grafischen Darstellung (linke Abbildung) der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren des unbehandelten Zusatzstoffes FS 1 kann zunächst festgehalten werden, dass dieser Zusatzstoff neben geringen Anteilen an tetraedrischem Aluminium ( $\text{Al}^{\text{T}}$  etwa 7,4 %) vorrangig oktaedrisches Aluminium ( $\text{Al}^{\text{O}} = 92,6 \%$ ) enthält. Durch die Behandlung mit 0,1 M KOH-Lösung bei  $80^\circ\text{C}$  wird ein Teil des sechsfach koordinierten Aluminiums ( $\text{Al}^{\text{O}}$ ) in vierfach koordiniertes ( $\text{Al}^{\text{T}}$ ) umgewandelt, wie die Ergebnisse der Linienzerlegung und die Grafik in der Abbildung 5-16 zeigen. Der Anteil oktaedrisches Aluminium hat sich auf 73,1 % verringert und der tetraedrische Anteil beträgt nach der KOH-Lagerung 26,9 %. Wenn man diese prozentualen Anteile auf die Einwaage von 1 g Zusatzstoff in 100 g KOH-Lösung bezieht, bedeutet dies, dass sich von den ursprünglich 172,4 mg  $\text{Al}^{\text{O}}$  im Ausgangsstoff (besteht aus 35,14 %  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 186 \text{ mg Al}$  und löst ca. 764 mg/l  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 40,4 \text{ mg Al}$ ), 65,8 mg  $\text{Al}^{\text{O}}$  umgewandelt haben, da nur noch 106,4 mg oktaedrisches Aluminium im Feststoff durch die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden. Für die Menge an tetraedrischem Aluminium ergibt sich analog eine Erhöhung von 13,7 mg im Ausgangsstoff auf 39,2 mg  $\text{Al}^{\text{T}}$  im Reststoff, was einer Zunahme von 25,5 mg  $\text{Al}^{\text{T}}$  entspricht. Angenommen, es wird nur oktaedrisches Aluminium aus dem Ausgangsstoff gelöst, bedeutet dies, eine Differenz von 132 mg  $\text{Al}^{\text{O}}$  aus 172,4 mg  $\text{Al}^{\text{O}}$  aus dem Ausgangsstoff abzüglich des gelösten Anteils von 40,4 mg Al in der Lösung. Im Reststoff wurden aber nur 106,4 mg oktaedrisches Aluminium nachgewiesen, was bedeutet, dass die Differenz von 132 mg  $\text{Al}^{\text{O}}$  - 106,4 mg  $\text{Al}^{\text{O}}$  = 25,6 mg  $\text{Al}^{\text{O}}$  dem des zusätzlich nachgewiesenen  $\text{Al}^{\text{T}}$  von 25,4 mg entspricht. Folglich wird beim Zusatzstoff FS 1 Aluminium nur aus  $\text{Al}^{\text{O}}$  gelöst. Zusätzlich finden im Feststoff Umwandlungen von oktaedrischem Aluminium in tetraedrisches Aluminium statt.

**Tabelle 5-5: Aluminiumgehalte der Zusatzstoffe FS 1 und OFS 1 vor und nach 8-tägiger KOH-Behandlung**

	Ausgangsstoff		in Lösung (= gelöste Menge an Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bzw. Al)	Reststoff		Differenz
FS 1	35,14% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> entsprechen 186 mg Al	13,7 mg Al <sup>T</sup>	764 mg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /100g Lsg. entsprechen 40,4 mg Al	145,53 mg Al	39,2 mg Al <sup>T</sup>	+ 25,4 mg Al <sup>T</sup>
		172,4 mg Al <sup>O</sup>			106,4 mg Al <sup>O</sup>	- 65,8 mg Al <sup>O</sup>
OFS 1	39,69% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> entsprechen 210 mg Al	20,2 mg Al <sup>T</sup>	375 mg/l Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> entspre- chen 19,8 mg Al	190,2 mg Al	23,8 mg Al <sup>T</sup>	+ 3,7 mg Al <sup>T</sup>
		189,8 mg Al <sup>O</sup>			166,4 mg Al <sup>O</sup>	- 23,5 mg Al <sup>O</sup>

Dagegen sollte es beim Zusatzstoff OFS 1, der 39,69 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, im Vergleich zum Zusatzstoff FS 1 deutliche Unterschiede in den Aluminiumgehalten geben, da in der alkalischen Lösung des OFS 1 nur etwa die Hälfte an gelöstem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (375 mg/l) bezogen auf den Zusatzstoff FS 1 gemessen wurden (siehe auch Tabelle 5-5).



**Abbildung 5-17: Vergleich der <sup>27</sup>Al-Festkörper-NMR-Spektren von OFS 1 vor (links) und nach 8-tägiger KOH-Lagerung (rechts) bei 80°C [Vol04]**

Dies zeigt sich aus den grafischen Darstellungen in Abbildung 5-17. Die Anteile an oktaedrischem und tetraedrischem Aluminium im Ausgangsstoff OFS 1 (linkes Diagramm) liegen mit 9,6 % (Al<sup>T</sup>) und 90,4 % (Al<sup>O</sup>) im Bereich des FS 1. Bezogen auf die Einwaage von 1 g Feststoff ergeben sich daraus Aluminiumgehalte von 20,2 mg Al<sup>T</sup> und 189,8 mg Al<sup>O</sup>. Der Vergleich dieser Gehalte mit denen des FS 1 zeigt deutlich, dass der Zusatzstoff OFS 1 aus weitaus mehr sechsfach als vierfach koordiniertem Aluminium besteht und dadurch vom FS 1 deutlich abweicht. Ein weiterer Unterschied zeigt sich sowohl im umgewandelten Anteil als auch an der Gesamtmenge an gelöstem Aluminium. Letztere beträgt 19,8 mg und ergibt sich aus dem umgewandelten Anteil an sechsfach koordiniertem Aluminium (166,4 mg Al<sup>O</sup>) und dem vierfach gebildeten Anteil von 23,8 mg Al<sup>T</sup>. Analog zum Zusatzstoff FS 1 muss auch für den Zusatzstoff OFS 1 festgestellt werden, dass Aluminium nur aus Al<sup>O</sup> gelöst wird, da

die Differenz von  $170 \text{ mg Al}^{\text{O}} - 166,4 \text{ mg Al}^{\text{O}} = 3,6 \text{ mg Al}^{\text{O}}$  dem des zusätzlich nachgewiesenen  $\text{Al}^{\text{T}}$  von  $3,7 \text{ mg}$  entspricht.

Zusammenfassend kann anhand dieser beiden aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffe FS 1 und OFS 1 mit Hilfe der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Untersuchungen und deren Auswertung gezeigt werden, wie sich die Lagerung der Zusatzstoffe in alkalischer Lösung ( $0,1 \text{ M KOH}$ ) bei  $80^\circ\text{C}$  nicht nur auf das Löseverhalten sondern vor allem auch auf die Struktur auswirkt. Da die Bildung von Alumosilikaten ein Schlüssel zur Vermeidung einer AKR im Beton ist, wurden daher nur die Aluminiumstrukturen des Feststoffes untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass beide Zusatzstoffe im Wesentlichen aus sechsfach koordiniertem Aluminium bestehen (ca. 90%) und dieses in Abhängigkeit vom Zusatzstoff in vierfach koordiniertes Aluminium umgewandelt wird, beim Zusatzstoff FS 1 vergleichsweise mehr als beim OFS 1. Daraus folgt, dass vermutlich der Zusatzstoff FS 1 mehr gelöstes  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung unter Bildung von Alumosilikaten binden wird als der Zusatzstoff OFS 1. Das gelöste Aluminium stammt höchstwahrscheinlich aus dem oktaedrisch gebundenen Al, wodurch sich das Verhältnis  $\text{Al}^{\text{T}}/\text{Al}^{\text{O}}$  im Reststoff weiter erhöht.

#### 5.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Löseversuchen

Aus den Löseversuchen mit den Zusatzstoffen ergeben sich unabhängig von den Lagerungsbedingungen und dem Feststoff/Laugenverhältnis in der Lösung folgende Erkenntnisse:

- Die untersuchten Zusatzstoffe lösen im alkalischen Medium unterschiedlich hohe Mengen an Aluminium und Silicium, die nicht mit der chemischen Zusammensetzung, d.h. dem Gehalt an Silicium und Aluminium übereinstimmen. Dabei ist ein hoher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im Ausgangsmaterial nicht gleichbedeutend mit einer entsprechend hohen Aluminium- bzw. Silicium-Konzentration in der alkalischen Lösung. Folglich lässt sich daraus ableiten, dass das Si/Al-Verhältnis sowohl aus dem Feststoff als auch in der Lösung kein eindeutiges Kriterium ist, ob der Zusatzstoff AKR-vermeidende Eigenschaften besitzt.
- Weiterhin scheint es eine Abhängigkeit zwischen amorphem Anteil und der Zeit, die bis zum Erreichen der maximalen Konzentrationen in der Lösung benötigt wird, zu geben. Denn je geringer der amorphe Anteil (bzw. je größer der kristalline Anteil) im Feststoff, desto mehr Zeit wird benötigt, um  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu lösen, wie die Konzentrationsverläufe von Serox ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und SFA OP ( $\text{SiO}_2$ ) belegen.
- Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus dem Betonversuch ergibt keinen direkten Zusammenhang zwischen den  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen, die die Zusatzstoffe in

Lösung geben, und der Abnahme der Dehnung durch die Zugabe des entsprechenden Zusatzstoffes. So sind hohe Aluminiumkonzentrationen in der Lösung nicht gleichbedeutend mit einer AKR-vermeidenden Wirkung, was beispielsweise durch den Zusatzstoff Serox gezeigt werden konnte.

- Aus dem Vergleich der Al/Si-haltigen Zusatzstoffe MK, SFA OP, OFS 1, OFS 2 und FS 1 resultiert zusätzlich, dass der Zeitpunkt und die Dauer von Bedeutung sind, zu dem das Aluminium aus dem Zusatzstoff gelöst wird. Dies lässt sich an den Konzentrationsverläufen von MK und FS 1 gut nachvollziehen. Beide Zusatzstoffe benötigen mehr Zeit im Vergleich zu den anderen Al/Si-haltigen Zusatzstoffen, bis die maximal gelöste  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration in der Lösung erreicht wird. Diese beiden Zusatzstoffe zeigen nachweislich die größte und langanhaltende dehnungsreduzierende Wirkung im Beton.

Des Weiteren scheint der amorphe Anteil ein entscheidender Faktor zu sein, wie aus den bisherigen Ausführungen hervorgeht.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich die folgenden Rückschlüsse auf die Dehnungen der Balken mit alkalireaktiver GK 4 und den zugegebenen Zusatzstoffen in zwei verschiedenen Zugabemengen im Betonversuch unter Nebelkammerbedingungen ziehen.

1. Rein aluminiumhaltige Zusatzstoffe, wie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox, die viel Aluminium unter alkalischen Bedingungen lösen, sind dennoch nicht geeignet, auch in hohen Dosierungen eine AKR im Beton zu verhindern. Daneben bewirkt die Zugabe des Zusatzstoffes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  eine schnelle Abbindereaktion im Beton und ist daher nicht verarbeitbar.
2. Mit rein siliciumhaltigen Zusatzstoffen, wie Microsilica (MS), ist es möglich, eine AKR langfristig zu verhindern. Dies scheint aber nur mit einer sehr hohen Zugabemenge von  $60 \text{ kg/m}^3$  zu gelingen. Allerdings liegt dieser hohe Zusatzstoffanteil von 14 M.-% bezogen auf die Bindemittelmenge (Zement+ZS) deutlich über der üblichen (zulässigen) Zugabemenge von 7,5 M.-%. Wird nur die übliche Dosis oder weniger eingesetzt, versagt die Wirkung des Zusatzstoffes mit zunehmender Hydratationszeit [Sie00].
3. Dagegen verhindern einige der untersuchten aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffe, wie FS 1, OFS 2 und MK, eine schädigende AKR im Beton dauerhaft.
4. Daraus ergibt sich, dass sowohl Aluminium als auch Silicium in ausreichender Konzentration aus dem Zusatzstoff, zeitlich abgestimmt, gelöst werden müssen, um eine positive Reaktion im Beton zu bewirken.

Dennoch scheint nicht jeder Al-/Si-haltige Zusatzstoff, aus dem sowohl Aluminium als auch Silicium unter alkalischen Bedingungen gelöst werden, das Potential zur Vermeidung einer AKR im Beton zu besitzen. Vielmehr spielen weitere verschiedene Faktoren im Gesamtsystem Beton eine Rolle, die im Folgenden detailliert untersucht werden.

### 5.3 Zusatzstoffe in der Zementsteinmatrix

Die bisher beschriebenen Untersuchungen des Modellsystems Zusatzstoff in alkalischer Lösung (KOH) haben deutliche Unterschiede in der Reaktivität und damit im AKR-Inhibierungspotential im Beton aufgezeigt. Im Beton findet jedoch auch eine Wechselwirkung der Zusatzstoffe mit der Porenlösung und den festen Hydratationsprodukten des Zementes statt, durch die der Zusatzstoff ebenfalls „verbraucht“ wird und somit dessen Wirkung maßgeblich bestimmt. Im Folgenden sollen diese Prozesse untersucht und besonders im Hinblick auf den Aluminium-Gehalt der Zusatzstoffe diskutiert werden.

#### 5.3.1 Untersuchung der Porenlösung von Zementpasten

Zur Charakterisierung der chemischen Prozesse bei der Hydratation wird bei zementgebundenen Baustoffen die Zusammensetzung der Porenlösung in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Dieses Verfahren liefert detaillierte Aussagen zu den Änderungen der Ionenkonzentrationen und ermöglicht es, den Einfluss verschiedener Betonzusatzstoffe auf die Porenlösung zu quantifizieren.

In dieser Arbeit werden die Hydroxid-, Alkali- und Sulfationenkonzentrationen betrachtet, die die Hauptbestandteile der Porenlösung darstellen. Auf die Untersuchung der Silicium-, Aluminium- und Calciumkonzentrationen wurde auf Grund der sehr geringen Konzentrationen in der Porenlösung verzichtet.

In den nachfolgenden Diagrammen werden die Konzentrationsverläufe der untersuchten Porenlösungen der Zementsteinmatrizen näher untersucht und bewertet. Dabei kennzeichnet die durchgehend rote Linie die Konzentrationen des reinen Portlandzementsteins Z1. Ausgehend von dieser Zementsteinporenlösung des reinen Portlandzementes lässt sich die theoretische Verdünnung (rot gestrichelt dargestellt) entsprechend der massebezogenen Austauschrate des Zementes (0,89) durch den Betonzusatzstoff berechnen. Alle Auswertungen und insbesondere die Betrachtung der zeitlichen Konzentrationsänderungen beziehen sich auf diese Verdünnungslinie (Z1 verd.). Dabei sind Konzentrationen, die unter dieser Linie liegen gleichbedeutend mit einer Verringerung der Konzentration des betreffenden Ions, Konzentrationen auf der Verdünnungslinie sind zurückzuführen auf den Verdünnungseffekt und Konzentrationen über der Verdünnungslinie beruhen auf einer Freisetzung der betreffenden Ionen.

Im Hinblick auf eine AKR-vermeidende Wirkung der Zusatzstoffe im Beton werden niedrige OH<sup>-</sup>-Konzentrationen angestrebt, da dadurch der Angriff auf die Gesteinskörnung weniger stark ist. Gleichzeitig werden dabei Alkaliionen in feste Reaktionsprodukte eingebaut und damit aus der Porenlösung entfernt (Alkalibindung).



### 5.3.1.1 OH<sup>-</sup>-Konzentration

In der Abbildung 5-18 sind die Hydroxidionenkonzentrationen der reinen Zementsteinporenlösungen sowie der Porenlösungen der Zement/Zusatzstoffmischungen über einen Zeitraum von 90 Tagen dargestellt.

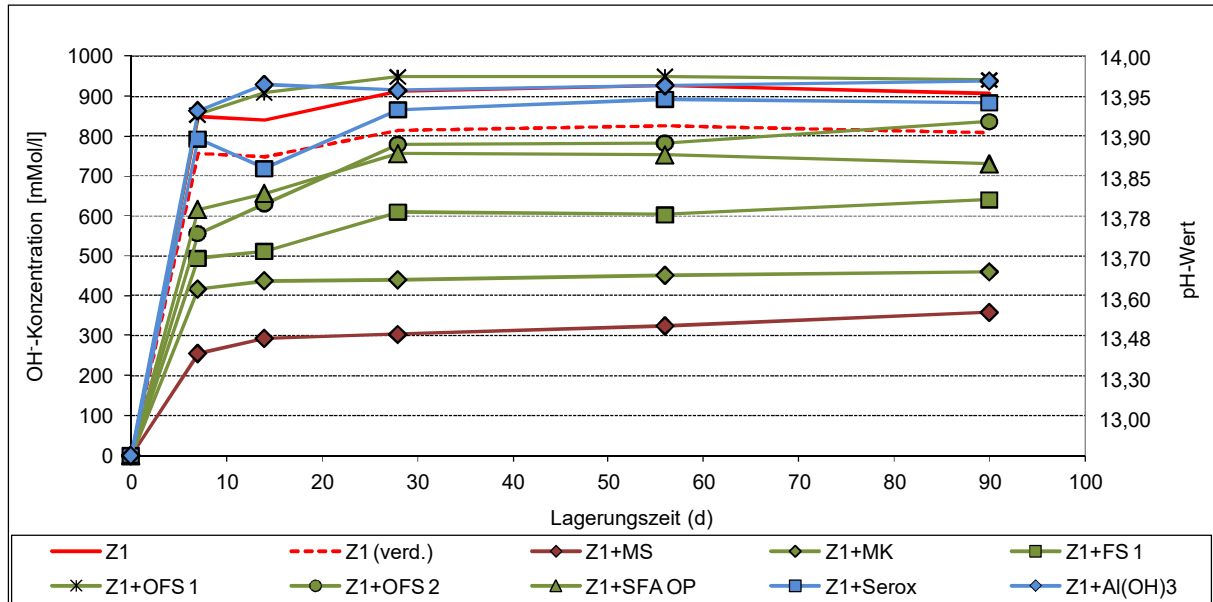


Abbildung 5-18: Hydroxidionenkonzentration in Zementpasten von Z1 und Z1/Zusatzstoffmischungen bei 40°C, w/z=0,5

Der siliciumhaltige Zusatzstoff MS reduziert innerhalb der ersten 7 Tage die OH<sup>-</sup>-Konzentration von ca. 820 mMol/l (verdünnte Zementpaste) bis auf 256 mMol/l. Nach dieser anfänglich schnellen Reduktion steigt die Hydroxidionenkonzentration wieder kontinuierlich auf 360 mMol/l an. Untersuchungen von [Sch04] belegen, dass siliciumhaltige Zusatzstoffe einen sehr viel stärkeren Einfluss auf den Alkalihaushalt der Porenlösung nehmen als andere Zusatzstoffe, was diese Untersuchungen bestätigen.

Die aluminiumhaltigen Zusatzstoffe Al(OH)<sub>3</sub> und Serox (blaue Kurven) weisen die höchsten OH<sup>-</sup>-Konzentrationen auf, die über der Verdünnungskonzentration der reinen Zementpaste liegen. Eine derartige Erhöhung der OH<sup>-</sup>-Konzentration weist auf eine Freisetzung von Alkalien aus dem Zusatzstoff hin [Sch04], was bei diesen Zusatzstoffen aber aufgrund der chemischen Zusammensetzung eher unwahrscheinlich ist. Aus diesem Grund sind die Al-haltigen Zusatzstoffe bezüglich einer Absenkung der OH<sup>-</sup>-Konzentration ungeeignet. Dies korreliert mit der Aussage von [Cha12], dass durch die Auflösung hochaluminiumhaltiger Zusatzstoffe keine OH<sup>-</sup>-Ionen verbraucht werden. Die Ursachen dafür sind bisher noch ungeklärt.

Die OH<sup>-</sup>-Konzentrationen der Porenlösungen von Zement/Zusatzstoffmischungen werden durch die aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffe (grüne Kurven) MK, FS 1, OFS 2 und SFA OP reduziert. Demgegenüber erhöht der Zusatzstoff OFS 1 die OH<sup>-</sup>-Konzentration und

diese übersteigt die reine Verdünnungskonzentration. Vermutlich setzt der Zusatzstoff OFS 1 aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung, bei der gegenüber den anderen Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe ein erhöhter  $K_2O$ -Gehalt von 2,46 M.-% nachgewiesen wurde, mehr Kaliumionen frei. Dieser Punkt wird bei der Auswertung der Alkalikonzentration näher betrachtet.

Der Zusatzstoff MK reduziert im Vergleich zu den anderen Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe die  $OH^-$ -Konzentration am stärksten. Diese beträgt innerhalb der ersten 7 Tage 417 mMol/l. Für die weiteren Zusatzstoffe ergibt sich die Reihenfolge FS 1 < OFS 2 < SFA OP mit steigender  $OH^-$ -Konzentration. Nach dieser anfänglichen Reduktion steigen die  $OH^-$ -Konzentrationen bis zum 28. Tag deutlich an. Dabei kann für den Zusatzstoff OFS 2 die größte Konzentrationszunahme verzeichnet werden, die letztendlich nicht nur die  $OH^-$ -Konzentration des Zusatzstoffes SFA OP sondern auch die der Verdünnungskonzentration der reinen Zementpaste übersteigt.

Aus den Untersuchungen der  $OH^-$ -Konzentrationen der hydratisierten Zement/Zusatzstoffmischungen ergeben sich folgende Erkenntnisse:

- Der Si-haltige Zusatzstoff MS senkt die  $OH^-$ -Konzentration am stärksten ab (hoher  $OH^-$ -Verbrauch).  
Nach dieser anfänglichen Reduzierung der  $OH^-$ -Konzentration steigt diese kontinuierlich an, ist aber auch nach 91 Tagen sehr niedrig. Dabei zeigt sich, dass die Konzentrationszunahme auch nach 91 Tagen Hydrationsdauer noch nicht abgeschlossen ist und eine Alkalifreisetzung auch noch über Jahre fortschreitet, wie Untersuchungen von [Sch04], [She02] und [Duc00] bestätigen. Diese Reaktion ist eine mögliche Ursache für das spätere Versagen der AKR-vermeidenden Wirkung des Zusatzstoffes im Beton.
- Die Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe reduzieren ebenfalls die  $OH^-$ -Konzentration. Diese Reduktion erfolgt jedoch je nach verfügbarer  $SiO_2$ -Menge unterschiedlich stark, was zum einen aus dem unterschiedlich hohen  $OH^-$ -Verbrauch innerhalb der ersten 7 Tage und zum anderen aus den sich daran anschließenden unterschiedlich starken Konzentrationsanstiegen hervorgeht. Letzteres resultiert ähnlich wie beim Zusatzstoff MS aus dem verbrauchten  $SiO_2$ .
- Im Gegensatz zu den siliciumhaltigen Zusatzstoffen erfolgt durch die Zugabe von aluminiumhaltigen Zusatzstoffen keine Reduktion, sondern eine Erhöhung der  $OH^-$ -Konzentration, d.h. diese Zusatzstoffe müssten zusätzliche Alkalien in die Lösung geben bzw. Sulfationen in festen Phasen binden, um die Gesamtbilanz der Porenlösung aus-

zugleichen. Die nachfolgende Betrachtung der Alkalikonzentration erfolgt unter diesem Aspekt.

### 5.3.1.2 Alkaliionenkonzentration

In der Abbildung 5-19 ist der Einfluss der unterschiedlichen Zusatzstoffe auf die  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ -Konzentration in der Porenlösung des Zementsteins in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer dargestellt.

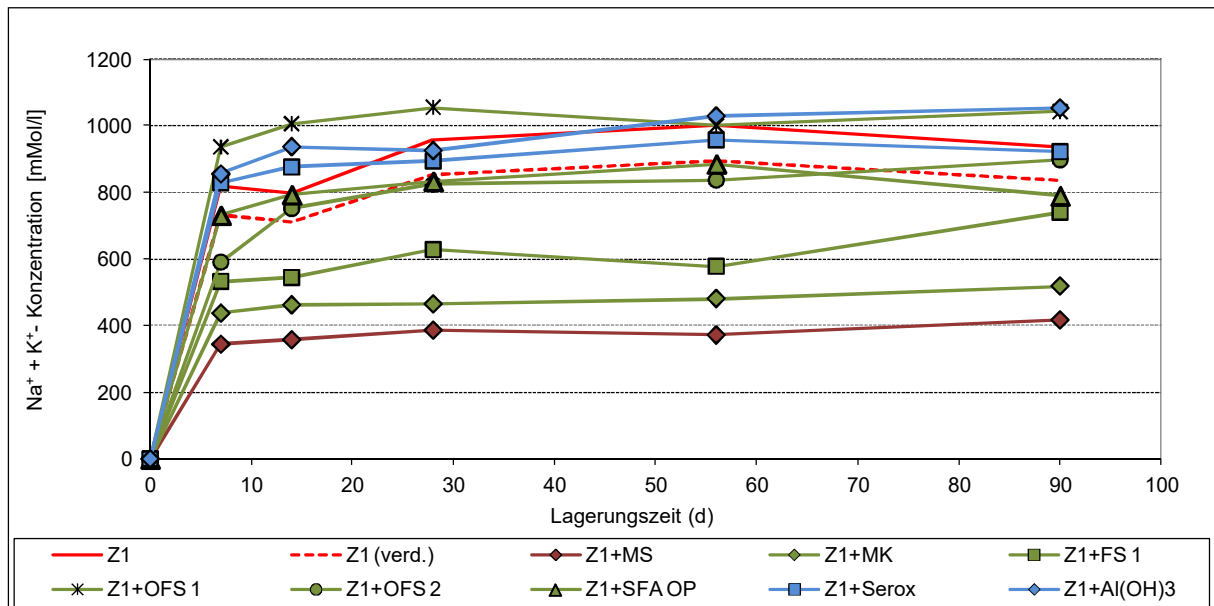


Abbildung 5-19: Einfluss der Zusatzstoffe auf die Alkalikonzentration in den Porenlösungen von Zementpasten, 40°C

Die Zugabe der aluminiumhaltigen Zusatzstoffe Serox und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bewirkt eine Erhöhung der Alkalikonzentration wie auch der bereits dargestellten  $\text{OH}^-$ -Konzentration. Dabei werden innerhalb der ersten 14 Tage so große Mengen an Natrium- und Kaliumionen (bei  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bevorzugt  $\text{Na}^+$ ) freigesetzt, dass sogar die Alkaliionenkonzentration der reinen Zementsteinporenlösung überschritten wird. Woher diese Alkalien stammen, ist bisher nicht geklärt.

Dieser Effekt trägt zusammen mit der gleichzeitigen Erhöhung des pH-Wertes dazu bei, dass eine AKR im Beton begünstigt wird. Die Konsequenz daraus ist, dass durch die Zugabe von rein aluminiumhaltigen Zusatzstoffen im Beton eine AKR nicht unterbunden werden kann. Diese Erkenntnis deckt sich mit den gemessenen Dehnungen im Betonversuch bei Verwendung alkaliempfindlicher Gesteinskörnung und dem Zusatzstoff Serox (siehe Abbildung 5-1, Kapitel 5.1). Weiterhin ist bekannt, dass im Alkalischen leicht lösliche Aluminiumverbindungen als Ettringit gebunden werden, wenn genügend Sulfationen dafür zur Verfügung stehen. Ist das nicht gegeben, erstarrt der Frischbeton vorzeitig durch die vermehrte Bildung von C-A-H-Phasen, wie das bei der Verwendung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  als Zusatzstoff beobachtet wurde.

Bei den aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffen werden, wie aus der  $\text{OH}^-$ -Konzentration vermutet, durch den Zusatzstoff OFS 1 beträchtliche Mengen an Alkalien freigesetzt. Dabei zeigt sich anhand der Abbildung 5-20, dass sowohl Natrium- als auch Kaliumionen gleichermaßen in die Porenlösung eingetragen werden. Die Alkalikonzentration übersteigt während der gesamten Hydratationszeit von 91 Tagen die der reinen Portlandzementsteinporenlösung.

Durch den Zusatzstoff MK wird die Alkalikonzentration am stärksten abgesenkt. Dabei werden sowohl Kalium als auch Natrium gleichermaßen gebunden, wie Abbildung 5-20 zeigt, wodurch eine Reduzierung der Alkalikonzentration auf 437 mMol/l (7 Tage) erreicht wird. Im weiteren Reaktionsverlauf steigt die Alkalikonzentration ähnlich dem Si-haltigen Zusatzstoff MS nur leicht an. Die dauerhafte Bindung der Alkalien verbunden mit der niedrigen  $\text{OH}^-$ -Konzentration in der Zementsteinporenlösung sind eine Erklärung dafür, dass durch den Zusatzstoff MK die Dehnungen im Beton dauerhaft vermindert werden.

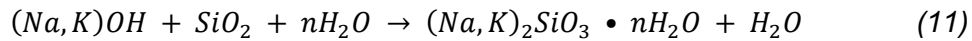
Der Zusatzstoff FS 1 senkt durch die Bindung dagegen hauptsächlich von Kaliumionen die Alkalikonzentration bis auf 533 mMol/l (7 Tage) ab, die mit fortschreitender Reaktionszeit nur leicht ansteigt. Nach einer Hydratationsdauer von 56 Tagen werden verstärkt Alkalien in die Lösung eingetragen, was aus dem starken Anstieg der Alkalikonzentration hervorgeht. Dabei werden vorzugsweise mehr Kalium- (ca. 140 mMol/l) als Natriumionen (ca. 30 mMol/l) freigesetzt (siehe Abbildung 5-20). Damit steigt auch der pH-Wert der Porenlösung wieder an. Der verstärkte Alkalieintrag sowie der leichte aber kontinuierliche Anstieg der Hydroxidionenkonzentration deuten auf ein Versagen des Zusatzstoffes FS 1 mit fortschreitender Reaktionsdauer hin und würde die Zunahme der Dehnungen nach einer Lagerungszeit von 36 Monaten im Betonversuch erklären (Abbildung 5-1, Kapitel 5.1).

Ebenfalls eine Alkalieinbindung in die Reaktionsprodukte innerhalb der ersten 7 Tage und die daraus resultierende Absenkung der Alkalikonzentration bis auf 591 mMol/l erfolgt durch die Verwendung des Zusatzstoffes OFS 2. Anschließend werden durch diesen verstärkt Kaliumionen wieder freigesetzt (Abbildung 5-20), sodass die Alkalikonzentration mit fortschreitender Hydratationszeit ansteigt und die „Verdünnungskonzentration“ der reinen Zementpaste erreicht.

Die Zugabe des Zusatzstoffes SFA OP in der vorgegebenen Dosierung von 11 M.-% bewirkt dagegen nur eine Verdünnung der Alkalikonzentration sowohl in der Frühphase der Hydratation als auch mit zunehmender Reaktionsdauer. D.h. die Alkalikonzentration der Porenlösung mit SFA OP liegt im Bereich der Alkalikonzentration der „verdünnten“ Zementsteinporenlösung.

Durch den siliciumhaltigen Zusatzstoff MS wird analog zur  $\text{OH}^-$ -Konzentration die Alkalikonzentration am stärksten abgesenkt. Dieser Verbrauch von 731 mMol/l auf 344 mMol/l lässt

sich auf die Bindung der Alkalien in feste Reaktionsprodukte zurückführen. Dabei bewirkt die schnelle Reaktion des Zusatzstoffes MS, bei dem das gelöste  $\text{SiO}_2$  mit den in der Porenlösung gelösten Alkalien nach Gleichung (11) reagiert, das frühe Einsetzen der Alkalibindung. Gleichzeitig werden durch diese Reaktion  $\text{OH}^-$ -Ionen verbraucht, was das Absinken der  $\text{OH}^-$ -Konzentration erklärt.



Das dabei gebildete Alkali-Silicat-Gel ist im Gegensatz zu den bei der AKR gebildeten Gelen fein in der noch nicht vollständig erhärteten Zementsteinmatrix verteilt und führt deshalb nicht zu Dehnungen des entsprechenden Betons. Dieses Gel kann im weiteren Hydratationsverlauf mit dem bei der Hydratation des Klinkers abgespaltenen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu C-S-H-Phasen umgesetzt werden. Die Folge sind freigesetzte Alkalien. Langfristig kann diese Reaktion wieder zu einem Anstieg der Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung führen. Dies zeigt sich auch anhand des leichten aber kontinuierlichen Anstiegs der Alkalikonzentration in der Abbildung 5-19. Demzufolge ist die alkalibindende Wirkung zeitlich begrenzt [VDZ05]. [She02] konnten die stetige Zunahme der Alkalikonzentration von silicastaubhaltigen Zementsteinporenlösungen bereits nach einer Hydratationsdauer von 28 Tagen nachweisen. Weiterhin fanden sie heraus, dass durch die Zugabe von 10 M.-% Silicastaub die Alkalifreisetzung auch nach einer Hydratationsdauer von 3 Jahren noch nicht abgeschlossen ist. Daher ist zwar von einer relativ langen Wirkungsdauer beim Zusatzstoff MS auszugehen, die jedoch von einem zunehmenden Verlust der Wirkung begleitet ist.

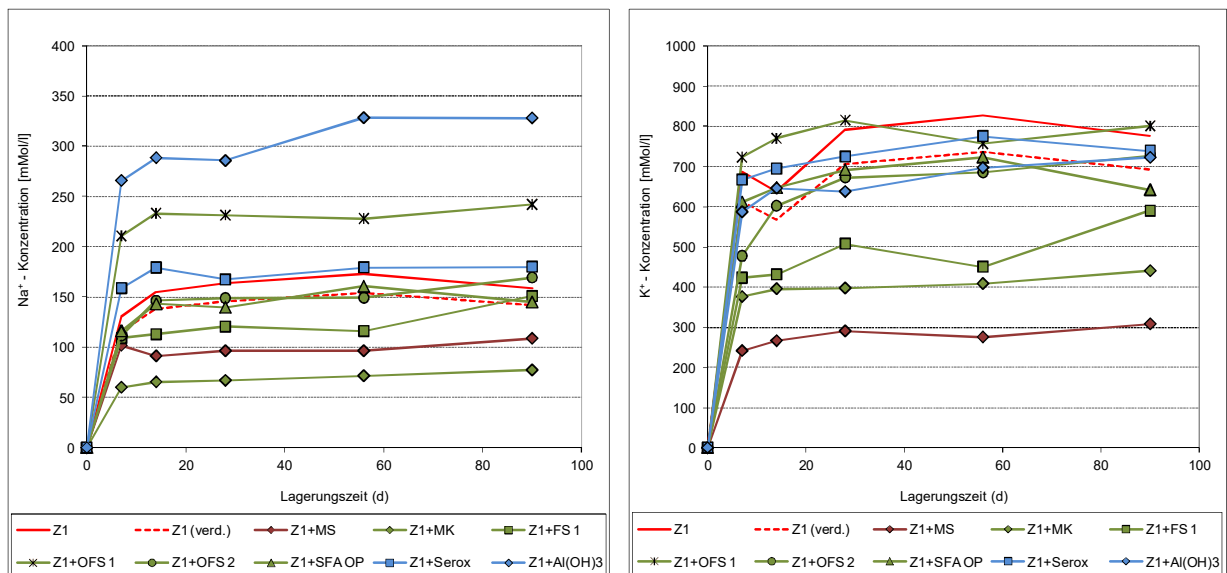


Abbildung 5-20: Veränderungen der Natrium- (links) und Kalium-Konzentration in den Porenlösungen von Zementpasten durch Zusatzstoffe, 40°C

Anhand der Alkalikonzentrationen der hydratisierten Zement/Zusatzstoffmischungen lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen:

- Die verschiedenen Zusatzstoffe beeinflussen die Alkalikonzentration in unterschiedlichem Maße.
- Aluminiumhaltige Zusatzstoffe, wie Serox und  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , bewirken eine Erhöhung der Alkalikonzentration durch die Freisetzung zusätzlicher Alkalien, deren Ursprung bisher nicht geklärt werden konnte.
- Die Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe MK, FS 1 und OFS 2 reduzieren die Alkalikonzentration durch eine partielle, temporäre Einbindung der Alkalien. Die im weiteren Reaktionsverlauf folgenden Anstiege der Alkalikonzentrationen bei der Verwendung von OFS 2 und FS 1 deuten auf ein langsames „Versagen“ der Zusatzstoffe hin. Die Freisetzung der Alkalien in der Zementsteinporenlösung bewirkt gleichzeitig eine Erhöhung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration bedingt durch den Ladungsausgleich zwischen den positiv (Alkalien) und negativ geladenen Ionen ( $\text{OH}^-$ ). Die zusätzlichen Alkalien sowie der erhöhte pH-Wert, der dazu beiträgt, dass vermehrt das schädigende  $\text{SiO}_2$  aus der alkalireaktiven Gesteinskörnung gelöst wird, begünstigen die AKR im Beton. Die Anstiege der Dehnungskurven im Betonversuch bei Verwendung der Zusatzstoffe OFS 2 und FS 1 spiegeln diesen Effekt wider.
- Der Al-/Si-haltige Zusatzstoff OFS 1 setzt dagegen zusätzliche Alkalien, bevorzugt Natriumionen, frei, was gleichzeitig zu einer Erhöhung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration führt und eine AKR begünstigt. Dies würde erklären, warum im Betonversuch mit alkaliempfindlicher GK 4 die Dehnungen durch den Zusatzstoff OFS 1 nicht ausreichend reduziert werden konnten und demzufolge dieser Zusatzstoff zur Vermeidung einer AKR nicht geeignet ist.
- Die Zugabe des Al-/Si-haltigen Zusatzstoffes SFA OP hat im Vergleich zu den anderen Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen keinen Einfluss auf die Alkalikonzentration der Porenlösung des hydratisierten Zementsteins. Es werden Alkalikonzentrationen im Bereich der Konzentrationen der verdünnten Zementpaste gemessen. Dies bedeutet, dass weder Alkalien in die Hydratationsprodukte durch den Zusatzstoff eingebaut, noch zusätzlich Alkalien in die Porenlösung eingetragen werden. Die Wirkung des Zusatzstoffes SFA OP auf die Alkalikonzentration entspricht der eines inerten Zusatzstoffes, d.h. Verdünnung.
- Der Si-haltige Zusatzstoff MS bewirkt im Vergleich zu allen anderen untersuchten Zusatzstoffen die stärkste Reduzierung der Alkalikonzentration. Dennoch zeigt der Anstieg der Alkalikonzentration im weiteren Reaktionsverlauf, dass diese Einbindung der Alkalien temporär begrenzt ist. Die Ursache liegt vermutlich in einem Kationenaustausch

zwischen den Calcium- und den Alkaliionen in den silicatischen Hydratphasen, wobei sich C-S-H auf Kosten der Alkalisilikate bildet. Durch diese Reaktionen (siehe Gleichung 11) gehen die positiv geladenen Alkalien (Natrium und Kalium) wieder in Lösung mit der Folge, dass sowohl die Alkalikonzentration als auch die  $\text{OH}^-$ -Konzentration aufgrund des Ladungsausgleichs wieder ansteigt.

### 5.3.1.3 Sulfatkonzentration

Neben den Hydroxidionen- und Alkaliionenkonzentrationen wurden auch die Sulfationenkonzentrationen in der Porenlösung der verschiedenen Zement/Zusatzstoffmischungen untersucht, was bei bisherigen Untersuchungen oft vernachlässigt wurde [Dre12], [Cha121]. Die Sulfationenkonzentration ist ein wichtiger Bestandteil der Ionenbilanz in der Porenlösung und entscheidend für den Ablauf des Erstarrungsprozesses, in der die Zementpartikel suspendiert sind („Zementleim“). Sie kennzeichnet die Wechselwirkung zwischen Porenlösung und der festen Phase im Zementstein und dabei im Wesentlichen die Stabilität von Calciumsulfatoaluminaten (Ettringit).

Dabei reagiert das in der Porenlösung aus dem Zement gelöste  $\text{C}_3\text{A}$  mit den Sulfationen unter Bildung von Ettringit. Diese Reaktion findet solange statt, wie genügend Sulfat in der Porenlösung vorhanden ist. Unterschreitet die Sulfationenkonzentration der Porenlösung einen kritischen Wert, wird der Ettringit instabil und es bildet sich Monosulfat bzw. es findet eine partielle oder vollständige Zersetzung statt.

In der Abbildung 5-21 ist der zeitliche Verlauf der Sulfationenkonzentration in der Porenlösung aufgetragen. Die Angabe der Sulfationenkonzentrationen erfolgt als Äquivalentkonzentration in  $\text{mval/l}$  ( $= \text{mMol/l} \cdot \text{Ionenladung}$ ), da dieses Ion zweiwertig ist.

Es zeigt sich auch hier wieder, dass die verschiedenen Zusatzstoffe die Sulfatkonzentration in den jeweiligen Porenlösungen in unterschiedlichem Maße beeinflussen.

Die Zugabe der aluminiumhaltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox bewirkt gleich zu Beginn der Hydratation eine Erhöhung der Sulfatkonzentration in der Porenlösung, die mit  $79 \text{ mval/l}$  ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) bzw.  $72 \text{ mval/l}$  (Serox) die Sulfatkonzentration der reinen Zementpaste (unverdünnt) deutlich überschreitet. Das bedeutet, dass durch die Zugabe sowohl von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  als auch von Serox vermehrt Sulfationen in der Porenlösung vorhanden sind, die nicht in die festen Hydratationsprodukte eingebunden werden. Im weiteren Hydratationsverlauf zeigt sich zwischen beiden Zusatzstoffen hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Porenlösung ein deutlicher Unterschied. Die Zugabe des Zusatzstoffes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bewirkt mit zunehmender Reaktionszeit einen deutlichen Anstieg der Sulfatkonzentration bis auf einen Maximalwert von  $152 \text{ mval/l}$

nach 90 Tagen Reaktionszeit. Daraus ergibt sich eine Zunahme der Sulfatkonzentration um 59 mval/l durch den Zusatzstoff  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Dagegen wird durch die Zugabe des Zusatzstoffes Serox nach 28 Tagen Hydratationszeit eine Reduzierung der Sulfationenkonzentration erreicht, die auch nach 56 Tagen noch im Bereich der Sulfationenkonzentration der reinen Zementpaste liegt. Im weiteren Verlauf werden vermehrt Sulfationen verbraucht, d.h. diese werden in die festen Hydratphasen eingebaut, was aus dem Absinken der Sulfationenkonzentration auf 56 mval/l (Vergleich: verdünnte Zementpaste = 87 mval/l) nach 90 Tagen resultiert.

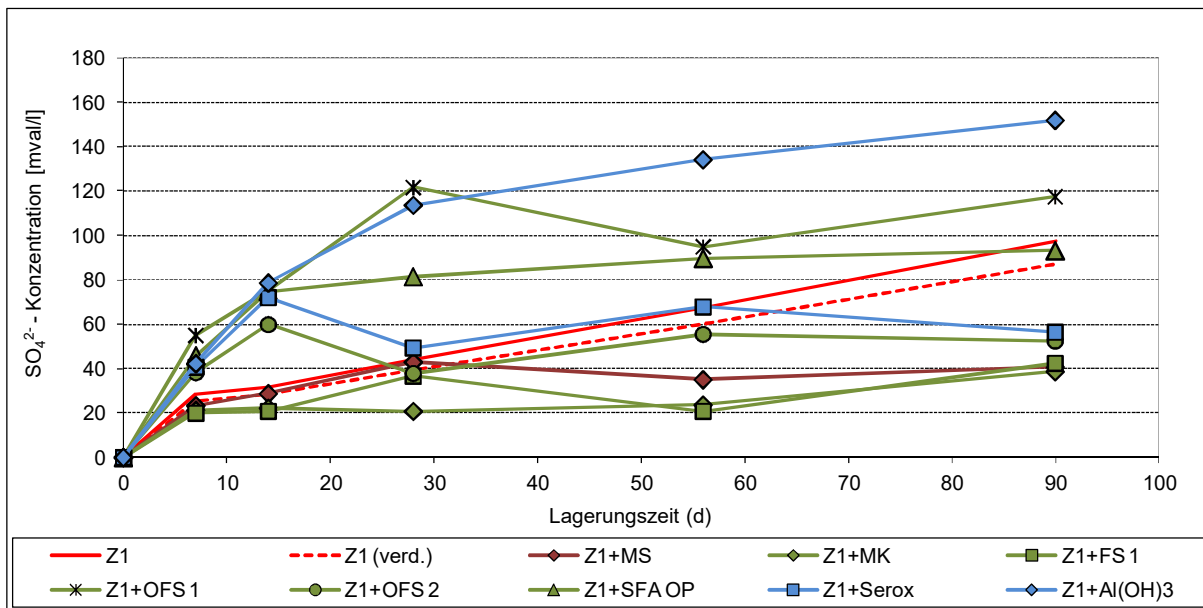


Abbildung 5-21: Einfluss der Zusatzstoffe auf die Sulfatkonzentration in den Porenlösungen von Zementpasten, 40°C

Die aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffe MK und FS 1 zeigen, abgesehen vom 28-Tage-Wert hinsichtlich der Sulfationenkonzentration die gleiche Wirkung in der Porenlösung. Beide reduzieren von Beginn an die Sulfationenkonzentration auf 20 mval/l (FS 1) bzw. 23 mval/l (MK) und liegen damit unter der Verdünnungskonzentration der reinen Zementpaste. Bis zum 56. Tag bleibt die Sulfationenkonzentration in der Zementsteinporenlösung nahezu konstant. Im Anschluss werden wieder Sulfationen gelöst, was zu einem Anstieg der Sulfationenkonzentration führt. Diese liegen dennoch mit 39 mval/l (MK) bzw. 43 mval/l (FS 1) noch deutlich unter der Verdünnungskonzentration von 87 mval/l nach 90 Tagen Hydratationszeit.

Während die Al/Si-haltigen Zusatzstoffe MK und FS 1 die Sulfationenkonzentration gleich von Beginn an reduzieren, bewirken dagegen die Zusatzstoffe OFS 1, OFS 2 und SFA OP eine deutliche Erhöhung durch zusätzliche Sulfationen in der Porenlösung. Mit zunehmender Reaktionsdauer steigen die Sulfationenkonzentrationen durch die Zugabe der Zusatzstoffe OFS 1 und SFA OP weiter an und erreichen nach einer Hydratationszeit von 90 Tagen Konzentrationen von 117 mval/l (OFS 1) bzw. 93 mval/l (SFA OP). Anders verhält es sich dage-



gen bei Verwendung des Zusatzstoffes OFS 2. Auch dieser Zusatzstoff bewirkt innerhalb der ersten 14 Tage einen deutlichen Anstieg der Sulfationenkonzentration. Mit fortschreitender Reaktionsdauer kann jedoch ein Konzentrationsabfall an Sulfationen in der Porenlösung gemessen werden. Die Sulfationenkonzentration erreicht dabei Werte, die im Bereich der Verdünnungskonzentration liegen. Im Anschluss daran werden nach 56 Tagen Hydratationsdauer vermehrt Sulfationen in feste Reaktionsprodukte eingebunden, was aus der weiteren Reduzierung der Sulfationenkonzentration resultiert. Diese wird mit 53 mval/l nach 90 Tagen bestimmt und liegt damit deutlich unter der Verdünnungskonzentration der reinen Zementpaste.

Die Zugabe des siliciumhaltigen Zusatzstoffes MS bewirkt innerhalb der ersten 28 Tage Reaktionszeit weder eine Freisetzung noch eine Bindung von Sulfationen in der Zementsteinporenlösung. Die Sulfationenkonzentrationen liegen im Bereich der Verdünnungslinie der reinen Zementpaste. Erst mit fortschreitender Reaktionsdauer zeigt sich anhand der Reduzierung der Sulfationenkonzentration auf 41 mval/l nach 90 Tagen, dass zunehmend Sulfationen gebunden werden.

Die Auswertung der Sulfationenkonzentrationen in der Porenlösung von Zement/Zusatzstoffmischungen führt zu folgenden Ergebnissen.

- Die Verwendung der aluminiumhaltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox führt gleich von Beginn an zu einer deutlichen Erhöhung der Sulfationenkonzentration. Während durch  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit zunehmender Reaktionszeit weiterhin vermehrt Sulfat in Lösung geht, kann durch die Zugabe von Serox nach 90 Tagen eine Reduzierung der Sulfationenkonzentration durch die Bindung der Sulfationen in feste Reaktionsprodukte erreicht werden.
- Die aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffe reagieren sehr unterschiedlich. Einerseits findet eine deutliche Konzentrationserhöhung durch die Zusatzstoffe OFS 1 und SFA OP statt. Andererseits wird durch die Zugabe der Zusatzstoffe MK und FS 1 über den gesamten Reaktionszeitraum Sulfat gebunden, was zu einer Reduzierung der Sulfationenkonzentration führt. Der Zusatzstoff OFS 2 bewirkt dagegen anfänglich einen Anstieg der Konzentration durch das vermehrte Lösen von Sulfat. Im weiteren Reaktionsverlauf kehrt sich dies jedoch um, d.h. es findet eine Bindung der Sulfationen statt, was zu einem Abfall der Sulfationenkonzentration führt.
- Die Zugabe des siliciumhaltigen Zusatzstoffes MS hat bis zum 28. Tag keinen Einfluss auf die Sulfationenkonzentration in der Porenlösung. Erst mit fortschreitender Reaktionsdauer wird Sulfat gebunden und folglich die Sulfationenkonzentration abgesenkt.

#### 5.3.1.4 Zusammenhang zwischen den Ionenkonzentrationen in der Porenlösung und den Dehnungen im Betonversuch bei 40°C

Zunächst wurden die Veränderungen der Konzentrationen an Hydroxid-, Sulfat- und Alkaliionen in der Porenlösung von erhärteten Zement/Zusatzstoffmischungen durch die Zugabe verschiedener Zusatzstoffe einzeln betrachtet und die Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Hinblick auf die Wirkung der Zusatzstoffe diskutiert. Die nachfolgenden Abbildungen fassen noch einmal den Einfluss der Zusatzstoffe auf die Porenlösungszusammensetzung nach einer Hydratationszeit von 90 d zusammen. Ab diesem Zeitpunkt kann davon ausgegangen werden, dass die Hydratation in der Zementsteinmatrix weitestgehend abgeschlossen ist. Die Grafik stellt die Differenz der einzelnen Konzentrationen bezogen auf die entsprechende Verdünnungskonzentration der Porenlösung der reinen Zementpaste dar. Die Konzentrationen der in der Porenlösung enthaltenen Ionen können auf drei Arten beeinflusst werden:

- Erhöhung der Konzentration durch Lösen zusätzlicher Ionen aus den Ausgangsstoffen
- Reduzierung der Konzentration durch Bindung oder Sorption der Ionen in oder an den Reaktionsprodukten
- Zunahme der Konzentration durch die Abnahme des freien Wassers (Lösungsmittel).

Im Folgenden bedeutet eine positive Differenz der Ionenkonzentrationen von Zementstein (Z) und Zementstein+Zusatzstoff ( $c_{\text{Zementstein}} - c_{\text{Z+ZS}}$ ) eine Verringerung der Konzentrationen bedingt durch die Bindung von Hydroxid-, Sulfat- bzw. Kationen. Im Umkehrschluss dazu resultiert eine negative Differenz der Konzentrationen aus der Lösung zusätzlicher Hydroxid-, Sulfat- bzw. Kationen. Eine gleichzeitige Zu- oder Abnahme der einzelnen Konzentrationen erfolgt jedoch auch aufgrund des Ladungsausgleichs in der Porenlösung, d.h. die positiv (Kationen) und negativ (Anionen) geladenen Ionen müssen in Summe gleiche Äquivalentkonzentrationen aufweisen, was durch den Fehler bei der analytischen Bestimmung nicht immer gewährleistet ist (Fehler ca.  $\pm 5\%$ , siehe Kapitel 4.3.4).

In der Abbildung 5-22 sind die Differenzen der Konzentrationen an OH<sup>-</sup>- und Alkaliionen (links) sowie der Sulfationen (rechts) in den Porenlösungen der Zement/Zusatzstoffmischungen nach 90 d dem Wert  $t_{\text{Grenz}}$  aus dem Betonversuch bei 40°C gegenübergestellt. Während die OH<sup>-</sup>- und Alkaliionen im direkten Gleichgewicht zueinander stehen und maßgeblich die Alkalibindung und den pH-Wert bestimmen, sind dagegen die Sulfationen einerseits für den Ausgleich zwischen Kationen und Anionen verantwortlich, andererseits beeinflussen sie aber hauptsächlich die Bildung von Ettringit, wie bereits in Kapitel 5.3.1.3 beschrieben. Unter dieser Maßgabe erfolgte für die weitere Betrachtung die Trennung der Ionenkonzentrationsdifferenzen.

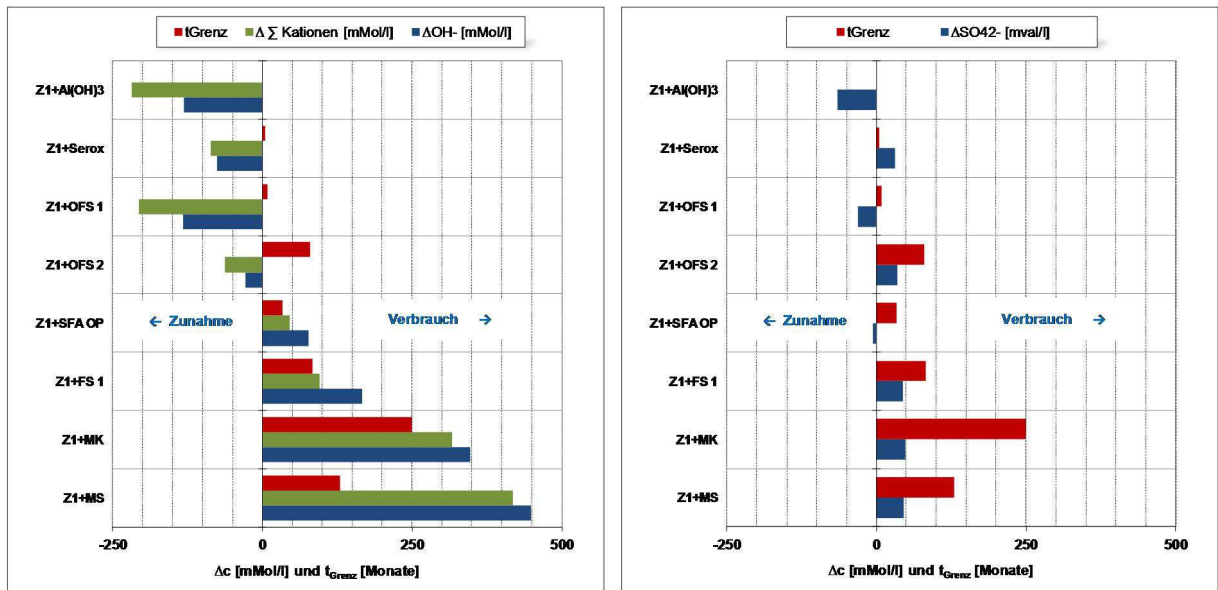


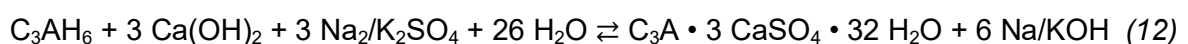
Abbildung 5-22: Gegenüberstellung der Differenz der Konzentrationen an OH<sup>-</sup> und Alkaliionen (links) sowie Sulfationen (rechts) in den Porenlösungen der Zement/Zusatzstoffmischungen bezogen auf die entsprechenden Verdünnungskonzentrationen der reinen Zementpaste nach 90 d mit dem Wert  $t_{\text{Grenz}}$  aus dem Betonversuch, 40°C

Anhand der Konzentrationsveränderungen werden im Hinblick auf die Ergebnisse aus dem Betonversuch mögliche Reaktionen durch die Zugabe verschiedener Zusatzstoffe diskutiert.

Zunächst werden die Konzentrationsveränderungen in der Porenlösung durch den siliciumhaltigen Zusatzstoff MS genauer betrachtet. Dieser reduziert von allen untersuchten Zusatzstoffen sowohl die OH<sup>-</sup>- als auch die Alkalikonzentration am stärksten.

Dieser Effekt resultiert, wie bereits in Kapitel 5.3.1.2 beschrieben, aus einer quasi vorweg genommenen AKR nach Gleichung 11, bei dem das gelöste SiO<sub>2</sub> aus dem Zusatzstoff mit den OH<sup>-</sup>- und Alkaliionen reagieren, mit der Folge, dass diese Hydroxidionen und Alkalien dann für eine Reaktion des SiO<sub>2</sub> aus der Gesteinskörnung nicht mehr zur Verfügung stehen und eine schädigende AKR im Beton unterbunden wird. Dies lässt sich anhand des Dehnungsverlaufs der Betonbalken nach Abbildung 5-1 sowie dem dazugehörigen berechneten Wert  $t_{\text{Grenz}}$  nach Kapitel 5.1.2 nachweisen. Der Grenzwert von 0,6 mm/m wird durch diesen Si-haltigen Zusatzstoff vermutlich dennoch aufgrund seiner nachlassenden Wirkung (siehe Kapitel 5.3.1.2), die sich aus dem Anstieg der Alkalikonzentration ableiten lässt, überschritten und eine AKR demzufolge längerfristig nicht unterbunden.

Die Abnahme der Sulfationenkonzentration beim Si-haltigen Zusatzstoff MS kann im Zusammenhang mit wechselnden Stabilitätsbedingungen des Ettringits in der Zementsteinmatrix diskutiert werden, die durch die Gleichung (12) wiedergegeben werden.



Diese Reaktion findet solange statt, wie die Reaktionspartner vorhanden sind. Da der Zusatzstoff MS selbst keinen stofflichen Beitrag zur Ettringitbildung liefern kann, muss diese vermehrte Ettringitbildung auf einen anderen Faktor zurückzuführen sein. Dieser besteht wahrscheinlich darin, dass die Stabilität des gebildeten Ettringits jedoch auch stark pH-Wert abhängig ist [Wie03]. Aufgrund des geringen pH-Wertes durch die relativ starke Absenkung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration durch MS bleibt der gebildete Ettringit stabil, das Gleichgewicht der obigen Reaktion ist nach rechts verschoben. Deshalb sollte sich dementsprechend auch in der festen Zementsteinphase ein höherer Ettringitgehalt als in der reinen Zementsteinmatrix nachweisen lassen. Dies wird in Kapitel 5.3.2.2 untersucht.

Die aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffe wirken dagegen sehr unterschiedlich auf die Konzentrationen in der Porenlösung. Diese Stoffgruppe kann über zwei mögliche Reaktionen die Sulfatkonzentration und damit auch die Bildung der Calciumsulfoaluminat beeinflussen:

1. Durch die Veränderung (Erhöhung oder Erniedrigung) des pH-Wertes analog zum siliciumhaltigen Zusatzstoff MS = pH-Wert-Effekt,
2. Durch die Bereitstellung von zusätzlichem Aluminat = stofflicher Faktor.

Diese beiden Faktoren überlagern sich, sind abhängig vom jeweiligen Zusatzstoff und erschweren dadurch die Interpretation des Verlaufs der Sulfationenkonzentration.

Die Zusatzstoffe MK und FS 1 reduzieren, ähnlich wie der Si-haltige Zusatzstoff MS, sowohl die  $\text{OH}^-$ -, Alkali- als auch die Sulfationenkonzentration unter den gleichen Reaktionsbedingungen, nur in abgeschwächter Form. Dabei verbraucht MK wesentlich mehr  $\text{OH}^-$  und sorbiert mehr Alkalien als FS 1 bei fast vergleichbaren Sulfatreduzierungen. Ein Vergleich der Konzentrationen an  $\text{OH}^-$ -, Alkali- als auch Sulfationen mit den Dehnungen der Balken im Betonversuch nach Abbildung 5-1 (Kapitel 5.1) bzw. mit dem daraus resultierenden Wert  $t_{\text{Grenz}}$  (Abbildung 5-22) zeigt, dass die dehnungsreduzierende Wirkung im Beton hauptsächlich aus der Absenkung der  $\text{OH}^-$ -, Alkali- als auch der Sulfationenkonzentration in der Porenlösung ähnlich wie beim Si-haltigen Zusatzstoff MS resultiert.

Beim Zusatzstoff SFA OP nimmt dagegen die Sulfationenkonzentration in geringem Maße bei gleichzeitiger Abnahme der  $\text{OH}^-$ - und Alkalikonzentration zu. Im Vergleich zum FS 1 wird die Hydroxidionen- und Alkalikonzentration nur etwa um die Hälfte reduziert. Die Erhöhung der Sulfationenkonzentration lässt sich entweder auf den Ladungsausgleich zwischen Anionen und Kationen zurückführen und/oder resultiert aus dem pH-Wert-Einfluss und damit auf die Stabilität des Ettringits. Der stoffliche Faktor, bedingt durch das aus dem Zusatzstoff SFA gelöste  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Frühphase der Hydratation, welches in das Gleichgewicht zur Bildung der Calciumsulfoaluminat eingreift, führt vermutlich ebenfalls zur Erhöhung der Sulfationenkonzentration. Der Vergleich der Wirkung des Zusatzstoffes SFA OP mit den beiden Zusatzstoffen FS 1 und MK sowohl in der Porenlösung als auch im Betonversuch zeigt deut-

lich, dass durch die Absenkung der Hydroxidionen- und Alkalikonzentration die AKR im Beton gehemmt wird, was sich aus dem zeitlich verzögerten Dehnungsanstieg der Betonbalken und dem daraus resultierenden Wert  $t_{\text{Grenz}}$  erkennen lässt. Die Wirkung des Zusatzstoffes sowohl in der Porenlösung als auch im Beton ist gegenüber den anderen beiden Zusatzstoffen wesentlich geringer und korreliert mit den entsprechenden Konzentrationen in der Porenlösung bzw. Dehnungen im Beton, d.h. je geringer die Absenkung der Konzentrationen in der Porenlösung desto geringer sind die Dehnungsreduzierungen im Beton.

Umgekehrt verhält es sich dagegen beim Zusatzstoff OFS 2. Die Zugabe dieses Zusatzstoffes führt sowohl zu einer Erhöhung der  $\text{OH}^-$ - als auch der Alkalikonzentration bei gleichzeitiger Abnahme der Sulfatkonzentration. Es scheint bei diesem Zusatzstoff eine verstärkte Ettringitbildung begünstigt zu werden, was sich aus dem Sulfatverbrauch schließen lässt, obwohl der pH-Wert leicht erhöht ist. Die dehnungsreduzierende Wirkung im Beton lässt sich bei diesem Zusatzstoff, anders als bei den Zusatzstoffen FS 1, MK und SFA OP, nicht auf die Absenkung der  $\text{OH}^-$ - und der Alkalikonzentration zurückführen sondern vielmehr auf die Reduzierung der Sulfationenkonzentration und damit vermutlich, wie bereits erwähnt, einer verstärkten Ettringitbildung. Dies wird im Kapitel 5.3.2.2 untersucht.

Der Al-/Si-haltige Zusatzstoff OFS 1 wirkt in der Porenlösung der Zement/Zusatzstoffmischung in Form einer Konzentrationserhöhung sowohl der Anionen ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) als auch der Kationen ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Dabei steigt die Alkalikonzentration wesentlich höher an als die  $\text{OH}^-$ -Konzentration, was bedeutet, dass deutlich mehr  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionen gelöst werden als Hydroxidionen vorhanden sind. Für eine ausgeglichene Ionenbilanz befindet sich dann auch mehr Sulfat in Lösung. Die Erhöhung des pH-Wertes begünstigt gleichzeitig die Löslichkeit des  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung und führt folglich zu einer Verstärkung der Alkali-Kieselsäure-Reaktion. Dies kann anhand des Dehnungsanstieges der Betonbalken im 40°C-Betonversuch (Kapitel 5.1, Abbildung 5-1) sowie im Vergleich zu den anderen Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen dem daraus resultierenden wesentlich geringeren Wertes  $t_{\text{Grenz}}$  (Abbildung 5-22) belegt werden.

Die Zugabe der aluminiumhaltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox führt zu einer Zunahme sowohl der  $\text{OH}^-$ - als auch der  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Konzentrationen. Dabei werden bei  $\text{Al}(\text{OH})_3$  fast die doppelte Menge an Kationen ( $\Delta c = 218 \text{ mval/l}$ ) als Hydroxidionen ( $\Delta c = 131 \text{ mval/l}$ ) gelöst. Gleichzeitig erhöht sich die Sulfationenkonzentration, ähnlich wie beim Al/Si-haltigen Zusatzstoff OFS 1. Anders verhält es sich dagegen beim Zusatzstoff Serox. Wie erwähnt, steigen zwar die  $\text{OH}^-$ - und  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Konzentrationen ebenfalls an, im Vergleich zum Zusatzstoff  $\text{Al}(\text{OH})_3$  jedoch wesentlich geringer. Die Konzentrationszunahmen liegen, bezogen auf die reine, verdünnte Zementpaste, bei 76 mval/l ( $\text{OH}^-$ ) bzw. 86 mval/l ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ). Die Erhöhung des pH-Wertes bedingt durch die Zunahme der  $\text{OH}^-$ - und damit der Alkalikonzentrationen führt bei beiden Al-haltigen Zusatzstoffen zu einer verstärkten Löslichkeit des  $\text{SiO}_2$  aus der

Gesteinskörnung im Beton mit der Folge einer erhöhten Alkali-Kieselsäure-Reaktion. Dies wirkt sich entsprechend auch auf die Dehnungen im Beton durch einen deutlichen Dehnungsanstieg der Balken aus, wie sich aus den Ergebnissen der Betonversuche (Kapitel 5.1) mit der alkalireaktiven Gesteinskörnung GK 4 und dem Zusatzstoff Serox zeigte. Eine AKR-vermeidende Wirkung kann folglich aufgrund der Veränderungen in der Zementsteinporenlösung durch die Al-haltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox nicht erreicht werden. Des Weiteren wird durch Serox, anders als bei  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , Sulfat verbraucht, vermutlich durch die zusätzliche Bildung von Ettringit. Ob die Sulfatabnahme tatsächlich auf eine verstärkte Ettringitbildung zurückgeführt werden kann, wird im Kapitel 5.3.2.2 untersucht.

Zusammenfassend hat die Analyse der Porenlösung der erhärteten Zement/Zusatzstoffmischungen gezeigt, dass die Zusatzstoffe die Porenlösung je nach Zusatzstoffart (Al-, Al-/Si-bzw. Si-haltig) in sehr unterschiedlichem Maße beeinflussen. Die Wirkung der Zusatzstoffe in der Porenlösung hinsichtlich einer Konzentrationserhöhung bzw. -erniedrigung lässt Rückschlüsse auf die Wirkung im Beton (Dehnungsreduzierung) zu, wie der nachfolgende Vergleich nochmals verdeutlichen soll. Dazu sind in der Abbildung 5-23 die Gesamtkonzentrationen der Hydroxid-, Alkali- und Sulfationen aus der Porenlösung nach 90 d dem Wert  $t_{\text{Grenz}}$ , d.h. der Zeitpunkt, bei dem die Dehnungen der Balken den Grenzwert von 0,6 mm/m erreichen, gegenübergestellt.

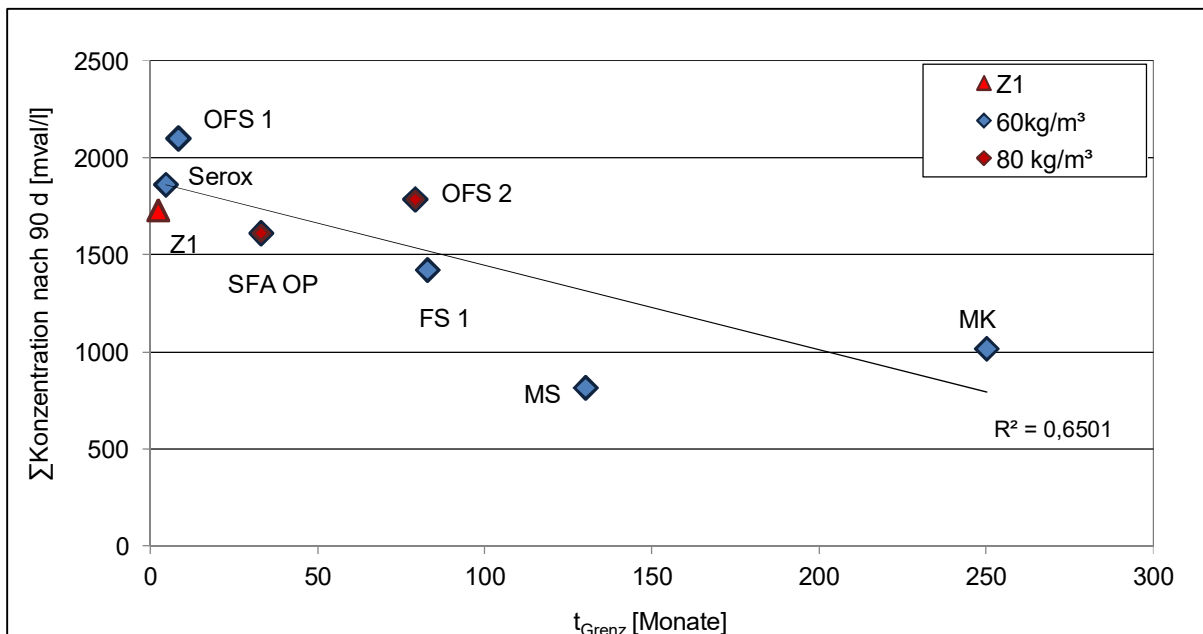


Abbildung 5-23: Zusammenhang zwischen der Summe der Konzentrationen an  $\text{OH}^-$ , Alkalien und Sulfat in der Porenlösung nach 90 d ( $40^\circ\text{C}$ ) und  $t_{\text{Grenz}}$  aus  $40^\circ\text{C}$ -Betonversuch

Aus der grafischen Darstellung wird deutlich, dass der Al-haltige Zusatzstoff Serox sowie der Al/Si-haltige Zusatzstoff OFS 1 die Gesamt-Konzentration aus Anionen und Kationen gegen-

über der reinen (verdünnten) Zementpaste Z1 erhöhen. Diese beiden Zusatzstoffe zeigen im Betonversuch bei 40°C auch keine dehnungsreduzierende Wirkung. D.h. durch die Erhöhung der OH<sup>-</sup>- und Alkali-Konzentration wird eine AKR im Beton aufgrund der Erhöhung des pH-Wertes und der daraus erhöhten Löslichkeit des SiO<sub>2</sub> aus der Gesteinskörnung begünstigt. Die Sulfationenkonzentration spielt dagegen bei dieser Betrachtung eine untergeordnete Rolle.

Alle anderen untersuchten Zusatzstoffe senken dagegen die Gesamt-Konzentration unterschiedlich stark ab mit Ausnahme von OFS 2, dessen Gesamt-Konzentration im Bereich der reinen Zementpaste Z1 liegt. Daraus ergibt sich, dass Zusatzstoffe, die die Gesamt-Konzentration aus Hydroxidionen, Alkalien und Sulfationen in der Porenlösung absenken auch im Beton eine dehnungsreduzierende Wirkung zeigen. Einen direkten linearen Zusammenhang zwischen der Gesamt-Konzentration und dem Wert  $t_{\text{Grenz}}$  scheint es dennoch auch innerhalb der definierten Zusatzstoffgruppen (Al-, Al-/Si- und Si-haltig) nicht zu geben, wie der Vergleich zwischen den Al/Si-haltigen Zusatzstoffen SFA OP und OFS 2 zeigt. Beide Zusatzstoffe mit identischer Zugabemenge senken zwar die Gesamt-Konzentration deutlich unter die der reinen (verdünnten) Zementpaste ab, die dehnungsreduzierende Wirkung im Beton verhält sich dagegen aber umgekehrt proportional. Das legt nahe, dass die Wirkung der Zusatzstoffe sich nicht allein auf die Veränderung der Porenlösung beschränken lässt, sondern vielmehr noch andere Reaktionsprozesse in der Zementsteinmatrix eine entscheidende Rolle spielen, die eine AKR durch alkalireaktive Gesteinskörnungen im Beton beeinflussen.

Aus den bisherigen Untersuchungen lässt sich feststellen, dass die Zusatzstoffe, die im Beton die Dehnungen langfristig reduzieren, sowohl die OH<sup>-</sup>- und Alkalikonzentration als auch die Sulfationenkonzentration in der Porenlösung der erhärteten Zement/Zusatzstoffmischungen absenken. Die Wirkung beruht dabei neben der Absenkung des pH-Wertes und der Einbindung der Alkalien in der Porenlösung auch auf der Veränderung der festen Hydrationsprodukte, die nachfolgend untersucht werden.

### 5.3.2 Wirkung im hydratisierten Zementstein

In den vorhergehenden Ausführungen konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Zusatzstoffe die Lösungsphase in der Zementsteinmatrix unterschiedlich beeinflussen. Die Erhöhung oder Reduzierung der Hydroxidionen-, Alkaliionen- und Sulfationenkonzentration sollte sich auch entsprechend auf die feste Phase in den hydratisierten Zement/Zusatzstoffmischungen auswirken.

Daher werden nachfolgend die Ergebnisse der Untersuchung der Feststoffphase der hydratisierten Zement/Zusatzstoffmischungen mit Hilfe der Thermoanalyse sowie aus der Anwendung der Molybdatmethode näher betrachtet.

Um den Einfluss der verschiedenen Zusatzstoffe und damit ihre unterschiedlichen Wirkungen erklären zu können, gilt es anhand der Gehalte an Calciumhydroxid sowie der Hydratphasen (C-S-H, Ettringit), Korrelationen mit den Veränderungen in den Porenlösungen zu finden und mögliche Reaktionsabläufe zu klären.

#### 5.3.2.1 Calciumhydroxid

Durch Bestimmung des Verbrauchs an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gegenüber einer Referenzprobe kann die puzzolanische Reaktivität der verschiedenen Zusatzstoffe nachgewiesen werden. Wie bereits im Kapitel 2 beschrieben, reagiert bei der puzzolanischen Reaktion das aus den Zusatzstoffen gelöste  $\text{SiO}_2$  mit dem Calciumhydroxid aus der Hydratation des Portlandzementklinkers zu Calciumsilikathydrat (C-S-H-Phasen). Daneben findet eine Reaktion des ebenfalls aus den Zusatzstoffen gelösten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit dem  $\text{SiO}_2$  und/oder dem Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) zu Calciumaluminathydrat (C-A-H-Phasen) und/oder zu Calciumaluminatsilikathydrat (C-A-S-H-Phasen) statt.

Der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauch wurde an den 90 Tage alten Zementsteinproben der Zement/Zusatzstoffmischungen bestimmt, bei der die Masseveränderungen und die Wärmeeffekte während eines definierten Aufheizprogrammes gleichzeitig gemessen wurden. Neben  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist in fast allen Proben Calciumcarbonat enthalten, das auf eine partielle Carbonatisierung der Zementpasten schließen lässt. Dieser Anteil wurde rechnerisch berücksichtigt und dem Calciumhydroxidgehalt zugeordnet.

In der Abbildung 5-24 sind die ermittelten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalte der Zementpasten mit den verschiedenen Zusatzstoffen nach 90 Tagen dargestellt. Als Vergleich bzw. Referenzprobe dient die reine Zementpaste, die unter den gleichen Bedingungen gelagert wurde wie die Zement/Zusatzstoffmischungen. Der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt des hydratisierten Zementsteins Z1 beträgt 17%. Daraus ergibt sich durch den Verdünnungseffekt (auf 89% Zement) ein



$\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt von ca. 15%, der als Bezugsgröße für die weitere Auswertung herangezogen wird.

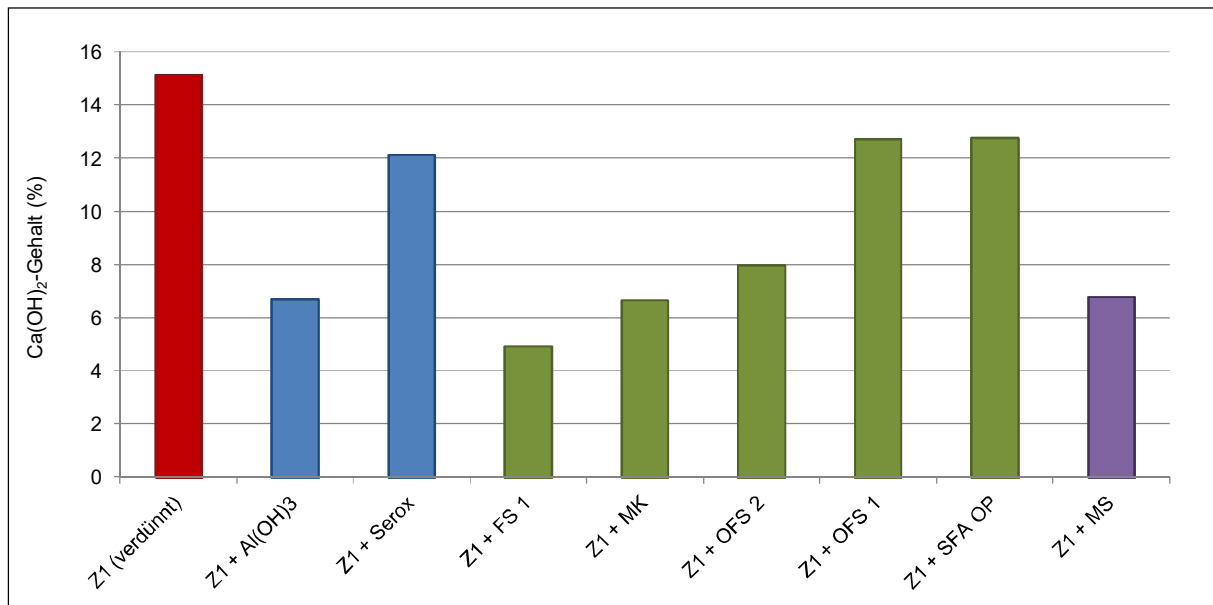


Abbildung 5-24: Calciumhydroxidgehalte der Zementpasten von Z1 mit Zusatzstoffen nach 90 d, 40°C

Bei den aluminiumhaltigen Zusatzstoffen  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox wurden  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalte von ca. 7% ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) bzw. 12% (Serox) im hydratisierten Zementstein ermittelt. Der Vergleich der beiden Zusatzstoffe zeigt, dass durch  $\text{Al}(\text{OH})_3$  doppelt so viel  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  verbraucht wird wie durch Serox. Demzufolge ist davon auszugehen, dass das aus dem Zusatzstoff  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gelöste  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit dem in der Porenlösung vorliegenden  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu Calciumaluminathydrat (C-A-H-Phasen) reagiert. Die Folge ist ein sofortiges Ansteifen im Beton. Ähnlich verhält es sich beim Zusatzstoff Serox. Neben der Bildung von C-A-H-Phasen findet vermutlich auch noch die Reaktion des gelösten  $\text{SiO}_2$ , der in geringen Mengen aus dem Zusatzstoff in Lösung geht, mit dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu Calciumaluminatsilikathydrat (C-A-S-H-Phasen) statt.

Die frühzeitige Bindung des aus dem Zusatzstoff gelösten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in die C-A-H-Phasen ist als mögliche Ursache dafür anzusehen, dass der aluminiumhaltige Zusatzstoff Serox im Beton weniger wirksam ist als erwartet, da dieses gebundene Aluminium nicht mehr für eine Reaktion mit dem  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung unter Bildung nicht quellfähiger Alumosilikate zur Verfügung steht, sondern schon zu frühen Hydratationszeiten verbraucht wird.

Die Untersuchungen der hydratisierten Zementsteinmatrix der Zement/Zusatzstoffmischungen mit den aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffen ergeben sehr unterschiedliche  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalte. Der geringste  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt nicht nur bei den Al-/Si-haltigen sondern auch insgesamt von allen verwendeten Zusatzstoffen wurde in der Zementsteinmatrix bei Verwendung von FS 1 mit 5% ermittelt. Die Bindung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wurde durch die Zugabe von FS 1 aufgrund der puzzolanischen Reaktion um 67% erhöht, d.h. es wurden 10% des in

der Zementsteinmatrix ursprünglich vorhandenen  $\text{Ca(OH)}_2$  durch die Bildung zusätzlicher C-S-H- und C-A-S-H-Phasen verbraucht, was für eine sehr hohe puzzolanische Reaktivität des FS 1 spricht [Sch04]. Eine ähnliche Wirkung wird auch durch die Zusatzstoffe MK und OFS 2 erreicht, obgleich die  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte mit ca. 7% (MK) bzw. 8% (OFS 2) höher als beim FS 1 liegen. Dennoch weisen die beiden Zusatzstoffe eine ebenfalls hohe puzzolanische Reaktivität auf.

Lediglich bei den Zusatzstoffen OFS 1 und SFA OP wurden deutlich höhere  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte mit ca. 13% in der Zementsteinmatrix ermittelt. Daraus ergibt sich, dass die puzzolanische Reaktion bei beiden Zusatzstoffen wesentlich schwächer ausgeprägt ist als bei allen anderen verwendeten Al-/Si-haltigen Zusatzstoffen. Auffällig ist weiterhin, dass der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Verbrauch durch die Verwendung dieser beiden Zusatzstoffe vergleichbar ist mit dem des aluminiumhaltigen Zusatzstoffes Serox, der neben Aluminium auch kleine Mengen lösliches  $\text{SiO}_2$  enthält und deshalb das Bindeglied zwischen  $\text{Al(OH)}_3$  und den anderen Al/Si-haltigen Zusatzstoffen darstellt.

Im Zementstein der Zement/Zusatzstoffmischung mit dem siliciumhaltigen Zusatzstoff MS wurde ein  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt von ca. 7% bestimmt. Daraus ergibt sich ein  $\text{Ca(OH)}_2$ -Verbrauch gegenüber der reinen verdünnten Zementpaste von 8%. Die puzzolanische Reaktivität dieses Zusatzstoffes ist hinsichtlich des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Verbrauchs vergleichbar mit dem Al-/Si-haltigen Zusatzstoff FS 1. Dennoch sollten durch den Si-haltigen Zusatzstoff MS aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung wesentlich mehr reine C-S-H-Phasen gebildet werden als durch den Zusatzstoff FS 1.

Mit der Thermoanalyse an hydratisierten Zementsteinen lässt sich durch die Bestimmung des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehaltes lediglich die puzzolanische Reaktivität der verschiedenen Zusatzstoffe bestimmen. Rückschlüsse, in welcher Form das  $\text{SiO}_2$  aus dem Zusatzstoff in die festen Reaktionsprodukte (C-S-H-, C-A-H- bzw. C-A-S-H-Phasen) umgewandelt wird, lassen sich daraus nicht ziehen. Dies soll auch nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

Eine Gegenüberstellung der puzzolanischen Aktivität, gemessen am Calciumhydroxidgehalt, und der Wirkung auf den pH-Wert der Porenlösung als Hydroxidionenkonzentration zeigt die folgende Abbildung 5-25. Darin ist die  $\text{OH}^-$ -Konzentration der Porenlösung dem entsprechenden  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt der nach 90 d erhärteten Zement/Zusatzstoffmischung gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass sowohl innerhalb der einzelnen Zusatzstoffklassifizierungen (Al-, Al/Si- und Si-haltige ZS) sowie in der Gesamtbetrachtung aller verwendeten Zusatzstoffe kein direkter Zusammenhang zwischen der  $\text{OH}^-$ -Konzentration der Porenlösung und dem  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt in der Zementsteinmatrix besteht. Das heißt, die puzzolanische Aktivität und die Veränderung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration in der Porenlösung sind bei den Zusatzstoffen nicht gleichmäßig verteilt.

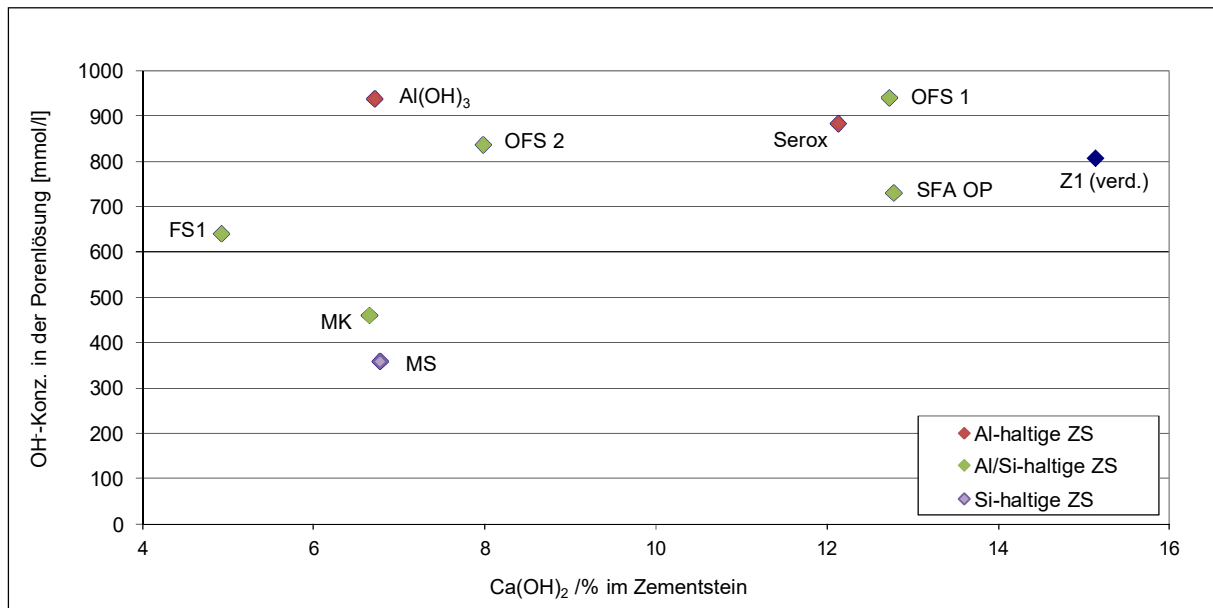


Abbildung 5-25: OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentrationen in Abhängigkeit von den Calciumhydroxidgehalten der erhärteten Zementpasten von Z1 mit Zusatzstoffen nach 90 d, 40°C

Die aluminiumhaltigen Zusatzstoffe Al(OH)<sub>3</sub> und Serox erhöhen zwar die OH<sup>-</sup>-Konzentration gegenüber der reinen (verdünnten) Zementpaste etwa im gleichen Maße. Der Zusatzstoff Al(OH)<sub>3</sub> verbraucht bei einem Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt von ca. 7 % wesentlich mehr Ca(OH)<sub>2</sub> bei höherer OH<sup>-</sup>-Konzentration (938 mMol/l) als der Zusatzstoff Serox. Letzterer bewirkt in der Porenlösung der Zement/Zusatzstoffpaste einen Anstieg der OH<sup>-</sup>-Konzentration auf 884 mMol/l sowie einen Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt von 12 % in der festen Phase des hydratisierten Zementsteins.

Bei den aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffen wird durch den Zusatzstoff FS 1 der höchste Anteil an Ca(OH)<sub>2</sub> bei einer gegenüber der reinen Zementpaste moderaten OH<sup>-</sup>-Konzentration (641 mMol/l) verbraucht. Das bedeutet, dass die Wirkung dieses Zusatzstoffes neben der Absenkung des pH-Wertes in der Porenlösung hauptsächlich auf seine hohe puzzolanische Aktivität zurückzuführen ist, bei der zusätzliche C-S-H- und C-A-S-H-Phasen gebildet werden.

Dagegen wirkt der Zusatzstoff MK sowohl durch die Absenkung der OH<sup>-</sup>-Konzentration auf 460 mMol/l, was in etwa der Hälfte der reinen Zementpaste entspricht, als auch durch die puzzolanische Reaktion, die gegenüber dem Zusatzstoff FS 1 mit einem Ca(OH)<sub>2</sub>-Verbrauch von 8,5 % aber deutlich geringer ausfällt.

Der Zusatzstoff SFA OP reduziert sowohl die OH<sup>-</sup>-Konzentration als auch den Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt gegenüber der reinen Zementpaste im Vergleich zu den anderen Al/Si-haltigen Zusatzstoffen am geringsten. Daraus lässt sich ableiten, dass die Wirkung dieses Zusatzstoffes gleichermaßen auf eine geringfügige pH-Wert-Absenkung sowie auf die Bildung von relativ

wenigen zusätzlichen C-S-H- und C-A-S-H-Phasen beruht, wobei letzteres vermutlich zu späteren Reaktionszeiten, typisch für Flugaschen, verstärkt einsetzt.

Die beiden Zusatzstoffe OFS 1 und OFS 2 erhöhen im Gegensatz zu den anderen Al/Si-haltigen Zusatzstoffen die OH<sup>-</sup>-Konzentration in unterschiedlichem Maße. Während durch OFS 2 der pH-Wert nur geringfügig erhöht wird, steigt durch den Zusatzstoff OFS 1 die OH<sup>-</sup>-Konzentration um 133 mMol/l deutlich an. Der Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt ist dagegen bei diesem Zusatzstoff mit ca. 13% deutlich höher als beim Zusatzstoff OFS 2 mit 8%. Die dehnungsreduzierende Wirkung dieses Zusatzstoffes im Beton im Vergleich zum Zusatzstoff OFS 1 beruht daher vermutlich hauptsächlich aus dem Verbrauch an Ca(OH)<sub>2</sub> durch die puzzolanische Reaktion und folglich aus der Bildung zusätzlicher C-S-H- und C-A-S-H-Phasen. Des Weiteren lässt sich aufgrund des deutlich höheren pH-Wertes in der Porenlösung sowie des sehr geringen Ca(OH)<sub>2</sub>-Verbrauchs durch den Zusatzstoff OFS 1 dessen nur schwach ausgeprägte dehnungsreduzierende Wirkung im Beton erklären.

Die Wirkung des siliciumhaltigen Zusatzstoffes MS beruht, wie bereits erwähnt, hauptsächlich auf dessen Einfluss auf die Porenlösung, bei der der pH-Wert soweit abgesenkt wird, dass aus der Gesteinskörnung vermutlich kein reaktives SiO<sub>2</sub> gelöst werden kann und demzufolge für eine schädigende AKR nicht zur Verfügung steht. Daneben findet auch eine puzzolanische Reaktion statt, bei der ca. 8% Ca(OH)<sub>2</sub> gegenüber der reinen Zementsteinprobe verbraucht werden. Der Zusatzstoff MS kann somit hinsichtlich des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes dem Al/Si-haltigen Zusatzstoff MK gleichgesetzt werden, wobei bei diesem Zusatzstoff im Vergleich zu MK jedoch nur C-S-H-Phasen aufgrund des nicht vorhandenen Aluminiums aus dem Zusatzstoff gebildet werden.

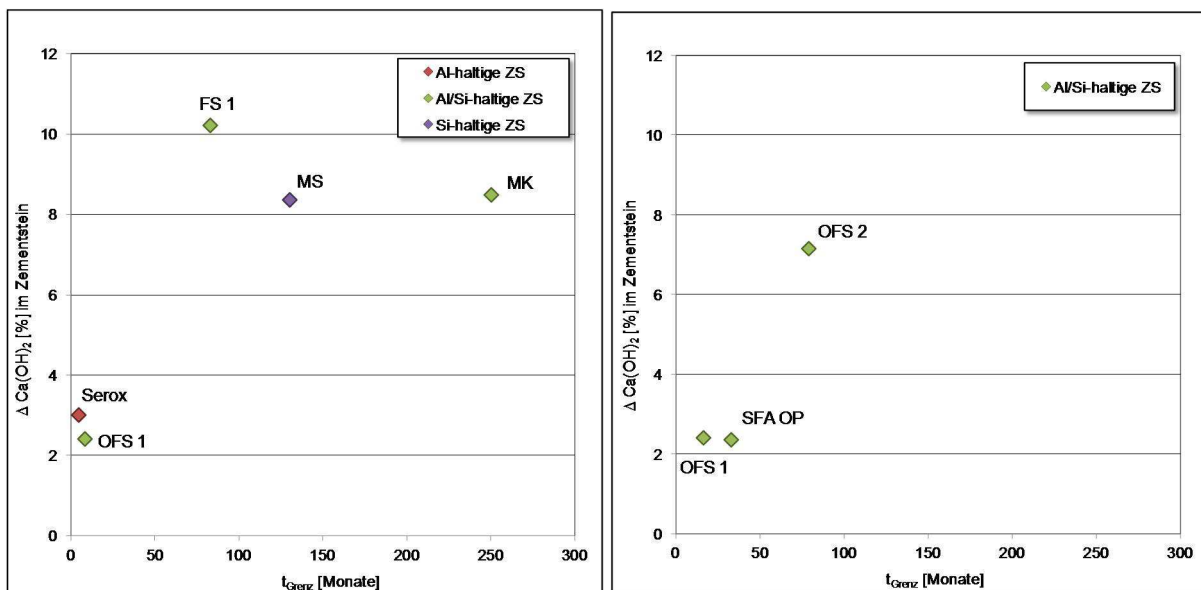


Abbildung 5-26: Calciumhydroxidverbrauch der Zusatzstoffe im hydratisierten Zementstein nach 90 d in Abhängigkeit von  $t_{\text{Grenz}}$  aus dem Betonversuch 40°C; links: 60 kg/m<sup>3</sup> ZS-Anteil im Beton, rechts: 80 kg/m<sup>3</sup> ZS-Anteil im Beton

Aus der Abbildung 5-26 wird noch einmal deutlich, welche Zusatzstoffe in Abhängigkeit von der zugegebenen Zusatzstoffmenge (60 bzw. 80 kg/m<sup>3</sup>) vorwiegend durch den Verbrauch an Calciumhydroxid und folglich der Bildung zusätzlicher C-S-H- bzw. C-A-S-H-Phasen aufgrund der puzzolanischen Reaktion die Dehnungen unter dem Grenzwert von 0,6 mm/m über den Zeitraum  $t_{\text{Grenz}}$  reduzieren.

Es lassen sich daraus folgende Erkenntnisse ableiten:

- Zusatzstoffe, wie der aluminiumhaltige Zusatzstoff Serox und die Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe OFS 1 und SFA OP, verbrauchen deutlich weniger  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als die anderen untersuchten Zusatzstoffe. Dies ist vermutlich ein weiterer Grund, warum diese Zusatzstoffe unabhängig vom Zusatzstoffanteil die Dehnungen im Betonversuch deutlich weniger reduzieren als andere Zusatzstoffe. Es lässt sich damit erklären, dass aufgrund des geringeren  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauchs weniger C-S-H-Phasen im Zementstein gebildet werden und das Gefüge dadurch deutlich weniger verdichtet wird. Dies wiederum begünstigt die Diffusion des  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung mit der Folge eines Dehnungsanstiegs aufgrund einer AKR im Beton.
- Dagegen wirken Zusatzstoffe, wie die Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe FS 1, MK und OFS 2 sowie der Si-haltige Zusatzstoff MS, mit einem deutlich höheren  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauch von über 7 % dehnungsreduzierend im Betonversuch. Insbesondere bei dem Zusatzstoff OFS 2, dessen AKR-vermeidende Wirkung nicht auf der Absenkung des pH-Wertes in der Porenlösung beruht, scheint die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen unter Verbrauch von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  der entscheidende Faktor zu sein. Das dichtere Gefüge hemmt die Diffusion des  $\text{SiO}_2$  aus der Gesteinskörnung und eine AKR kann dadurch über längere Zeit vermieden werden. Bei den beiden anderen Zusatzstoffen FS 1 und MK liegt die Ursache der Dehnungsminderung neben der Absenkung des pH-Wertes der Porenlösung, wie bereits ausführlich in Kapitel 5.2.1 diskutiert, auch in der hohen puzzolanischen Aktivität. Die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen bewirkt ein dichteres Betongefüge und begünstigt daher zusätzlich die AKR-vermeidende Wirkung dieser Zusatzstoffe im Beton.

### 5.3.2.2 Gehalte an Calciumsulfoaluminathydraten (Ettringit, Monosulfat)

Neben der Bestimmung der Anteile an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wurden auch die Gehalte an Calciumsulfoaluminathydraten in der hydratisierten Zementsteinmatrix von Zement/Zusatzstoffmischungen mit Hilfe der Thermoanalyse bestimmt.

Ettringit ist ein meist nadelförmig hexagonal-prismatisch kristallisierendes Mineral, das neben Portlandit und C-S-H die wichtigste Hydratphase während der frühen Hydratation im Zementstein und für die Aushärtung von Zementen wichtig ist. Bei der Hydratation von Zement entsteht Ettringit als Reaktionsprodukt aus den Bestandteilen Tricalciumaluminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ), Gips/Anhydrit und Wasser unter Anwesenheit von Calciumhydroxid. Nach seiner chemischen Zusammensetzung wird Ettringit auch als Calcium-Sulfo-Aluminat-Hydrat, Trisulfoaluminat oder Tricalciumaluminat-Trisulfathydrat bezeichnet.

In der nachfolgenden Abbildung sind die Ettringitgehalte der nach 90 d erhärteten Zement/Zusatzstoffmischungen dargestellt.

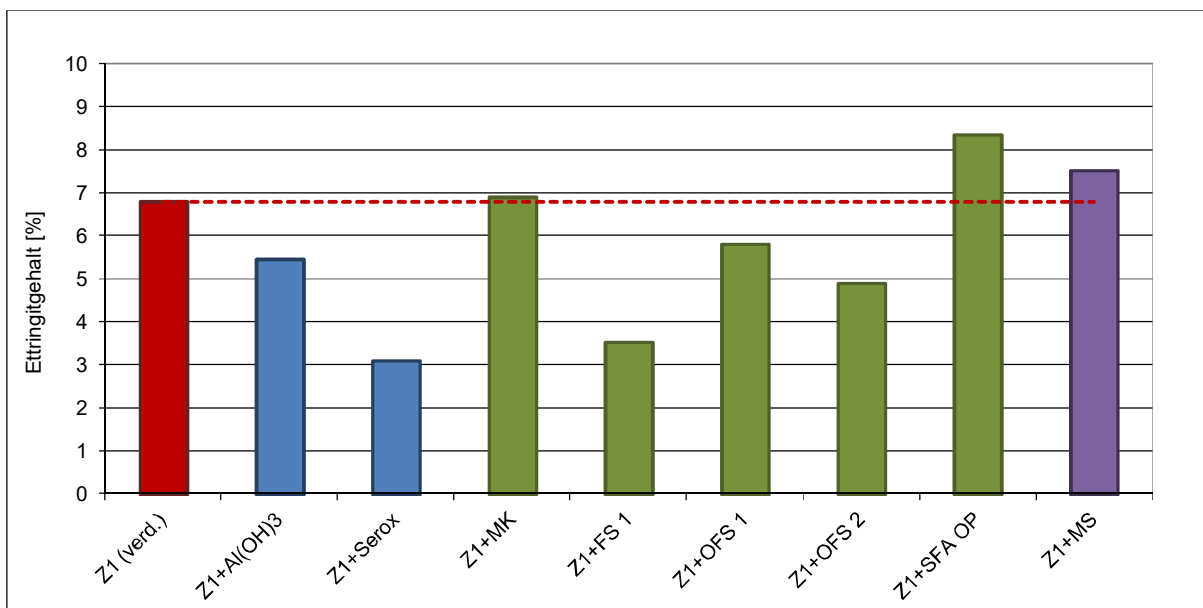


Abbildung 5-27: Ettringitgehalte der Zementpasten von Z1 mit Zusatzstoffen nach 90 d, 40°

Der Ettringitgehalt der reinen (verdünnten) Zementpaste Z1 mit 6,8 % wird für die weitere Auswertung als Bezugsgröße herangezogen.

Die aluminiumhaltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox weisen deutlich geringere Ettringitgehalte auf als im reinen Zementstein. Auffällig dabei ist, dass in der Zement/Zusatzstoffmischung mit Serox fast nur noch halb so viel Ettringit enthalten ist wie bei der Mischung mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Der Ettringitgehalt dieser beiden Zusatzstoffe verhält sich dabei invers zum  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt, was bedeutet, dass durch die Zugabe des Zusatzstoffes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  im Vergleich zum Zusatzstoff Serox mehr Ettringit gebildet wird als  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Des Weiteren scheint

der gebildete Ettringit wesentlich stabiler zu sein als beim Zusatzstoff Serox, da in der Zementsteinphase im Gegensatz zum Zusatzstoff Serox kein Monosulfat nachgewiesen werden konnte (siehe Tabelle 5-6). Dieses Ergebnis steht allerdings im Widerspruch zur erhöhten Alkalikonzentration sowohl gegenüber der reinen (verdünnten) Zementpaste als auch zum Zusatzstoff Serox, da erhöhte Alkalikonzentrationen dazu führen, dass der Ettringit instabil und bevorzugt Monosulfat gebildet wird [Knö71], [Wie03], [War94].

*Tabelle 5-6: Durch thermoanalytische Verfahren bestimmte Peakflächen an Ettringit und Monosulfat in den nach 90 d erhärteten Zement/Zusatzstoffmischungen in J/g*

	Z1 (verdünnt)	Al(OH) <sub>3</sub>	Serox	MK	FS 1	OFS 1	OFS 2	SFA OP	MS
Ettringit	51	40,8	23,0	51,9	26,2	43,5	36,5	62,8	56,5
Monosulfat	2,9	0	16,9	12,5	11,4	12,0	14,5	5,9	3,3

Durch die Zugabe der aluminium-/siliciumhaltigen Zusatzstoffe wird der Ettringitgehalt in der Zementsteinmatrix in unterschiedlichem Maße verändert. Während der Zusatzstoff FS 1 mit 3,5 % den geringsten Ettringitgehalt in der Gruppe der Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe aufweist und damit deutlich unter dem der reinen Zementpaste liegt, nimmt die Ettringitmenge durch die Zusatzstoffe in der Reihenfolge OFS 2 < OFS 1 < MK < SFA OP zu. Auffällig dabei ist, das bei Verwendung des Zusatzstoffes MK der Ettringitgehalt mit 6,9 % im Bereich der reinen Zementpaste und bei SFA OP mit 8,4 % darüber liegt, was bedeutet, dass durch die Verwendung von SFA OP mehr Ettringit gebildet wird als ohne diesen Zusatzstoff. Im Vergleich zum Zusatzstoff MK zeigt sich jedoch, dass beide Zusatzstoffe mehr Ettringit bilden, dieser jedoch bei Verwendung von SFA OP wesentlich stabiler ist, da mit 5,9 J/g weniger Monosulfat in der Zementsteinphase nachgewiesen wurde als bei MK (12,5 J/g). Aus den Ergebnissen der Porenlösungsuntersuchungen müsste es sich eigentlich umgekehrt verhalten, d.h. aufgrund der deutlich geringeren OH<sup>-</sup>- und Alkaliionenkonzentration mit MK sollte der Ettringit wesentlich stabiler und damit folglich über dem des Zusatzstoffes SFA OP liegen.

Dass der Ettringit in Alkalikonzentrationen mit einem geringen pH-Wert stabiler ist, zeigt sich bei dem siliciumhaltigen Zusatzstoff MS, bei dem die geringste OH<sup>-</sup>- und Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung bestimmt wurden. Der Ettringitgehalt liegt mit 7,5 % zwar geringfügig unter dem Al/Si-haltigen Zusatzstoff SFA OP, aber deutlich über dem reinen Zementstein. Ein weiterer Beleg für die Ettringitstabilität ist der Nachweis, dass kein Monosulfat in der Zementsteinmatrix gebildet wurde, was ein typisches Merkmal für die Reaktion des Zusatzstoffes MS ist [Lot11].

### Vergleich mit Sulfatkonzentration in der Porenlösung

Wie bereits erwähnt, werden zur Bildung der Calciumsulfoaluminat Sulfationen benötigt. Diese lösen sich aus dem Gips bzw. Anhydrit ( $3 \text{ C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ ), der dem Portlandzement bei der Herstellung dazugegeben wurde, und bilden bei der Reaktion mit dem  $\text{C}_3\text{A}$  aus dem Zement Ettringit ( $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ). Demzufolge liegt die Vermutung nahe, dass ein hoher Sulfatverbrauch mit einer hohen Ettringitbildung einhergeht.

Anhand der nachfolgenden Abbildung soll geklärt werden, ob dieser einfache Zusammenhang besteht. Darin ist der ermittelte Ettringitgehalt aus dem Zementstein der Abnahme der Sulfatkonzentration in der Porenlösung der nach 90 d erhärteten Zement/Zusatzstoffmischungen gegenübergestellt. Positive  $\Delta$ Sulfatkonzentrationen resultieren aus einer Zunahme der Sulfatkonzentration gegenüber der reinen (verdünnten) Zementpaste, negative kennzeichnen eine Abnahme der Sulfationenkonzentration, was bedeutet, dass Sulfat für die Ettringitbildung verbraucht wird.

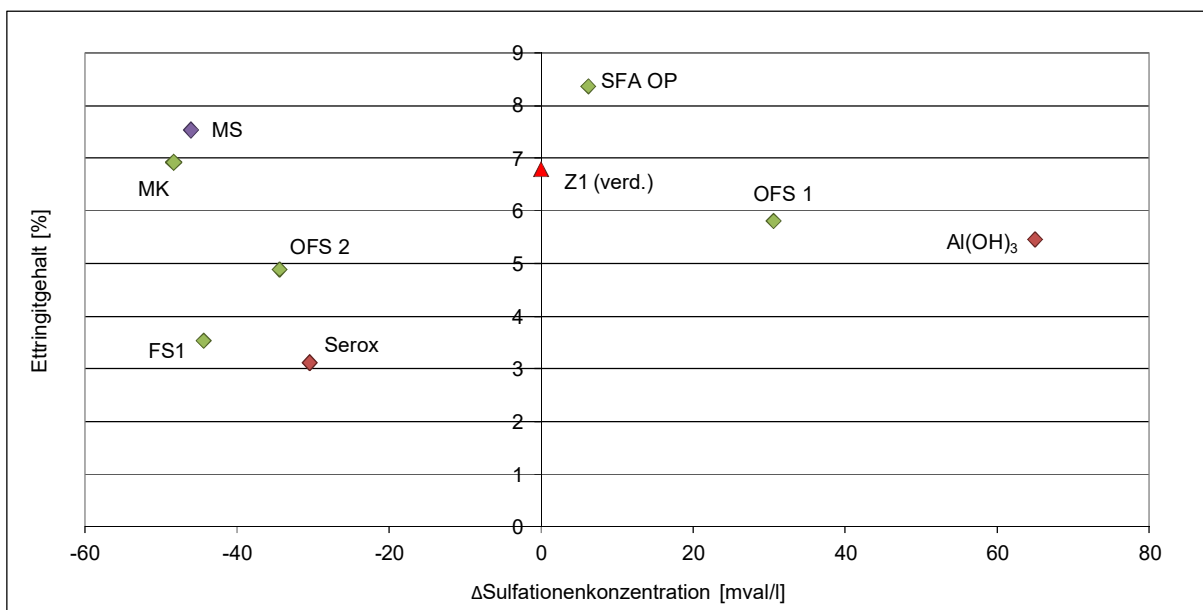


Abbildung 5-28: Gegenüberstellung des Ettringitgehaltes im Zementstein und dem Verbrauch an Sulfat in der Porenlösung der nach 90 d erhärteten Zement/Zusatzstoffmischungen

Zunächst geht aus der grafischen Darstellung deutlich hervor, dass ein hoher Ettringitgehalt nicht unmittelbar aus einem hohen Sulfatverbrauch resultiert. Dies kann durch den Al/Si-haltigen Zusatzstoff SFA OP belegt werden, der von allen untersuchten Zusatzstoffen den höchsten Ettringitgehalt aufweist, ein Verbrauch an Sulfationen aber nicht nachgewiesen werden kann. D.h. gegenüber der reinen (verdünnten) Zementpaste wird durch die Zugabe des Zusatzstoffes SFA OP sowohl mehr Ettringit gebildet als auch zusätzlich die Sulfationenkonzentration erhöht, was eigentlich nicht möglich ist. Folglich müssen noch weitere Re-



aktionen im System Zement/Zusatzstoffmischung stattfinden, die mit diesen Untersuchungsmethoden nicht eindeutig nachgewiesen werden können.

### 5.3.2.3 Molybdattmessungen

Die in den Beton zugegebenen Zusatzstoffe wirken sich nicht nur auf die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen aus, deren Anteil durch die Bestimmung der Menge an molybdataktivem  $\text{SiO}_2$  möglich ist (siehe Kapitel 4.3.3.2.2). Sondern sie beeinflussen auch deren Aufbau und die Länge der Ketten durch den Einbau von  $\text{SiO}_4$ - und/oder  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern. Die Kettenverknüpfung bei der Bildung von C-S-(A)-H-Phasen (siehe auch Abbildung 2-2, Kapitel 2.1) kann über zwei verschiedene Mechanismen erfolgen:

1. Durch den Einbau von zusätzlichen  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern in die C-S-H-Phasen, bei der die Art der Bindung (Si-O-Si) erhalten bleibt, und
2. Durch den Einbau sowohl von  $\text{SiO}_4$ - als auch  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern in unterschiedlichem Maße. Dabei werden die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder durch  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder verknüpft mit dem Ergebnis der Entstehung von Si-O-Al-Bindungen.

Beide Mechanismen haben zur Folge, dass die Länge der Ketten zwar zunimmt, aber unterschiedliche Strukturen vorliegen.

Zunächst soll der Anteil an molybdataktivem  $\text{SiO}_2$  diskutiert werden. Die quantitative Auswertung der Molybdattreaktionskurven ergibt den Anteil der Probe (angegeben in M.-%), der mit Molybdänsäure reagiert hat. Er ist dem  $\text{SiO}_2$ -Anteil der Probe zuzuordnen, der einen niedrigen bis mittleren Kondensationsgrad aufweist. Das betrifft:

- den unumgesetzten Anteil an Alit und Belit aus dem Portlandzement
- C-S-H-Phasen
- im sauren Medium lösliche Alumosilikate und -hydrate (C-S-A-H-Phasen).

Dieser Anteil beträgt bei der reinen (verdünnten) Zementpaste Z1 (roter Balken), wie in Abbildung 5-29 dargestellt, nach einer Hydratationszeit von 90 d etwa 13,6 %, da sowohl hydratisierte als auch nicht umgesetzte Silicatphasen im Portlandzement molybdataktiv sind.

Erhöht sich dieser Wert bei hydratisierten Zement/Zusatzstoff-Gemischen, so ist hochmolekulares  $\text{SiO}_2$  aus dem Zusatzstoff in C-S-H umgewandelt worden.

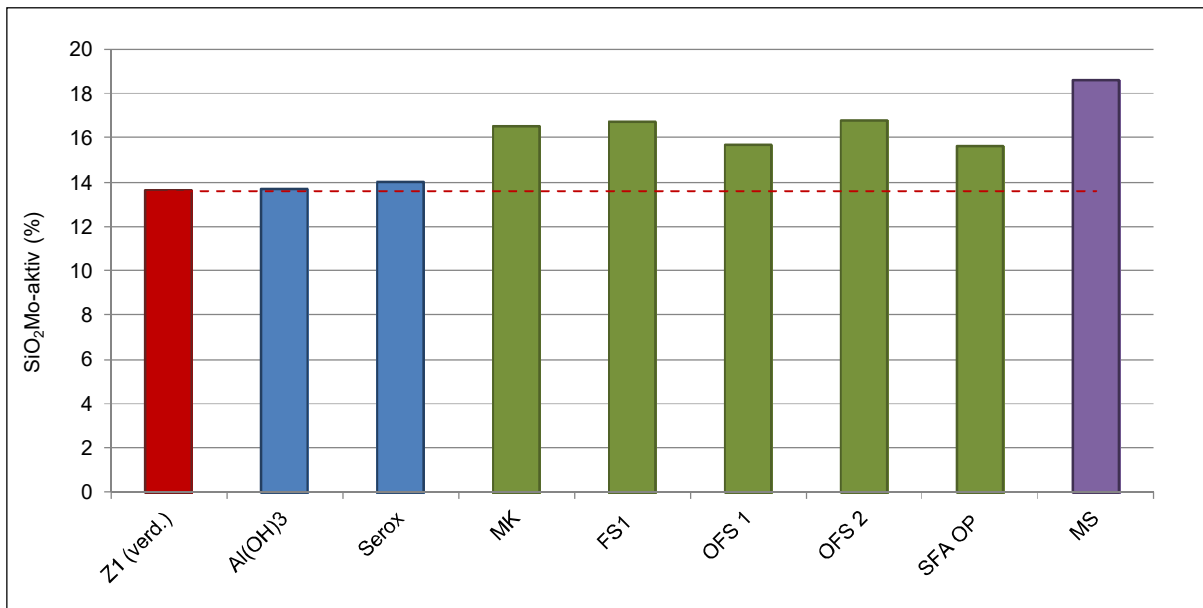


Abbildung 5-29: Gehalte an molybdataktivem SiO<sub>2</sub> in % in den nach 90 d erhärteten Zement/Zusatzstoffpasten

Für die Mischungen aus Z1 und Zusatzstoff ergeben sich aus den Anteilen an molybdataktivem SiO<sub>2</sub> wieder die drei Bereiche entsprechend der Zusatzstoffgruppen Al-haltig, Al/Si-haltig und Si-haltig.

Bei den aluminiumhaltigen Zusatzstoffen Al(OH)<sub>3</sub> und Serox wurden molybdataktive SiO<sub>2</sub>-Gehalte von 13,7 % (Al(OH)<sub>3</sub>) bzw. 14,0 % (Serox) bestimmt. Aus dem Zusatzstoff Al(OH)<sub>3</sub> wird kein SiO<sub>2</sub> gelöst, wie die Löseversuche in Kapitel 5.2 bestätigen. Daher können neben dem Anteil an C-S-H-Phasen entsprechend der reinen (verdünnten) Zementpaste keine zusätzlichen C-S-H-Phasen durch den Zusatzstoff Al(OH)<sub>3</sub> gebildet werden. Anders verhält es sich dagegen durch die Zugabe des Zusatzstoffes Serox, aus dem SiO<sub>2</sub> in alkalischer Lösung freigesetzt wird. Dieser geringe gelöste Anteil wird für die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen verwendet, was den leicht höheren Anteil an molybdataktivem SiO<sub>2</sub> erklärt.

Gegenüber den aluminiumhaltigen Zusatzstoffen werden bei den aluminium-siliciumhaltigen Zusatzstoffen MK, FS 1, OFS 1, OFS 2 und SFA OP deutlich höhere Gehalte an molybdataktivem SiO<sub>2</sub> bestimmt. Dies resultiert aus dem silikatischen Anteil, aus dem SiO<sub>2</sub> unter alkalischen Bedingungen gelöst wird und demzufolge abhängig ist vom Zusatzstoff. Die höchsten molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Gehalte wurden in den Zementsteinen mit den Zusatzstoffen OFS 2 (16,8 %), FS 1 (16,7 %) und MK (16,5 %) bestimmt. Auffällig dabei ist, dass diese hohen molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Gehalte der drei Zusatzstoffe mit den geringen Dehnungen im Betonversuch korrelieren. Das belegt, dass sich die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen und dem daraus resultierenden dichteren Betongefüge dehnungsreduzierend auswirkt.

Dagegen liegen die molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Gehalte der anderen beiden Zusatzstoffe OFS 1 mit 15,7 % und SFA OP mit 15,6 % darunter. Beide Zusatzstoffe bilden zwar im Vergleich

zum reinen (verdünnten) Zementstein zusätzliche C-S-H-Phasen, dennoch verhältnismäßig weniger als die Zusatzstoffe OFS 2, FS 1 und MK. Dies wäre ein weiterer Beleg dafür, dass diese beiden Zusatzstoffe im Betonversuch weniger dehnungsreduzierend wirken.

Den höchsten molybdataktiven  $\text{SiO}_2$ -Gehalt mit 18,6 % wurde beim Zementstein mit dem *siliciumhaltigen Zusatzstoff* MS bestimmt. Das bedeutet, dass durch diesen Zusatzstoff der größte Anteil an zusätzlichen C-S-H-Phasen gebildet wurde. Im Hinblick auf die dehnungsreduzierende Wirkung dieses Zusatzstoffes MS im Beton kann festgehalten werden, dass diese neben dem Einfluss auf die  $\text{OH}^-$ -Konzentration (Absenkung des pH-Wertes) auch auf die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen in der Zementsteinmatrix beruhen.

Anhand der quantitativen Auswertung der Molybdatmessungen konnte gezeigt werden, welche Zusatzstoffe den größten Anteil an  $\text{SiO}_2$  für die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen liefern. Die nachfolgende qualitative Auswertung soll Hinweise darauf geben, wie die Struktur der C-S-H-Phasen durch den Einbau sowohl von  $\text{SiO}_4^-$  als auch  $\text{AlO}_4^-$ -Tetraedern durch die Zusatzstoffe verändert wird. Dazu sind in der Abbildung 5-30 die Molybdatreaktionskurven der hydratisierten Zement/Zusatzstoffproben dargestellt, die sich aus den unumgesetzten  $\text{SiO}_2$ -Gehalten (in %) über die Zeit ergeben. Als Referenz dient wieder die rote (gestrichelte) Kurve des reinen Zementsteins.

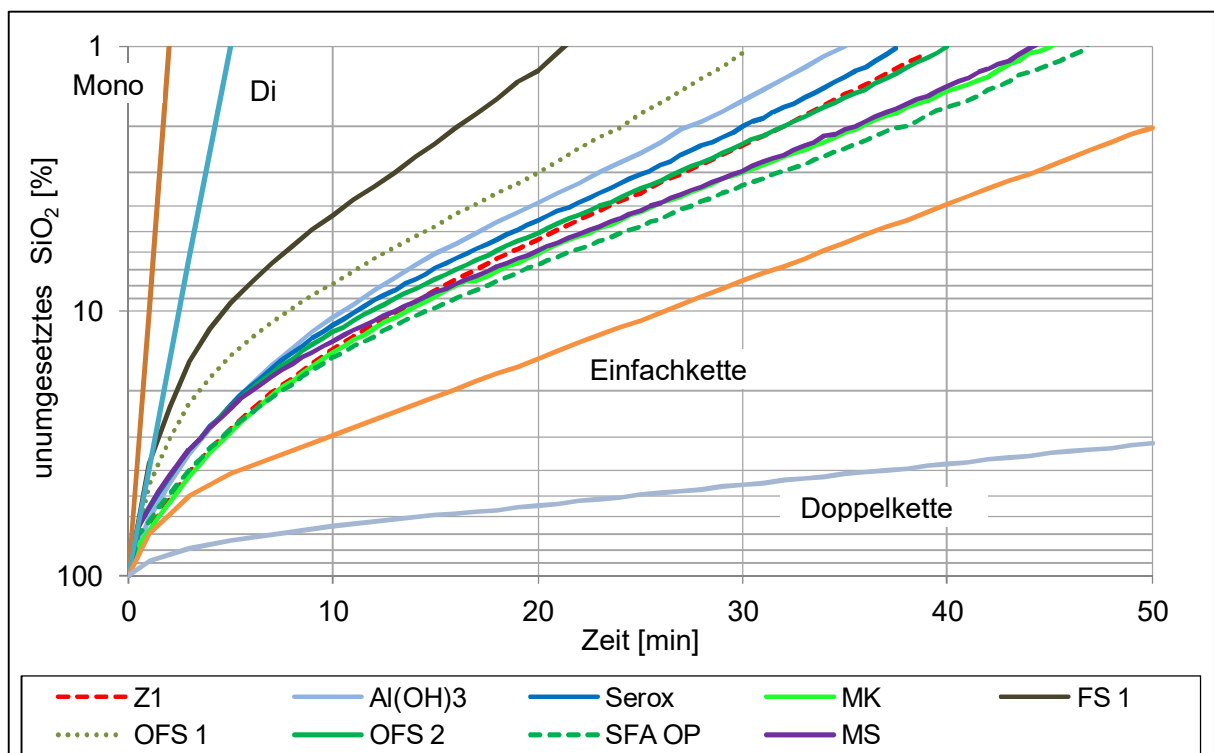


Abbildung 5-30: Molybdatreaktionskurven der 90 d hydratisierten Zement/Zusatzstoffproben

Aus den Molybdatreaktionskurven ist zunächst anhand des steilen Anstiegs in den ersten Minuten ersichtlich, dass in allen Proben die Silicatanionen vorwiegend in niedermolekularer Form (ca. 80 %) vorliegen. Diese Anionen stammen aus dem Zement Z1 in hydratisierter

und noch nicht umgesetzter Form sowie aus den Hydratationsprodukten der Zusatzstoffe. Ein Teil dieser niedermolekularen Silicatanionen entsteht auch durch den Löseprozess in Säure, sodass aufgrund dieser Unsicherheit auf die Auswertung der Gehalte an niedermolekularen Spezies verzichtet wird.

Aus dem weniger steilen Anstieg des zweiten Abschnitts der Molybdatreaktionskurven ist zu entnehmen, dass der andere Teil der Silicatanionen höher kondensiert ist als Mono- oder Disilicat. Betrachtet man zunächst den Kondensationsgrad reinen Zementsteins, kann anhand des Anstiegs  $k$  der Silicatanionentyp als kettenförmig beschrieben werden. Das entspricht dem Strukturmodell (siehe Abbildung 2-2, Kapitel 2.1.3) von C-S-H-Phasen. Durch Zusatz von MS, MK und SFA OP nimmt der Anstieg des 2. Teils der Molybdatreaktionskurve ab. Das bedeutet, dass die C-S-H-Phasen weiter kondensieren, wahrscheinlich durch Verlängerung der ursprünglich vorhandenen Ketten. Hinweise auf eine Kettenverknüpfung in Richtung Doppelkette oder Schichtstruktur werden nicht gefunden, da die  $k$ -Werte deutlich im Bereich der kettenförmigen Silicatanionen liegen. Die Silicatbausteine der C-S-H-Phasen werden durch MS, MK und SFA OP also höhermolekular. Bei MS wurde dieser Effekt bereits durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen festgestellt, die jedoch einen wesentlich höheren experimentellen Aufwand erfordern. Inwieweit es außerdem zu einem zusätzlichen Al-Einbau bei Verwendung von MK und SFA OP kommt, kann mit der Molybdatmethode nicht erfasst werden.

Dagegen ist der Kondensationsgrad der Silicatanionen bei den Proben mit den Zusatzstoffen FS 1, OFS 1 und OFS 2 niedriger als bei der reinen Z1-Probe. Diese Veränderung des Kondensationsgrades wird nur bei den Al-haltigen Zusatzstoffen beobachtet. Das experimentelle Ergebnis legt nahe, dass die C-S-H-Phasen in den Hydratationsprodukten kleinere kettenförmige Anionen enthalten als die reine Zementpaste. Bei Verwendung von FS 1 und OFS 1 ist sogar eine Beschleunigung der Molybdatreaktion im ersten Abschnitt zu beobachten. Da aus den Löseversuchen (siehe Kapitel 5.2.1) resultiert, dass die genannten Zusatzstoffe Aluminiumionen in die alkalische Lösung abgeben, ist davon auszugehen, dass die kürzere Kettenlänge der  $\text{SiO}_4$ -Baueinheiten durch Aluminiumeinbau in die C-S-H-Phasen bedingt ist, wodurch sich die in Abbildung 2-3 dargestellten Strukturen ergeben. Das scheint ein wesentliches Merkmal für die Stoffklasse der Ofenfilterstäube zu sein, denn bei MK tritt dieser Effekt, wie zuvor beschrieben, nicht auf.

Die ebenfalls Al-liefernden Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox führen gegenüber den Ofenfilterstäuben FS 1, OFS 1 und OFS 2 nur zu einem weniger starken Al-Einbau in die C-S-H-Phasen. Da sie auch nicht zu einer Zunahme der Menge an C-S-H-Phasen führen (Abbildung 5-29), ist einzuschätzen, dass diese Zusatzstoffe die festen Hydratationsprodukte nur wenig strukturell und quantitativ beeinflussen.

#### 5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Zementsteinuntersuchungen

Die verschiedenen Zusatzstoffe wirken sich nicht nur, wie bereits ausführlich diskutiert, auf die Porenlösung sondern auch auf die festen Hydratationsprodukte aus, wie die vorangegangenen Untersuchungen zeigten. Die folgende Zusammenfassung dieser Ergebnisse gibt einen Überblick hinsichtlich der Wirkung der verschiedenen Zusatzstoffe sowohl auf die Porenlösung als auch auf die feste Phase der Zementsteinmatrix.

##### Aluminiumhaltige Zusatzstoffe:

Der aluminiumhaltige Zusatzstoff **Al(OH)<sub>3</sub>** bewirkt in der Porenlösung eine Erhöhung der OH<sup>-</sup>-Konzentration, die die Verdünnungskonzentration der reinen Zementpaste übersteigt. Eine mögliche Ursache wäre die Freisetzung von Alkalien, da die Alkaliionenkonzentration analog zur OH<sup>-</sup>-Konzentration erhöht ist. Des Weiteren kommt es gleich von Beginn an zu einer Erhöhung der Sulfationenkonzentration. Dies lässt den Schluss zu, dass die Einbindung von Sulfationen in feste Reaktionsprodukte nicht erfolgt, was durch den nachweislich geringeren Ettringitgehalt gegenüber der reinen Zementsteinprobe bestätigt wird. Die Bestimmung des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes zeigt einen deutlichen Verbrauch an Calciumhydroxid, das mit dem in der Porenlösung gelösten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Bildung zusätzlicher C-S-(A)-H-Phasen reagiert. Die Vermutung, dass zusätzliche C-S-H-Phasen mit den sehr gering gelösten SiO<sub>2</sub>-Anteilen aus dem Zusatzstoff gebildet werden, kann damit widerlegt werden, dass der molybdataktive SiO<sub>2</sub>-Anteil im Bereich des reinen Zementsteins liegt. Eine Reduzierung der Dehnungen im Beton infolge einer AKR ist durch die Zugabe von Al(OH)<sub>3</sub> zum einen aufgrund der oben aufgeführten Ergebnisse (Erhöhung der Hydroxidionen-, Alkaliionenkonzentration) nicht zielführend. Zum anderen kommt es durch die Zugabe von Al(OH)<sub>3</sub> bei der Betonherstellung zum sofortigen Ansteifen durch die Bildung von C-A-H-Phasen, bei dem das gelöste Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbraucht und folglich für eine Alumosilikatbildung nicht mehr zur Verfügung steht.

Die Zugabe des Zusatzstoffes **Serox** führt ebenfalls zu einer Erhöhung der OH<sup>-</sup>- als auch der Alkaliionenkonzentration. Diese ist zwar gegenüber dem Zusatzstoff Al(OH)<sub>3</sub> zu Beginn der Reaktion geringer, aber über der Verdünnungskonzentration der reinen Zementpaste, und steigt im weiteren Reaktionsverlauf an. Dagegen wird die Sulfationenkonzentration gleich von Beginn an deutlich erhöht, fällt im weiteren Reaktionsverlauf durch die Bindung der Sulfationen in feste Reaktionsprodukte ab. Weiterhin kann anhand des gegenüber der reinen Zementpaste leicht höheren molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteils nachgewiesen werden, dass zusätzliche C-S-H-Phasen in geringen Anteilen aus den wenigen gelösten SiO<sub>2</sub>-Mengen aus dem Zusatzstoff gebildet werden. Der Ettringitgehalt ist im Vergleich zum Al-haltigen Zusatzstoff Al(OH)<sub>3</sub> deutlich niedriger und damit unter dem der reinen Zementsteinprobe, aber hin-

sichtlich der Stabilität wesentlich geringer, da Monosulfat nachgewiesen werden konnte. Die Dehnungen können auch mit diesem aluminiumhaltigen Zusatzstoff nicht reduziert werden, wie die Dehnungsmessungen zeigten, was hauptsächlich auf die Erhöhung der OH<sup>-</sup>- als auch der Alkaliionenkonzentration zurückzuführen ist.

#### Aluminium/siliciumhaltige Zusatzstoffe:

In der Gruppe der aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffe senkt **MK** die OH<sup>-</sup>-Konzentration am stärksten ab. Weiterhin wird mit diesem Zusatzstoff durch die nachweisliche Einbindung der Natrium- und Kaliumionen (temporäre, partielle Einbindung der Alkalien) analog zur OH<sup>-</sup>-Konzentration die Alkaliionenkonzentration am stärksten abgesenkt. Daneben werden die Sulfationen in feste Phasen gebunden, was zu einer Reduzierung der Sulfationenkonzentration über den gesamten Zeitraum führt. Dennoch erfolgt keine zusätzliche Bildung von Ettringit durch diesen Zusatzstoff (Ettringitgehalt im Bereich des Zementsteins). Neben der Absenkung der OH<sup>-</sup>- und Alkali-Konzentration wirkt MK auch durch die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen. Dies konnte sowohl am hohen Ca(OH)<sub>2</sub>-Verbrauch als auch durch den nachweislich deutlich höheren molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteil im Vergleich zum reinen Zementstein nachgewiesen werden.

Im Betonversuch zeigt sich dieser AKR-vermeidende Effekt durch die eindeutige, dauerhafte Reduzierung der Dehnungen.

Durch den Zusatzstoff **FS 1** ist die zweitgrößte Absenkung der OH<sup>-</sup>-Konzentration im Vergleich zu den anderen Al/Si-haltigen Zusatzstoffen durch Reaktion des SiO<sub>2</sub> in einer quasi „vorweggenommenen AKR“ zu verzeichnen. Weiterhin konnte die zweitstärkste Absenkung der Alkaliionenkonzentration analog zur OH<sup>-</sup>-Konzentration durch Einbindung vorrangig von Kaliumionen innerhalb der ersten 7 Tage nachgewiesen werden. Ab dem 56. Tag werden verstärkt Alkalien (bevorzugt K<sup>+</sup>) wieder freigesetzt (temporäre, partielle Einbindung der Alkalien), was den Anstieg der Dehnungen im Betonversuch und damit das „Versagen“ der AKR-vermeidenden Wirkung im Beton erklärt.

Die Sulfationenkonzentration in der Porenlösung wird über den gesamten Zeitraum reduziert, was bedeutet, dass Sulfationen in feste Phasen gebunden werden. Allerdings wurde bei diesem Zusatzstoff der geringste Ettringitgehalt in der Gruppe der Al/Si-haltigen Zusatzstoffe bestimmt, was im Widerspruch zur Sulfationenkonzentration steht. Neben der Absenkung der OH<sup>-</sup>-Konzentration wirkt dieser Zusatzstoff durch die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen, was im Vergleich zu allen untersuchten Zusatzstoffen durch den sehr hohen Ca(OH)<sub>2</sub>-Verbrauch sowie dem deutlich höheren molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteil erklärt wird.

Letztendlich kann anhand der aufgeführten Merkmale nachgewiesen werden, dass durch die Zugabe des Zusatzstoffes FS 1 die Dehnungen infolge einer AKR über viele Jahre deutlich reduziert werden können.

Ein ähnliches Ergebnis konnte durch die Zugabe des aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffes **OFS 2** im Betonversuch erreicht werden. Die Dehnungen werden analog zum Zusatzstoff FS 1, allerdings mit einem höheren Zusatzstoffanteil von 80 kg/m<sup>3</sup> statt 60 kg/m<sup>3</sup>, nachweislich langfristig reduziert. Der Anstieg der Dehnungen, was auf ein „Versagen“ des Zusatzstoffes hinsichtlich der AKR-vermeidenden Wirkung deutet, kann auf die Freisetzung von Alkali- en (vorwiegend K<sup>+</sup>) aus dem Zusatzstoff in der Porenlösung zurückgeführt werden. Dies führt gleichzeitig zu einer Erhöhung der OH<sup>-</sup>-Konzentration über der Verdünnungskonzentration der reinen Zementpaste. Die Sulfationenkonzentration steigt anfänglich über die Verdünnungskonzentration an durch vermehrtes Lösen von Sulfat. Nach etwa 14 Tagen Reaktionszeit wird Sulfat dann vermehrt in feste Phasen gebunden mit der Folge der Abnahme der Sulfationenkonzentration, die nach 90 Tagen deutlich unter der Verdünnungskonzentration liegt. Im Zementstein konnte ein geringerer Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt als bei OFS 1 und SFA bestimmt werden. Das bedeutet, dass zusätzliche C-S-H-Phasen gebildet werden und in diese bevorzugt SiO<sub>4</sub>-Tetraeder eingebaut werden, nachweisbar durch den deutlich höheren molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteil im Vergleich zum reinen Zementstein.

Der Zusatzstoff **OFS 1** senkt dagegen die OH<sup>-</sup>-Konzentration analog zum Zusatzstoff FS 1 durch die Reaktion des gelösten SiO<sub>2</sub> aus dem Zusatzstoff ab. Weiterhin werden hohe Mengen an Alkaliionen (Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> gleichermaßen) freigesetzt, was zu einer Erhöhung der Alkaliionenkonzentration führt und die Verdünnungskonzentration übersteigt. Zusätzlich wird durch den Zusatzstoff OFS 1 die Sulfationenkonzentration deutlich erhöht, was den geringeren Ettringitgehalt erklärt, der zwar höher ist als bei FS 1 und OFS 2, aber noch unter dem Gehalt des reinen Zementsteins liegt. Der Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt ist im Vergleich zu allen anderen untersuchten Zusatzstoffen (außer SFA OP) deutlich höher, was auf die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen zurückgeführt werden kann. Im Vergleich zur reinen Zementsteinprobe ist der Ca(OH)<sub>2</sub>-Verbrauch dagegen etwas höher, ebenso der molybdataktive SiO<sub>2</sub>-Anteil.

Im Vergleich zu den anderen Al/Si-haltigen Zusatzstoffen MK, FS 1 und OFS 2, die die Dehnungen im Beton langfristig reduzieren, wird durch den Zusatzstoff OFS 1 dagegen die gewünschte dauerhafte dehnungsreduzierende Wirkung nicht erreicht. Der verzögerte Dehnungsanstieg im Beton resultiert aus der Absenkung der OH<sup>-</sup>-Konzentration. Die erhöhte Alkaliionenkonzentration führt anschließend zum starken Anstieg der Dehnungen.

Der Al/Si-haltige Zusatzstoff **SFA OP** reduziert im Vergleich zum OFS 1 die Dehnungen im Beton über einen längeren Zeitraum, allerdings nicht langfristig wie die anderen Al/Si-

haltigen Zusatzstoffe MK, FS 1 und OFS 2. Dies kann damit erklärt werden, dass nur eine sehr geringe Absenkung der OH<sup>-</sup>-Konzentration gegenüber z.B. dem Zusatzstoff FS 1 sowie eine Verdünnung der Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung zu verzeichnen ist. Die Wirkung des SFA OP bezogen auf die OH<sup>-</sup>- und Alkaliionenkonzentration entspricht der eines inerten Zusatzstoffes. Des Weiteren ist eine deutliche Zunahme der Sulfationenkonzentration in der Porenlösung nachweisbar. In der Zementsteinmatrix ist der Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt im Vergleich zu allen untersuchten Zusatzstoffen ähnlich dem OFS 1 aber etwas geringer als beim reinen Zementstein, d.h. es werden auch durch diesen Zusatzstoff zusätzliche C-S-H-Phasen gebildet, was auch durch den deutlich höheren molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteil im Vergleich zum reinen Zementstein belegt werden kann. Dieser ist aber geringer als bei FS 1, MK und OFS 2, was die „schlechtere“ Wirkung im Betonversuch erklärt.

#### Siliciumhaltiger Zusatzstoff:

Die Wirkung des siliciumhaltigen Zusatzstoffes **MS** beruht im Wesentlichen auf der deutlichen Reduzierung der OH<sup>-</sup>-Konzentration, die gegenüber den anderen untersuchten Zusatzstoffen innerhalb der ersten Tage von 826 mMol/l auf 256 mMol/l erfolgt. Analog verhält es sich mit der Alkaliionenkonzentration, die ebenfalls am stärksten abgesenkt wird. Diese frühe Einbindung der Alkalien durch die Reaktion des gelösten SiO<sub>2</sub> aus MS mit den Alkalien in der Porenlösung resultiert aus der bekannten schnellen Reaktion dieses Zusatzstoffes.

Weiteres Merkmal von MS ist die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen bedingt durch den hohen gelösten SiO<sub>2</sub>-Anteil aus dem Zusatzstoff, was anhand des deutlich geringeren Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalts sowie durch den höchsten molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteil im Zementstein nachgewiesen werden konnte. Daneben zeigte sich auch ein höherer Ettringitgehalt als in der reinen Zementsteinprobe, d.h. es wird mehr Ettringit gebildet, der wesentlich stabiler ist als bspw. bei den Al/Si-haltigen Zusatzstoffen, da kein Monosulfat nachgewiesen werden konnte. Die nachweislich aufgeführten Wirkungen sowohl auf die Porenlösung als auch auf die festen Phasen in der Zementsteinmatrix belegen die langfristige deutliche Reduzierung der Dehnungen im Betonversuch.

Einen zusammenfassenden Überblick über die zuvor ausgeführten Wirkungsweisen der untersuchten Zusatzstoffe gibt die nachfolgende tabellarische Zusammenstellung der gewonnenen Erkenntnisse. Anhand dieser Übersicht ist es nun möglich, die Kriterien eines Zusatzstoffes herauszufiltern, die entscheidend für eine dauerhafte AKR-Vermeidung im Beton sind (siehe dazu Kapitel 7, Abbildung 7-1).







## 6 Entwicklung einer Zusatzstoffmischung und Nachweis der Wirkung

### 6.1 Anforderungen und Ausgangsgrößen

Die Ergebnisse aus den vorhergehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zugabe von rein aluminiumhaltigen Zusatzstoffen im Beton nicht ausreicht, um eine schädigende AKR zu verhindern. Vielmehr konnte nachgewiesen werden, dass durch die Verwendung von aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffen die Dehnungen im Beton besonders effektiv reduziert werden. Der nächste Schritt liegt daher in der gezielten Herstellung eines Zusatzstoffes aus industriellen Reststoffen mit ähnlichen Eigenschaften. Als Maßgabe diente der Zusatzstoff FS 1, der sowohl aus aluminatischen als auch silicatischen Anteilen besteht und die schädigende AKR über 6,5 Jahre unter Nebelkammerbedingungen im Beton verhindern konnte. Der weitere Ansatz besteht aus der Mischung eines rein aluminatischen und eines rein silicatischen Zusatzstoffes. Dabei soll einerseits die Wirkung beider Komponenten effektiv ausgeschöpft, andererseits die AKR-vermeidende Eigenschaft des FS1 nachgestellt werden. Das Ergebnis ist eine aluminatisch-silicatische Zusatzstoffmischung bestehend aus dem Zusatzstoff Serox und dem Zusatzstoff MS, die bereits hinsichtlich ihrer Wirkungsweise getrennt ausführlich untersucht wurden. Diese Zusatzstoffmischung wird im Weiteren als SeMi bezeichnet.

Der Zusatzstoff Serox zeichnet sich durch seinen hohen Gehalt an einer aluminatischen Komponente aus, die vor allem nicht sofort, wie bei allen anderen untersuchten Zusatzstoffen, sondern kontinuierlich über einen Zeitraum bis 112 Tage gelöst wird, wie aus den Löseversuchen bei 40°C in 1 M KOH anhand des Anstieges der Lösekurve hervorgeht (Abbildung 5-4, Kapitel 5.2.1).

Die positiven Eigenschaften des Zusatzstoffes MS liegen dagegen in der sofortigen Absenkung der OH<sup>-</sup>-Konzentration der Porenlösung des hydratisierten Zementsteins. Des Weiteren bindet MS maßgeblich die gelösten Alkalien aus dem Zement in Alkalisilikate, die folglich für die schädigende AKR im Beton nicht mehr zur Verfügung stehen. Allerdings scheint diese Alkalibindung nicht dauerhaft zu sein, da die OH<sup>-</sup>-Konzentration der Porenlösung zu späteren Hydratationszeiten wieder ansteigt, wie bereits in Kapitel 5.3.1 diskutiert wurde.

Diese positiven Eigenschaften beider Zusatzstoffe sollen nun in einer Mischung so gekoppelt werden, dass diese optimal ausgeschöpft werden. Dieser Fall würde eintreten, wenn:

1. durch den Zusatzstoff MS zu Beginn der Hydratation der pH-Wert der Porenlösung abgesenkt wird.
2. Bei nachlassender Wirkung des Zusatzstoffes MS beginnt die Wirkung des Zusatzstoffes Serox aufgrund des zu späteren Zeitpunkten gelösten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das mit

3. dem  $\text{SiO}_2$  aus der GK Alumosilikate bildet. Dadurch steht auch langfristig kein freies  $\text{SiO}_2$  für eine AKR in ausreichender Menge zur Verfügung.

Um die ideale Mischung aus Serox und MS zu finden, wurde diese in ihren aluminatisch-silicatischen Anteilen mit dem Ziel variiert, dass sie hinsichtlich Ihres Reaktionsverhaltens dem des Zusatzstoffes FS 1 entspricht. Dabei wurden folgende Zusammensetzungen untersucht:

- |            |   |
|------------|---|
| SeMi 30/30 | entspricht einem aluminatisch-silicatischen Verhältnis von 1:1  |
| SeMi 40/20 | entspricht einem aluminatisch-silicatischen Verhältnis von 2:1  |
| SeMi 50/10 | entspricht einem aluminatisch-silicatischen Verhältnis von 5:1. |

Um das optimale Mischungsverhältnis zwischen aluminatischer und silicatischer Komponente zu finden, werden an diesen drei Mischungen analog zur bisherigen Vorgehensweise

1. Löseversuche der Zusatzstoffmischungen in 1 M KOH,
2. Porenlösungsanalysen an hydratisierten Zement/Zusatzstoffmischungen,
3. Analyse der hydratisierten Zementsteinmatrix der Zement/Zusatzstoffmischungen

unter konstanten Lagerungsbedingungen bei 40°C angewendet.

Für die weitere Auswertung dienen, wie bereits erwähnt, die Ergebnisse des Al-/Si-haltigen Zusatzstoffes FS 1 als Referenz, da dessen langfristige Wirkung im Betonversuch nachgewiesen ist. Zusätzlich werden die Ergebnisse der Einzelkomponenten Serox und MS ebenfalls mit in die Auswertung aufgenommen, um die graduellen Änderungen der Eigenschaften zu dokumentieren.

## 6.2 Löseversuche in 1 M KOH-Lösung bei 40°C

Da die Wirkung der Zusatzstoffe bzw. Zusatzstoffmischungen entscheidend von ihrem Löseverhalten in der Porenlösung abhängt, wie bereits in Kapitel 5.2 erläutert, wurden in einem ersten Schritt die gelösten Anteile an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  unter alkalischen Bedingungen (1 M KOH-Lösung) bei 40°C und einem Feststoff-Laugenverhältnis von 1:100 ermittelt. Die sich nach einer Lagerungszeit von 100 Tagen einstellenden Konzentrationen in der flüssigen Phase an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind für die Zusatzstoffmischungen SeMi30/30, SeMi40/20 und SeMi50/10 sowie für die Referenzprobe FS 1 und den Ausgangsstoffen Serox und MS in der Abbildung 6-1 dargestellt.

Aus der Zusatzstoffmischung SeMi30/30 löst sich von allen drei untersuchten Zusatzstoffmischungen innerhalb der ersten 28 Tage KOH-Lagerung die höchste  $\text{SiO}_2$ -Menge mit 3451 mg/l. Mit zunehmendem Si- und daraus resultierend abnehmendem Al-Anteil in der

SeMi-Mischung sinkt auch die maximal gelöste Menge an  $\text{SiO}_2$  aus den Zusatzstoffmischungen SeMi40/20 (2267 mg/l) und SeMi50/10 (1104 mg/l) nach 14-tägiger KOH-Lagerung. Diese hohen  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen resultieren aus dem hohen amorphen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des silicatischen Ausgangsstoffes MS. Nach Erreichen dieser Maximalkonzentrationen verringert sich bei allen drei SeMi-Mischungen mit fortschreitender Reaktionszeit die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der alkalischen Lösung geringfügig.

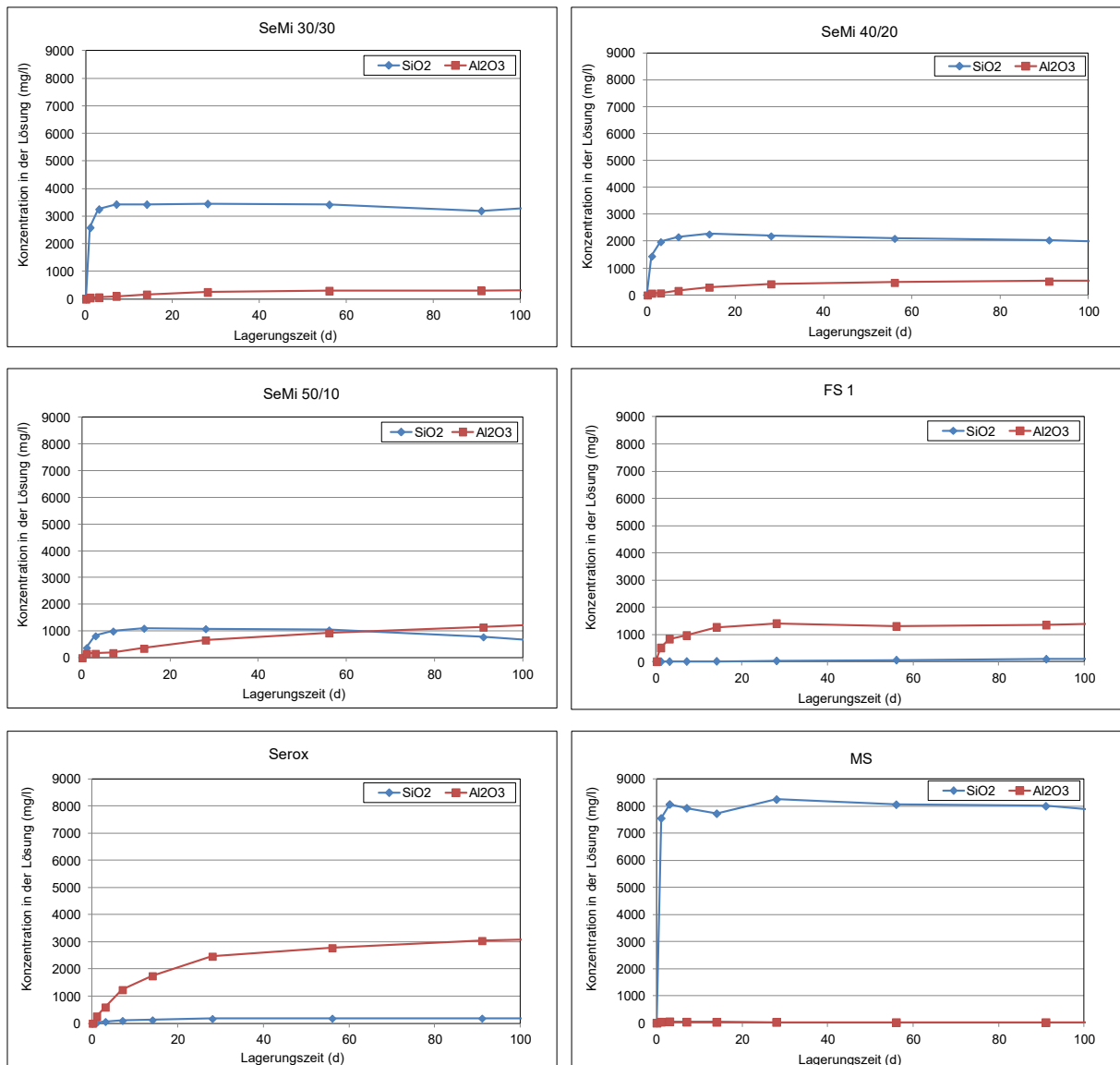


Abbildung 6-1: Konzentrationen an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Zusatzstoffmischungen sowie der Zusatzstoffe FS 1, Serox und MS nach 100-tägiger Lagerung in 1 M KOH-Lösung bei 40°C, F/L 1:100

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen steigen bei den Mischungen mit zunehmendem Al-Anteil in der Mischung über den gesamten Untersuchungszeitraum an. Dabei werden jedoch wesentlich geringere Mengen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelöst, d.h. bei allen drei Zusatzstoffmischungen wurde die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration, die bei FS 1 auftritt (~ 1400 mg/l), nicht erreicht. Nach 112-tägiger Lagerung in 1 M KOH-Lösung betragen die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen der Lösungen mit den Zu-

satzstoffmischungen 327 mg/l (SeMi30/30), 516 mg/l (SeMi40/20) und 1296 mg/l (SeMi50/10). Auffällig ist die überproportional hohe Aluminiumkonzentration in der Lösung von SeMi50/10, die nach 91 Tagen die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration übersteigt. Bei den anderen beiden Mischungen ist zwar auch ein Anstieg in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration zu verzeichnen, dieser ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei der Mischung SeMi50/10, d.h. das Löseverhalten dieser Mischung wird zunehmend vom Zusatzstoff Serox dominiert, was durch die Abbildung 6-2 deutlich wird. D.h. die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration steigt nicht proportional zum Gehalt der aluminatischen Komponente (Serox). Dennoch liegt aufgrund des stetigen Anstiegs der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration und dem gleichzeitigen Absinken der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration die Vermutung nahe, das auch bei den Mischungen SeMi30/30 und SeMi40/20 die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration übersteigt, wenn auch zu späteren Zeitpunkten. Dies lässt sich damit erklären, dass einerseits das  $\text{SiO}_2$  aus dem silicatischen Anteil der Mischungen innerhalb kürzester Zeit gelöst wird und folglich im weiteren Reaktionsverlauf nicht mehr genügend lösliches  $\text{SiO}_2$  aus der Zusatzstoffmischung vorhanden ist. Andererseits zeigen die steigenden Konzentrationsverläufe, dass das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wesentlich langsamer in Lösung geht, was sich auf die Löslichkeit des Ausgangsstoffes Serox zurückführen lässt. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist somit auch zu späteren Reaktionszeiten in der Lösung verfügbar. Dieses Aluminium bindet möglicherweise das gelöste  $\text{SiO}_2$  unter Bildung alumosilikatischer Komplexe, die dann ausfallen. Dies würde den Abfall der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration erklären.

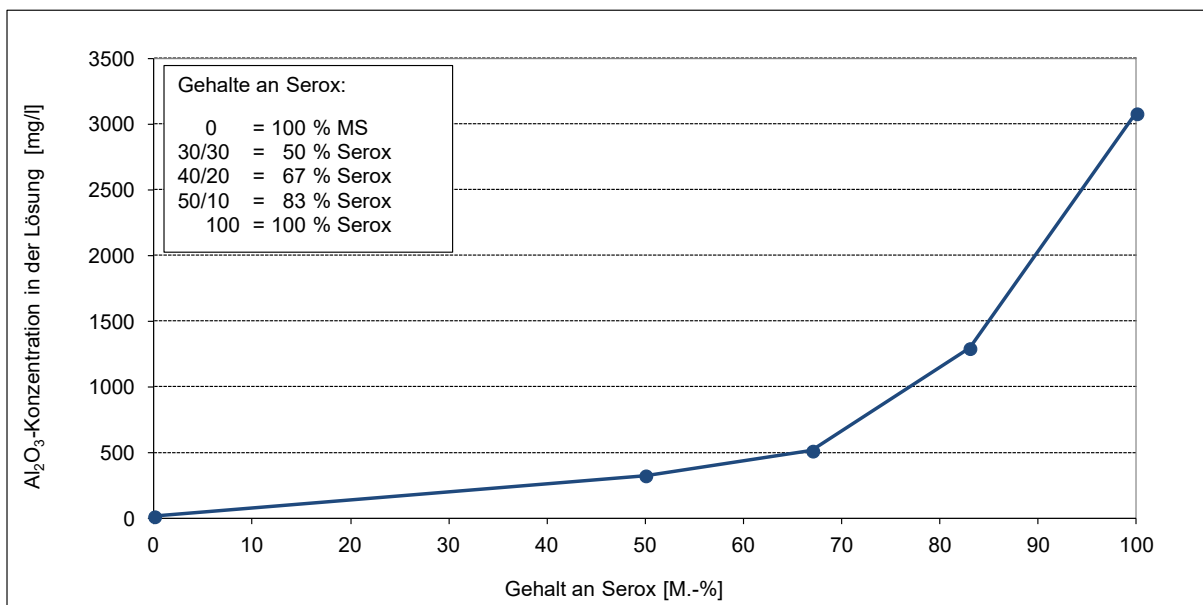


Abbildung 6-2:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration in der Lösung in mg/l in Abhängigkeit vom aluminatischen Anteil (Seroxgehalt) der Zusatzstoffmischung in M.-%

Der Vergleich der  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen der drei untersuchten SeMi-Mischungen mit den entsprechenden gelösten Mengen an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus dem Zusatzstoff FS 1, der als Referenz dient, lässt erkennen, dass die  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen der Mischungen die des

FS 1 deutlich überschreiten. Dagegen werden die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen des FS 1 in der Lösung mit den Zusatzstoffmischungen nicht erreicht.

Diese experimentellen Ergebnisse werden für eine Bewertung der gelösten Mengen nach Gleichung (10) in den  $\text{SiO}_2$ -Überschuss umgerechnet, der ein Maß für die Relation der Konzentrationen von Si und Al darstellt. Der  $\text{SiO}_2$ -Überschuss ist sowohl für die drei untersuchten SeMi-Mischungen als auch für die Ausgangsstoffe Serox und MS sowie für den Zusatzstoff FS 1 über einen Zeitraum von 350 Tagen in der Abbildung 6-3 dargestellt.

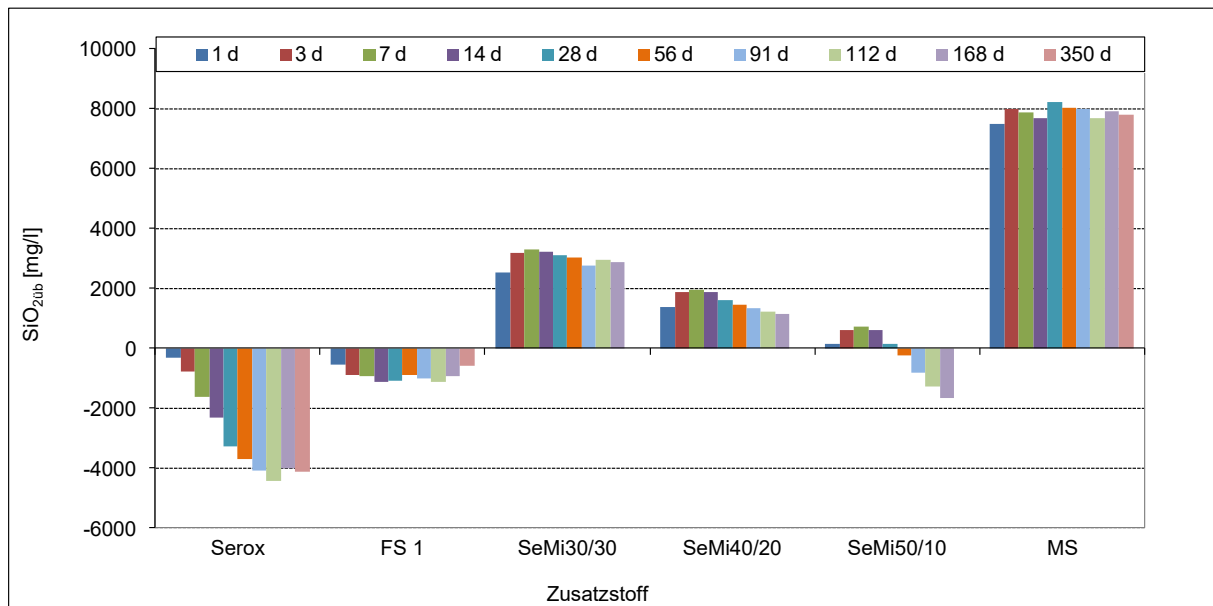


Abbildung 6-3: berechneter  $\text{SiO}_2$ -Überschuss der Zusatzstoffe und Zusatzstoffmischungen bis 350 Tage Lagerung in 1 M KOH-Lösung bei 40°C in mg/l

Zunächst zeigt sich sehr deutlich, dass sich aus den  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - und  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen der beiden Zusatzstoffmischungen SeMi30/30 und SeMi40/20 nur positive  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse ergeben. Die Ursache liegt in der sehr viel höheren  $\text{SiO}_2$ -Konzentration im Vergleich zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration in der Lösung. Das bedeutet, das Potential des aluminatischen Ausgangsstoffes Serox kann hinsichtlich eines zunehmenden negativen  $\text{SiO}_2$ -Überschusses in den Mischungen folglich nicht erhalten werden. Die Ursache dafür kann nur in dem extrem hohen Überschuss des Zusatzstoffes MS liegen, der die Mischung dominiert.

Durch den Zusatzstoff FS 1 liegen ähnlich wie beim Zusatzstoff Serox negative  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse vor, d.h. es sind deutlich höhere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen in der Lösung vorhanden als gelöstes  $\text{SiO}_2$ . Anhand des Kennwertes  $\text{SiO}_2$ -Überschuss kann der Schluss gezogen werden, dass die beiden Zusatzstoffmischungen SeMi30/30 und SeMi40/20 nicht das gleiche Löseverhalten aufweisen, wie der Zusatzstoff FS 1.

Lediglich mit der Mischung SeMi50/10 ergeben sich, allerdings erst nach einer Lösedauer von 112 Tagen,  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse von -1271 mg/l, die im Bereich des FS 1 (-1108 mg/l) liegen und mit fortschreitender Lagerungszeit weiterhin abnehmen. Daraus folgt, dass mit

dem Mischungsverhältnis Serox zu MS von 5:1 das Löseverhalten des Zusatzstoffes FS 1 nachgestellt werden kann, jedoch erst nach ca. 112 Tagen.

### 6.3 Veränderungen in der Porenlösung

Analog zu den Untersuchungen der Zement/Zusatzstoffmischungen aus Kapitel 5.3.1 wurden die bei 40°C erhärteten Zement/Zusatzstoffpasten der SeMi-Mischungen nach 90 d entnommen und die Porenlösung von der Zementsteinmatrix durch Auspressen gewonnen, filtriert und die Konzentrationen an OH<sup>-</sup>, Alkalien und Sulfat bestimmt. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt und werden hinsichtlich der aufgestellten Kriterien ausgewertet. Neben den Konzentrationen in den Porenlösung des reinen Portlandzementes (rote Kurve) sowie die daraus resultierende theoretische Verdünnungskonzentration (rot gestrichelte Kurve) sind zum einen die OH<sup>-</sup>-Konzentrationen der SeMi-Mischungen (grüne Kurven) sowie die des Al-/Si-haltigen Zusatzstoffes FS 1 (lila Kurven), der als Richtwert für die Wirksamkeit der Mischungen herangezogen wird, dargestellt. Zum anderen sind auch die Konzentrationen der Ausgangszusatzstoffe Serox (blaue Kurve) und MS (braune Kurve) für eine bessere Bewertung der Wirkung der SeMi-Mischungen in den Diagrammen über einen Zeitraum von 90 d aufgetragen.

#### 6.3.1 OH<sup>-</sup>-Konzentration

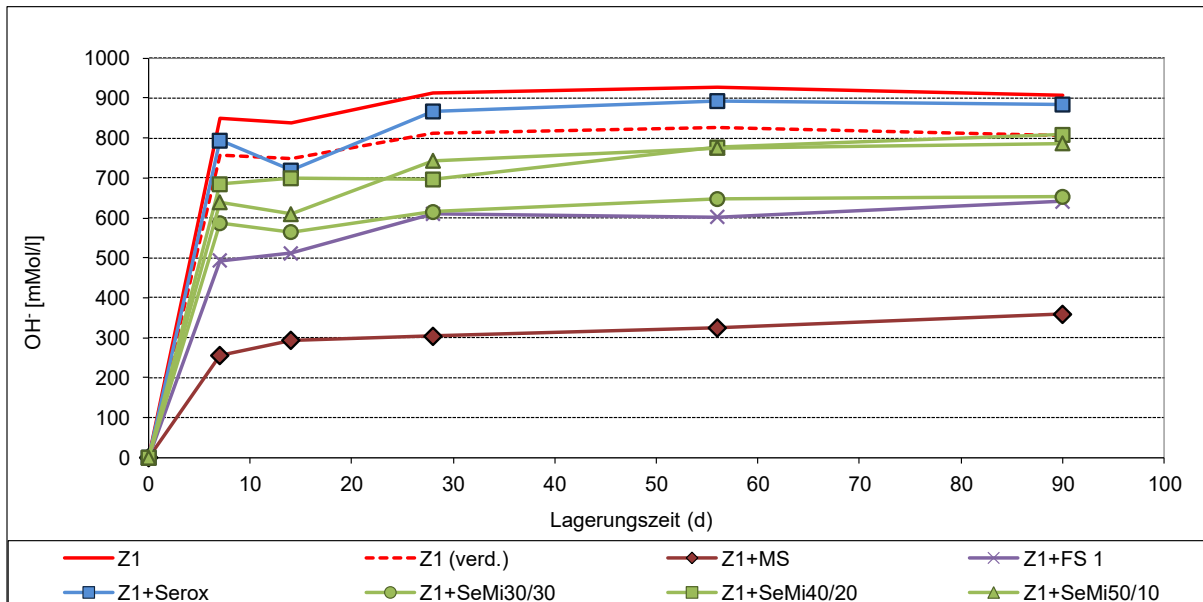


Abbildung 6-4: Hydroxidionenkonzentration in Zementpasten von Z1 und Zement/Zusatzstoffmischungen sowie Zement/SeMi-Mischungen bei 40°C, w/z=0,5

Zunächst zeigt sich, dass die OH<sup>-</sup>-Konzentrationen der SeMi-Mischungen zwischen den Konzentrationen der Ausgangsstoffe Serox und MS, aber vorrangig im Bereich des Al-



haltigen Zusatzstoffes Serox verlaufen. Dabei werden nach einer Lagerungszeit von 7 Tagen  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen von 587 mMol/l (SeMi30/30), 684 mMol/l (SeMi40/20) und 639 mMol/l (SeMi50/10) erreicht, die alle über der  $\text{OH}^-$ -Konzentration des FS 1 (494 mMol/l) liegen. Auffällig ist, dass die Konzentrationen nicht proportional mit dem Mischungsverhältnis von Serox und MS steigen, d.h. eine Erhöhung des Mischungsverhältnisses von 40/20 auf 50/10 geht nicht mit einer Steigerung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration einher. Die  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen dieser SeMi-Mischungen sind nach einer Lagerungszeit von 56 Tagen nahezu identisch und erreichen nach 90 Tagen Werte von 787 mMol/l (SeMi50/10) bzw. 808 mMol/l (SeMi40/20) im Bereich der verdünnten Zementsteinporenlösung ( $Z_1$  verd. = 807 mMol/l).

Lediglich durch die SeMi-Mischung, bestehend aus den Zusatzstoffanteilen Serox und MS im Verhältnis 1:1 (SeMi30/30), wird die  $\text{OH}^-$ -Konzentration von 813 mMol/l ( $Z_1$  verd.) auf 615 mMol/l nach einer Lagerungszeit von 28 Tagen abgesenkt. Damit werden die  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen des Zusatzstoffes FS 1 (610 mMol/l) erreicht und diese auch im weiteren Reaktionsverlauf bis 90 d nur geringfügig überschritten ( $\Delta\text{OH}^- = 12$  mMol/l).

Aus der Analyse der  $\text{OH}^-$ -Konzentration der hydratisierten Zement/SeMi-Mischungen ergibt sich, dass die Mischung SeMi30/30 mit gleichen Al-/Si-Anteilen den Anforderungen hinsichtlich der Wirkung auf die  $\text{OH}^-$ -Konzentration weitgehend dem Zusatzstoff FS 1 entspricht. Eine Erhöhung des aluminatischen Anteils (Serox) verbunden mit einer gleichzeitigen Reduzierung der silicatischen Komponente MS auf 40/20 hat gegenüber dem Zusatzstoff FS 1 bzw. der Mischung SeMi30/30 eine Erhöhung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration zur Folge. Die weitere Anpassung auf SeMi50/10 bewirkt dagegen keine weitere Steigerung der Hydroxidionenkonzentration im Vergleich zur Zusatzstoffmischung SeMi40/20.

### 6.3.2 Alkaliionen-Konzentration

Die Zugabe der Zusatzstoffmischungen SeMi30/30, SeMi40/20 und SeMi50/10 bewirkt eine Abnahme der Alkalikonzentration in der Porenlösung der nach 7 Tagen hydratisierten Zement/Zusatzstoffmischungen von 731 mMol/l ( $Z_1$  verd.) auf 632 mMol/l (SeMi30/30), 717 mMol/l (SeMi40/20) bzw. 682 mMol/l (SeMi50/10), wie aus Abbildung 6-5 hervorgeht. Diese liegen somit, wie auch schon bei der  $\text{OH}^-$ -Konzentration, zwischen den Konzentrationen der Ausgangsstoffe Serox (829 mMol/l) und MS (344 mMol/l) in Richtung Serox. Dabei zeigt sich, dass durch die SeMi-Mischung mit dem höheren Al- und geringeren Si-Anteil von 50/10 die Alkaliionenkonzentration stärker reduziert wird als mit SeMi40/20. Im weiteren Reaktionsverlauf steigen die Alkaliionenkonzentrationen leicht an, wobei nach 90 Tagen die Einbindung der Alkalien ( $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ ) mit zunehmendem Al- und abnehmendem Si-Anteil in den Zusatzstoffmischungen aus Serox und MS abnehmen. Das bedeutet, dass die Mischung SeMi30/30 die Alkaliionenkonzentration gegenüber den anderen beiden SeMi-Mischungen

am deutlichsten verringert. Diese liegt mit 702 mMol/l geringfügig unter der Referenzkonzentration des FS 1 (740 mMol/l).

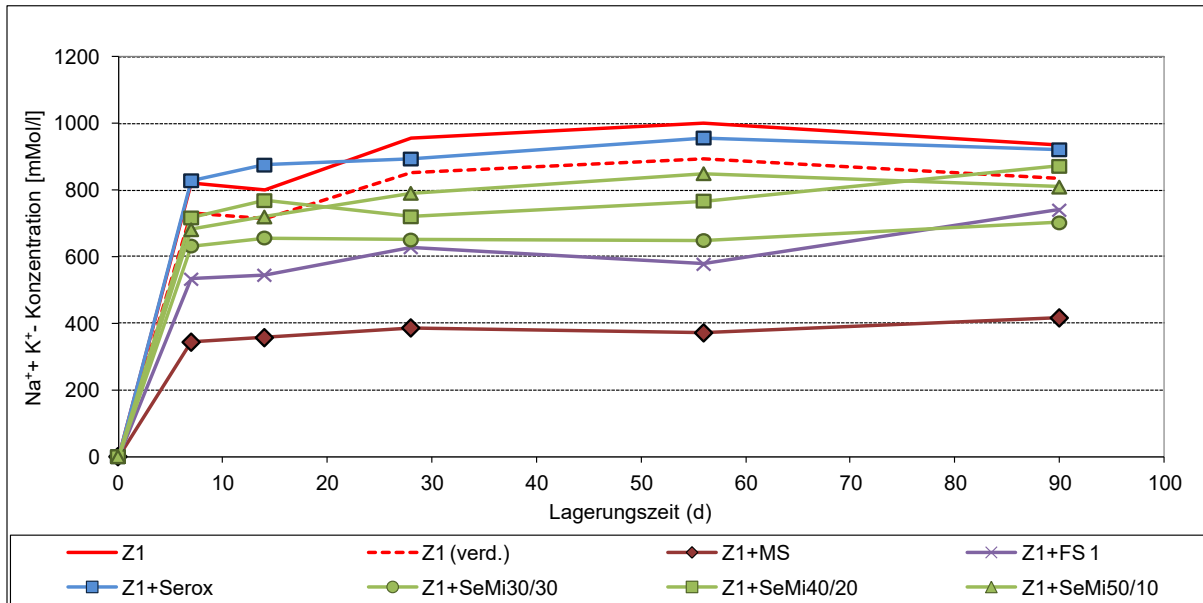


Abbildung 6-5: Einfluss der Zusatzstoffmischungen auf die Alkalikonzentration in den Porenlösungen von Zementpasten, 40°C

Es zeigt sich auch hier wieder, dass einerseits die Alkalibindung durch die Mischung SeMi30/30 gegenüber den anderen beiden SeMi-Mischungen am stärksten erfolgt, andererseits die Alkaliionenkonzentration mit dieser Mischung im Bereich des Zusatzstoffes FS 1 liegt, was Ziel dieser Untersuchung war.

### 6.3.3 Sulfationen-Konzentration

Inwieweit die Zusatzstoffmischungen aus Serox und MS sich auf die Sulfationenkonzentration auswirken, wird anhand der nachfolgenden Abbildung diskutiert. Darin sind analog zur OH<sup>-</sup>- und Alkaliionenkonzentration die Verläufe für die Sulfatkonzentrationen der reinen sowie verdünnten Zementsteinporenlösung, für die Ausgangsstoffe Serox und MS sowie für die Referenzprobe FS 1 über die Hydratationszeit von 90 Tagen dargestellt.

Die Zugabe der Zusatzstoffmischung SeMi50/10 bewirkt gleich zu Beginn der Hydratation (7 d) eine Erhöhung der Sulfationenkonzentration, die sogar noch über der der Sulfationenkonzentration des Ausgangsstoffes Serox liegt. Dagegen wird durch die Mischungen SeMi30/30 und SeMi40/20 weder Sulfat verbraucht noch zusätzlich gelöst, d.h. die Sulfationenkonzentration liegt nach 7 Tagen im Bereich der Verdünnungskonzentration des Z1 sowie des Ausgangsstoffes MS. Im weiteren Reaktionsverlauf deckt sich die Sulfationenkonzentration der Zusatzstoffmischung SeMi30/30 mit der des Zusatzstoffes MS. Das bedeutet, die silicatische Komponente der Mischung hat den entscheidenden Einfluss auf

den Verbrauch der Sulfationen. Nach einer Hydratationszeit von 90 Tagen wird durch die Zusatzstoffmischung SeMi30/30 eine Sulfationenkonzentration von 47,5 mval/l erreicht und liegt damit im Bereich der Sulfationenkonzentrationen von MS (38,6 mval/l) und FS 1 (42,5 mval/l).

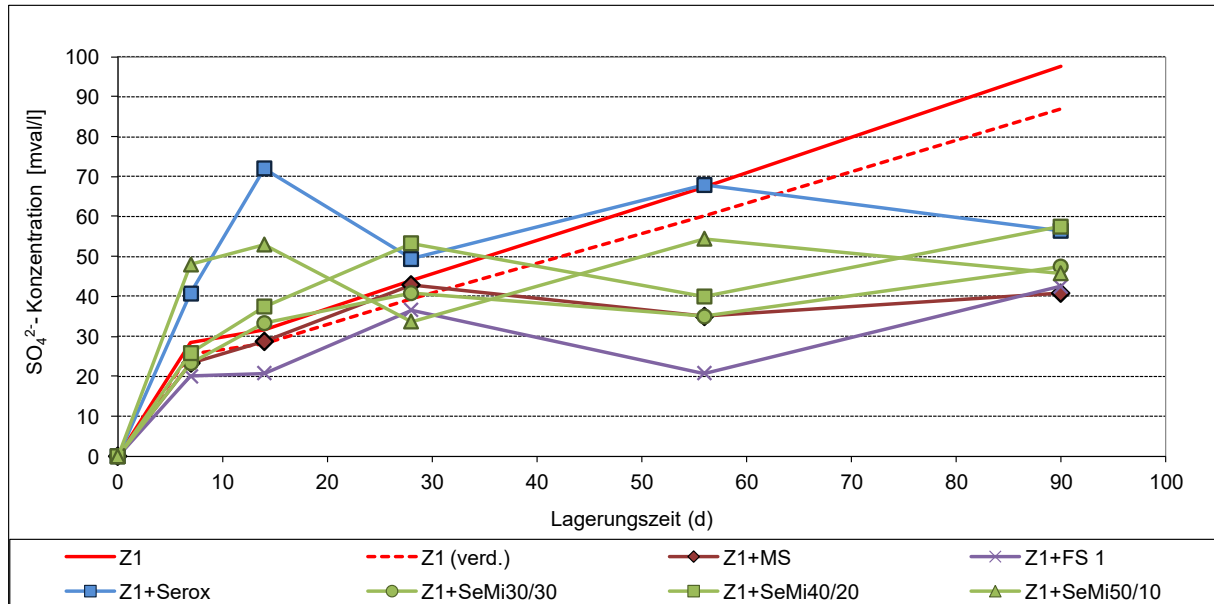


Abbildung 6-6: Einfluss der Zusatzstoffmischungen auf die Sulfationenkonzentration in den Porenlösungen von Zementpasten, 40°C

Bei den anderen beiden Mischungen wirkt sich dagegen vermutlich die höhere aluminatische Komponente auf die Sulfationenkonzentration aus. Dies zeigt sich insbesondere in den ersten 28 Tagen der Hydratation. Sowohl die Zugabe der Mischung SeMi40/20 als auch von SeMi50/10 führen zu einem Anstieg der Sulfationenkonzentration mit höherem Al- bzw. geringeren Si-Anteil in der Mischung. Im weiteren Reaktionsverlauf kehrt sich dies um, d.h. durch SeMi50/10 wird gegenüber SeMi40/20 deutlich mehr Sulfat in die Reaktionsprodukte eingebunden, sodass die Sulfationenkonzentration nach 90 Tagen auf 45,8 mval/l absinkt und im Bereich der Mischung von SeMi30/30 liegt. Dagegen steigt die Sulfationenkonzentration durch die Zugabe der Mischung SeMi40/20 auf 57,5 mval/l an und liegt damit etwas über der Sulfationenkonzentration des Ausgangsstoffes Serox mit 56,4 mval/l.

Aus dem Reaktionsverlauf der Sulfationenkonzentration über einen Zeitraum von 90 Tagen zeigt sich, dass durch die Zugabe der Zusatzstoffmischungen aus Serox und MS die Sulfationenkonzentration vorrangig durch den aluminatischen Anteil beeinflusst wird. D.h. je höher der Al- und folglich geringer der Si-Anteil in der Mischung, desto höher ist die Sulfationenkonzentration in der Porenlösung innerhalb der ersten 14 Tage. Nach einer Hydratationszeit von 90 Tagen werden durch die Mischung SeMi50/10 mehr Sulfationen verbraucht als durch die beiden anderen Mischungen. Somit wird mit dieser Mischung (SeMi50/10) die Sulfationenkonzentration nicht in dem Maße abgesenkt, wie es sowohl

durch MS aber insbesondere durch den Zusatzstoff FS 1 erreicht wird. Daraus resultiert, dass die Wirkung der Zusatzstoffmischungen aus Serox und MS auf die Sulfationenkonzentrationen nicht annähernd der Wirkung des Zusatzstoffes FS 1 entspricht. Lediglich durch die Mischung SeMi30/30 konnten Sulfationenkonzentrationen bestimmt werden, die auch durch den Ausgangsstoff MS erreicht wurden.

### **Fazit:**

Aus der Analyse der Porenlösung der hydratisierten Zement/Zusatzstoffmischungen mit den Mischungen SeMi30/30, SeMi40/20 und SeMi50/10 über einen Zeitraum von 90 Tagen konnte gezeigt werden, dass durch die Mischung mit gleichen Al- und Si-Anteilen (SeMi30/30) eine Reduzierung der Konzentrationen an Hydroxid- und Alkaliionen auf das Maß des Zusatzstoffes FS 1 gelingt, wie Abbildung 6-7 zeigt. Die Sulfationenkonzentration der Porenlösung mit FS 1 wird erst zu späteren Hydratationszeiten (90 Tagen) durch die Mischung SeMi30/30 erreicht. Diese liegt im Bereich der Sulfationenkonzentration des Ausgangsstoffes MS und damit höher als mit FS 1. Daraus resultiert, dass durch die Mischung SeMi30/30 weniger Sulfat verbraucht wird als mit FS 1, was sich im Ettringitgehalt der entsprechenden Zementsteine widerspiegeln sollte.

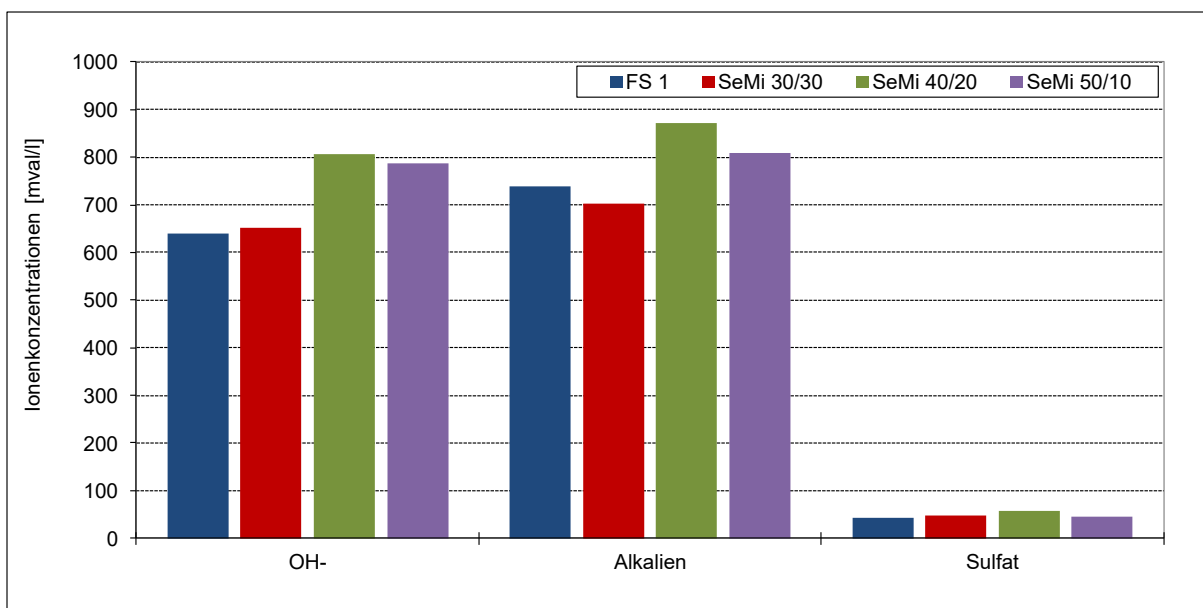


Abbildung 6-7: Ionenkonzentrationen in der Porenlösung nach 90 Tagen in Abhängigkeit von der Zement/Zusatzstoffmischung in mval/l

Des Weiteren bewirkt eine Erhöhung des Al- und folglich eine Reduzierung des Si-Anteils in den Mischungen aus Serox und MS nicht den Effekt, wie aus den Löseversuchen zu erwarten war. D.h. die Zusatzstoffmischung SeMi50/10, die bei den Löseversuchen die Löseeigenschaften des Zusatzstoffes FS 1 am ehesten erreichte, zeigte in den Porenlö-

sungsanalysen hinsichtlich der Ionenkonzentrationen die schlechteste Übereinstimmung zum FS 1. Es konnte nachgewiesen werden, dass nach einer Hydratationszeit von 90 Tagen eine Erhöhung des Al-zu-Si-Verhältnisses zwar keinen Einfluss auf die OH<sup>-</sup>-Konzentration hat, d.h. mit beiden Mischungen (SeMi40/20 und SeMi50/10) gleichermaßen Hydroxidionen verbraucht werden, dagegen mit dem höheren Al/Si-Verhältnis (SeMi50/10) die Alkali- und Sulfationenkonzentration stärker abgesenkt wird als mit SeMi40/20.

Letztendlich konnte nachgewiesen werden, dass von allen drei Zusatzstoffmischungen nach einer Hydratationszeit von 90 Tagen nur durch die Zusatzstoffmischung SeMi30/30 sowohl die OH<sup>-</sup>-Konzentration als auch die Alkali- und Sulfationenkonzentration des FS 1 erreicht wird (Abbildung 6-7).

#### **6.4 Veränderungen in der Zementsteinmatrix**

Aus den Untersuchungen der Lösungsphase wurde deutlich, dass von allen drei Mischungen aus Serox und MS die Mischung mit gleichem Al- und Si-Anteil (SeMi30/30) nahezu ähnlich auf die Konzentrationen an Hydroxid-, Alkali- und Sulfationen wirkt, wie der Zusatzstoff FS 1, der als Referenz für die optimale Mischung dient. Ob sich diese Wirkung von SeMi30/30 auch in der festen Zementsteinphase nachweisen lässt und folglich diese Zusatzstoffmischung die Zementsteinmatrix ähnlich beeinflusst wie FS 1, sollen die nachfolgenden Untersuchungen klären. Dazu wurden analog zu Kapitel 5.3.2 an den nach 90 Tagen hydratisierten Zement/Zusatzstoffmischungen die Gehalte an Ca(OH)<sub>2</sub> sowie der Hydratphasen (C-S-H, Ettringit) bestimmt.

##### **6.4.1 Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt**

Aus den thermoanalytischen Untersuchungen ergeben sich für die Mischungen aus Serox und MS mit den Anteilen 30/30, 40/20 und 50/10 die in der Abbildung 6-8 dargestellten Gehalte an Calciumhydroxid. Weiterhin sind analog zu den Porenlösungsuntersuchungen die Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalte für den reinen (verdünnten) Zementstein Z1 (rot) sowie für die Zusatzstoffe Serox (blau), FS 1 (orange) und MS (lila) aufgeführt, um den Einfluss auf den Zementstein und folglich die Bildung von C-S-H- bzw. C-A-H-Phasen besser beurteilen zu können.

Aus der grafischen Darstellung zeigt sich, dass mit zunehmendem Si- und folglich abnehmendem Al-Anteil in den SeMi-Mischungen der Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt im hydratisierten Zementstein deutlich abnimmt. Während der Gehalt an Calciumhydroxid mit der Mischung SeMi50/10 mit 11,9 % im Bereich des Ausgangsstoffes Serox (12,1 %) liegt, wird mit der Mischung SeMi30/30 sogar etwas mehr Ca(OH)<sub>2</sub> für die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen benötigt (6,4 % Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt) als mit dem Ausgangsstoff MS (Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt = 6,8%).

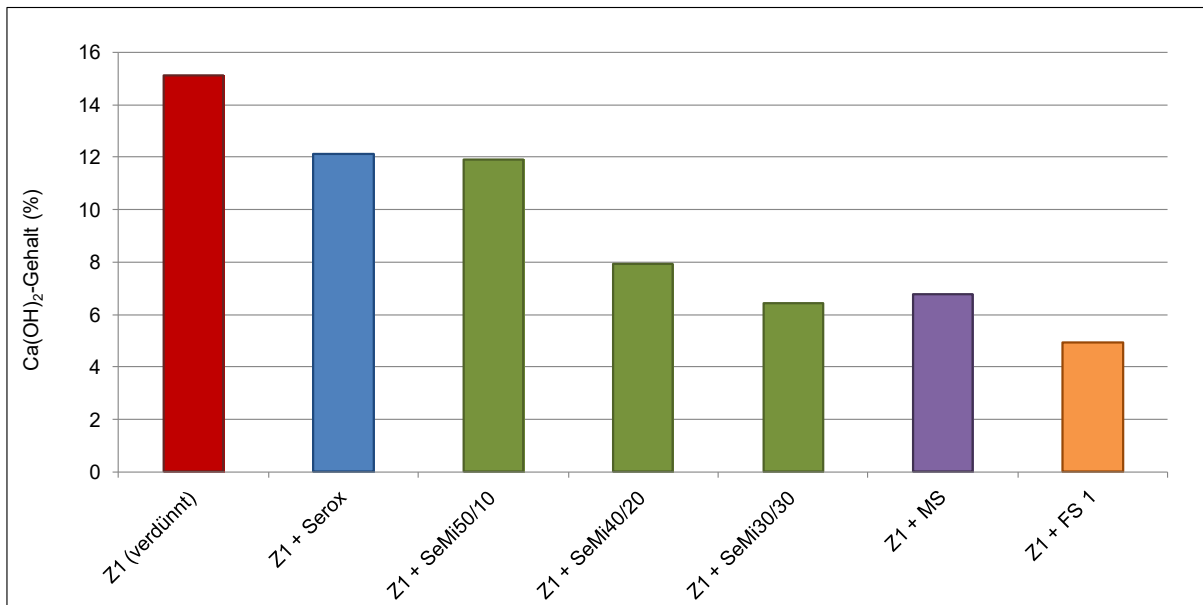


Abbildung 6-8: Calciumhydroxidgehalte der Zementpasten von Z1 mit Zusatzstoffen bzw. Zusatzstoffmischungen SeMi nach 90 d, 40°C

Der Vergleich der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalte der SeMi-Mischungen mit dem  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt des Zusatzstoffes FS 1 (4,9 %) führt zu dem Schluss, dass die Mischung mit gleichen Anteilen aus aluminatischem und silicatischem Zusatzstoff der Wirkung des FS 1 am nächsten kommt. D.h. SeMi30/30 verbraucht zwar von allen drei untersuchten Zusatzstoffmischungen den größten Anteil an  $\text{Ca(OH)}_2$  für die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen durch die puzzolanische Reaktion, erreicht aber dennoch nicht den  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt des Referenzzusatzstoffes FS 1.

Dennoch sollte die Wirkung dieser Mischung aus Serox und MS vergleichbar mit der des Zusatzstoffes FS 1 sein, wie die nachfolgende Abbildung 6-9 verdeutlichen soll. Darin sind die  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen aus den Porenlösungsanalysen den  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalten aus den Zementsteinuntersuchungen nach einer Hydratationszeit von 90 Tagen für die relevanten Proben Z1 (verd.), Serox, FS 1, MS, SeMi30/30, SeMi40/20 und SeMi50/10 gegenübergestellt.

Zunächst zeigt sich, dass die Zusatzstoffmischung SeMi50/10 von allen drei untersuchten Zusatzstoffmischungen die geringste puzzolanische Aktivität besitzt und  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen im Bereich der verdünnten Zementsteinporenlösung erreicht. Demzufolge liegt die Vermutung nahe, dass diese Mischung aus Serox und MS mit einem Verhältnis Al:Si von 5:1 die Dehnungen im Beton zwar durch den geringen silicatischen Anteil mehr mindert als durch die Verwendung von Serox. Dennoch wird diese Reduzierung mit großer Wahrscheinlichkeit nicht in dem Maße ausfallen, wie sie durch die Zugabe des Zusatzstoffes FS 1 erreicht wird.

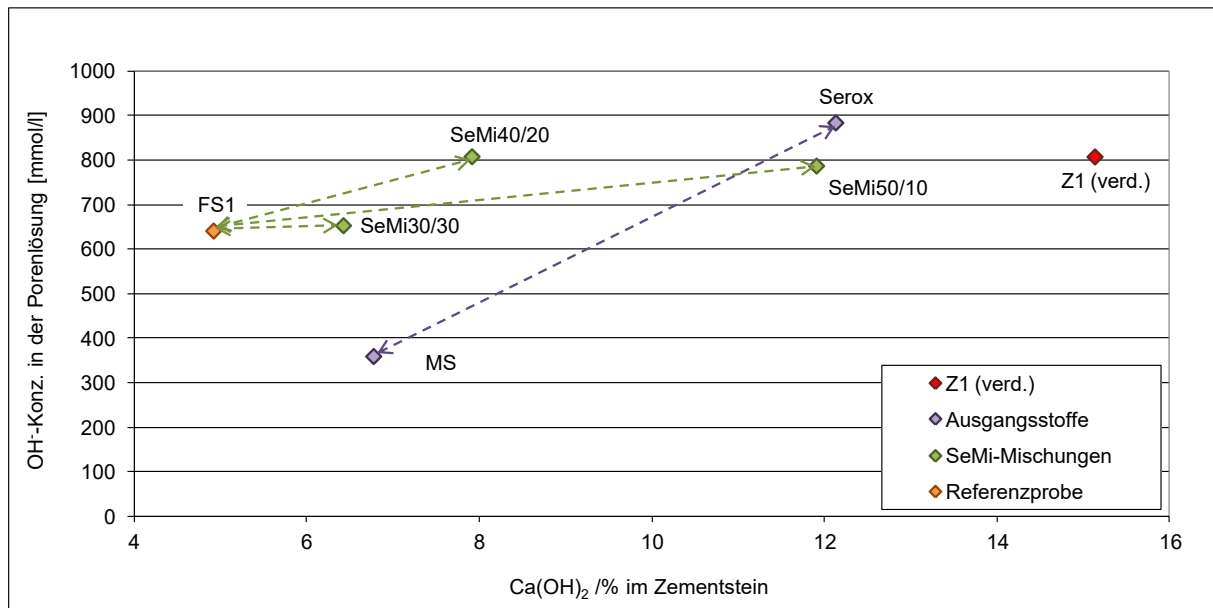


Abbildung 6-9: OH-Konzentrationen in Abhängigkeit der Calciumhydroxidgehalte der Zementpasten von Z1 mit Zusatzstoffen bzw. -mischungen nach 90 d, 40°C

Die Erhöhung des silicatischen Anteils in der Mischung von SeMi50/10 auf SeMi40/20 kg/m<sup>3</sup> geht mit einer höheren puzzolanischen Aktivität einher, das bedeutet die Mischung SeMi40/20 verbraucht mehr Ca(OH)<sub>2</sub> durch die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen als die Mischung SeMi50/10 bei nahezu konstanter OH<sup>-</sup>-Konzentration. Folglich sollten die Dehnungen dieser Mischung deutlicher reduziert werden als durch die Mischung SeMi50/10. Dennoch werden mit SeMi40/20 nicht die „Richtwerte“ des FS 1 erzielt und genügt somit nicht den Anforderungen an die Wirksamkeit der Zusatzstoffmischung.

Dagegen zeigt die Mischung SeMi30/30 eine sehr hohe puzzolanische Aktivität vergleichbar mit dem Ausgangsstoff MS bei ähnlich moderaten OH<sup>-</sup>-Konzentrationen wie mit FS 1. Folglich sollte SeMi30/30 im Vergleich zu den anderen beiden Zusatzstoffmischungen ähnlich wirken wie der Zusatzstoff FS 1 und die Dehnungen im Beton deutlich reduzieren.

Weiterhin kann anhand der Abbildung 6-9 nachgewiesen werden, dass anders als bei den Löseversuchen kein direkter linearer Zusammenhang zwischen dem Serox-Gehalt der Zusatzstoffmischungen und den dargestellten Eigenschaften besteht.

#### 6.4.2 Ettringitgehalt

Neben der Bildung von C-S-H-Phasen spielt für die Festigkeit und somit auch für die Dauerhaftigkeit des Betons die Bildung von Ettringit eine wesentliche Rolle. Daher wurde auch der Ettringitgehalt an den nach 90 Tagen hydratisierten Zementsteinen der Zusatzstoffmischungen aus Serox und MS bestimmt. Die Ettringitgehalte des reinen (verdünnten) Zementsteins ohne Zusatzstoff (Z1 verd.), der Mischungen SeMi30/30, SeMi40/20 und SeMi50/10 sowie

der Ausgangsstoffe Serox und MS und der Referenzprobe FS 1 sind in der Abbildung 6-10 dargestellt.

Zunächst kann festgestellt werden, dass die Zugabe der Zusatzstoffmischungen SeMi30/30, SeMi40/20 und SeMi50/10 im Vergleich zum reinen (verdünnten) Zementstein einen geringeren Ettringitgehalt in der festen Zementsteinphase bewirkt und demzufolge durch diese Mischungen weniger Ettringit gebildet wird.

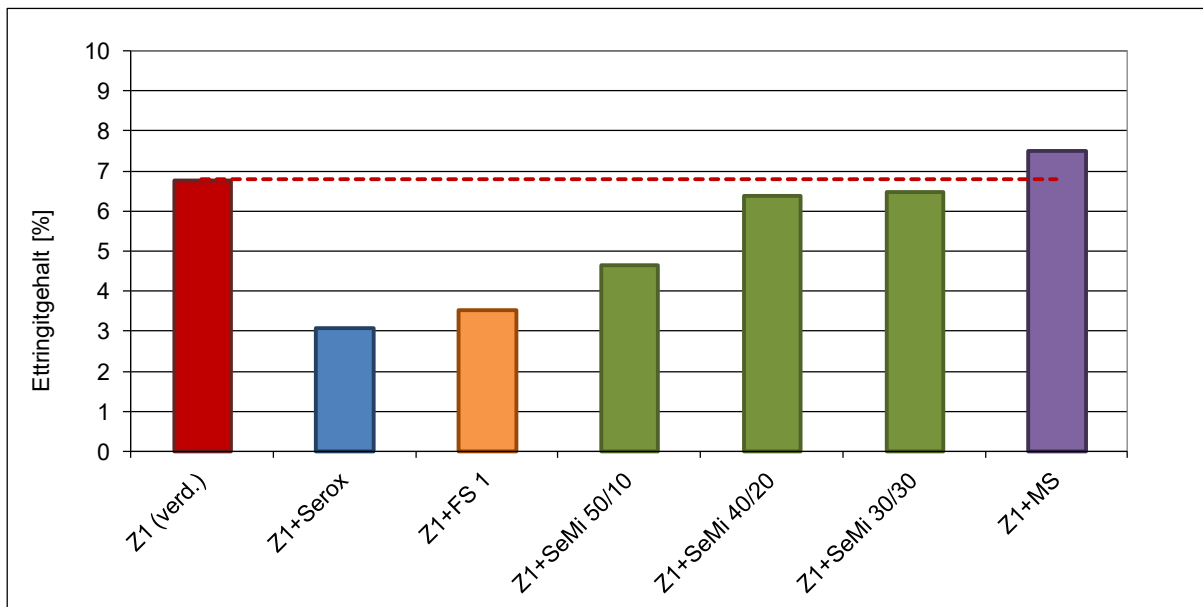


Abbildung 6-10: Ettringitgehalte der Zementpasten von Z1 mit Zusatzstoffen bzw. -mischungen nach 90 d, 40°C

Gegenüber den Ausgangsstoffen Serox und MS liegt der Ettringitgehalt dagegen ober- bzw. unterhalb, was bedeutet, dass der Ettringitgehalt mit zunehmendem Si- und folglich abnehmendem Al-Anteil in der Mischung von 4,7 % (SeMi50/10) auf 6,5 % (SeMi30/30) ansteigt. Dieser Anstieg besteht hauptsächlich zwischen dem Verhältnis 50/10 zu 40/20. Die weitere Reduzierung des Mischungsverhältnisses von 40/20 auf 30/30 bewirkt dagegen im Ettringitgehalt keinen Unterschied ( $\Delta=0,1\%$ ). Lediglich die Menge an gebildetem Monosulfat unterscheidet diese beiden Mischungen, wie aus der Tabelle 6-1 ersichtlich. Die thermoanalytischen Untersuchungen ergaben, dass in der Zementsteinphase aus Z1+SeMi30/30 die geringste Menge an Monosulfat (7,8 J/g) nachweisbar ist. Mit steigendem Si- und sinkendem Al-Anteil in der Mischung nimmt diese Monosulfatmenge konträr zum Ettringitgehalt zu. Das heißt, dass der Ettringit mit zunehmendem Si-Anteil im Zusatzstoff stabiler wird, was sich auch auf den gleichzeitig reduzierten pH-Wert in der Porenlösung zurückführen lässt.

Im Vergleich zur Referenzprobe Z1+FS 1 muss festgestellt werden, dass anders als bei den Porenlösungsuntersuchungen und dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt die Mischung SeMi50/10 mit dem geringsten Ettringitgehalt dem des FS 1 am nächsten kommt. Folglich würde allein aufgrund des Ettringitgehaltes die Zusatzstoffmischung SeMi50/10 das Kriterium, die Wirkung des



Zusatzstoffes FS 1 nachzustellen, erfüllen. Die anderen beiden Mischungen weisen einen weitaus höheren Ettringitgehalt im Zementstein auf als durch FS 1.

*Tabelle 6-1: Durch thermoanalytische Verfahren bestimmte Peakflächen an Ettringit und Monosulfat in den nach 90 d erhärteten Zement/Zusatzstoffen und -mischungen in J/g*

Zusatzstoff	Z1 (verd.)	Serox	FS 1	MS	SeMi30/30	SeMi40/20	SeMi50/10
Ettringit	51,0	23,0	26,2	56,5	48,6	47,9	34,7
Monosulfat	2,9	16,9	11,4	3,3	7,8	12,0	15,6

### **Fazit:**

Die Analyse des nach 90 Tagen hydratisierten Zementsteins aus Z1 und den Zusatzstoffmischungen SeMi30/30, SeMi40/20 und SeMi50/10 zeigt, dass die Eigenschaften des Zusatzstoffes FS 1 in der festen Phase nur bedingt durch diese Mischungen erreicht wird. Die Mischung SeMi30/30 mit dem geringsten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt gegenüber den anderen beiden Zusatzstoffmischungen liegt im Bereich des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehaltes des Zusatzstoffes FS 1. Allerdings weist diese Mischung den höchsten Ettringitgehalt in der festen Phase auf und liegt damit deutlich über dem des FS 1. Hinsichtlich des Ettringitgehaltes kann daher nur die Mischung SeMi50/10, die jedoch nachweisbar den geringsten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauch besitzt, die Kriterien erfüllen.

### **6.4.3 Ergebnisse aus den Molybdatreaktionskurven**

Die Untersuchung der nach 90 Tagen hydratisierten Zement/Zusatzstoffmischungen zeigte, dass die drei verschiedenen SeMi-Mischungen unterschiedlich hohe  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbräuche haben. Die daraus resultierend unterschiedlich hohe puzzolanische Reaktivität sollte sich auch auf die Menge an zusätzlich gebildeten C-S-H-Phasen auswirken. Ob dem so ist, soll die nachfolgende quantitative Auswertung des Anteils an molybdataktivem  $\text{SiO}_2$  zeigen. Dazu wurden wieder analog zum Kapitel 5.3.2.3 die entsprechenden Molybdatreaktionskurven der Zusatzstoffmischungen SeMi30/30, SeMi40/20 und SeMi50/10 quantitativ ausgewertet und der Anteil der Probe, der mit Molybdänsäure reagiert hat, bestimmt.

Die so ermittelten Anteile der SeMi-Mischungen sind in der Abbildung 6-11 dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Reaktivität der Zusatzstoffmischungen sind neben der reinen (verdünnten) Zementsteinprobe Z1 auch die Anteile der hydratisierten Ausgangsstoffe Serox und MS sowie die Referenzprobe FS 1 aufgetragen.

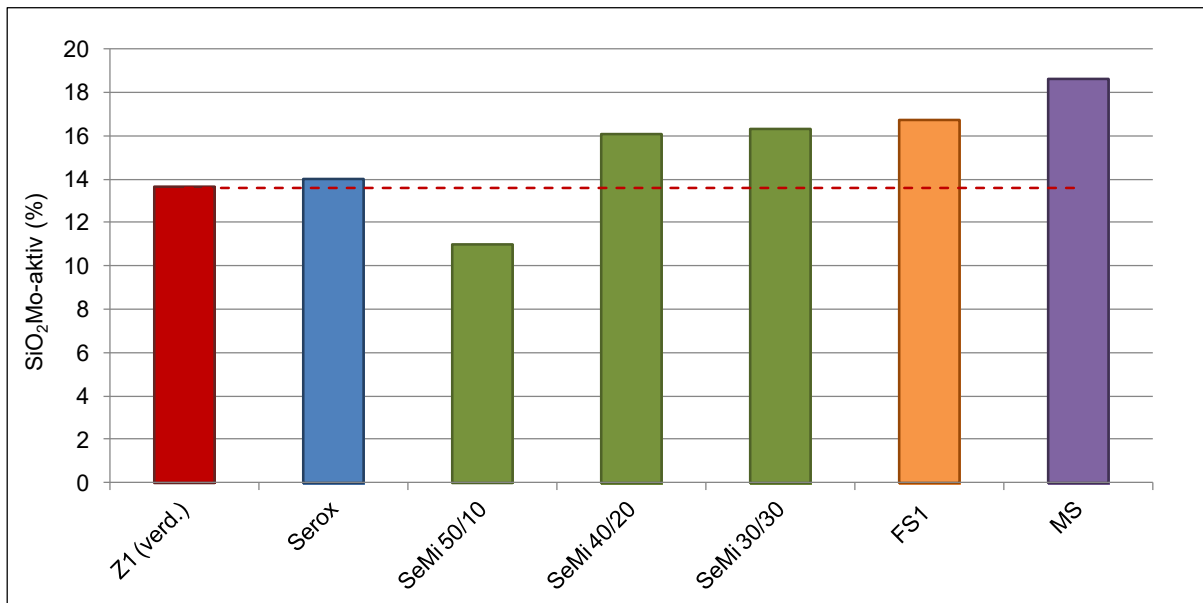


Abbildung 6-11: Anteil an molybdataktivem SiO<sub>2</sub> in % in den nach 90 d erhärteten Zement/Zusatzstoffmischungen

Zunächst kann festgehalten werden, dass die Mischungen SeMi30/30 und SeMi40/20 in etwa die gleichen molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteile aufweisen, die mit 16,3 % (SeMi30/30) bzw. 16,1 % (SeMi40/20) deutlich über der reinen (verdünnten) Zementsteinprobe Z1 (13,6 %) liegen. Das bedeutet, dass durch diese beiden Zusatzstoffmischungen zusätzliche C-S-H-Phasen gebildet werden, wie das auch für FS 1 nachzuweisen ist. Eine Erhöhung des silica-tischen Anteils um 10 kg/m<sup>3</sup> Zusatzstoffanteil und damit eine Verringerung des Verhältnisses aluminatischer-zu-silicatischer Anteil (Al/Si) von 40/20 auf 30/30 bewirkt keinen signifikanten Anstieg des molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteils. Dagegen liegt bei einer Absenkung des silica-tischen Anteils um 10 kg/m<sup>3</sup> von 40/20 auf 50/10 deutlich weniger molybdataktives SiO<sub>2</sub> in der Probe vor. Dieser SiO<sub>2</sub>Mo-aktive Anteil der Mischung mit SeMi50/10 ist mit 12,1 % deutlich geringer als bei der (verdünnten) Zementsteinprobe Z1 ohne Zusatzstoff. Das bedeutet, dass einerseits keine zusätzlichen C-S-H-Phasen gebildet, aber auch das die Bildung der C-S-H-Phasen aus dem Anteil des Zementes durch die Zusatzstoffmischung SeMi50/10 gestört wurden. Damit wird das Ziel, die Eigenschaften des Zusatzstoffes FS 1 nachzustellen, durch diese Mischung (SeMi50/10) aus Serox und MS im Verhältnis 5:1 nicht erreicht.

Die anderen beiden Zusatzstoffmischungen SeMi30/30 und SeMi40/20 liegen mit ihren molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteilen im Bereich des FS 1 und stellen damit die Menge an zusätzlich gebildeten C-S-H-Phasen des FS 1 weitestgehend nach.

Inwieweit durch diese beiden Zusatzstoffmischungen auch die Struktur der gebildeten C-S-H-Phasen, wie sie durch die Zugabe des Al/Si-haltigen Zusatzstoffes FS 1 vorliegen, nachgebildet werden können, soll die folgende qualitative Auswertung der Molybdatreaktionskurven zeigen. Diese sind im Diagramm der Abbildung 6-12 dargestellt und resultieren

aus der Auftragung des unumgesetzten  $\text{SiO}_2$ -Anteils über die Reaktionszeit mit Molybdän- säure.

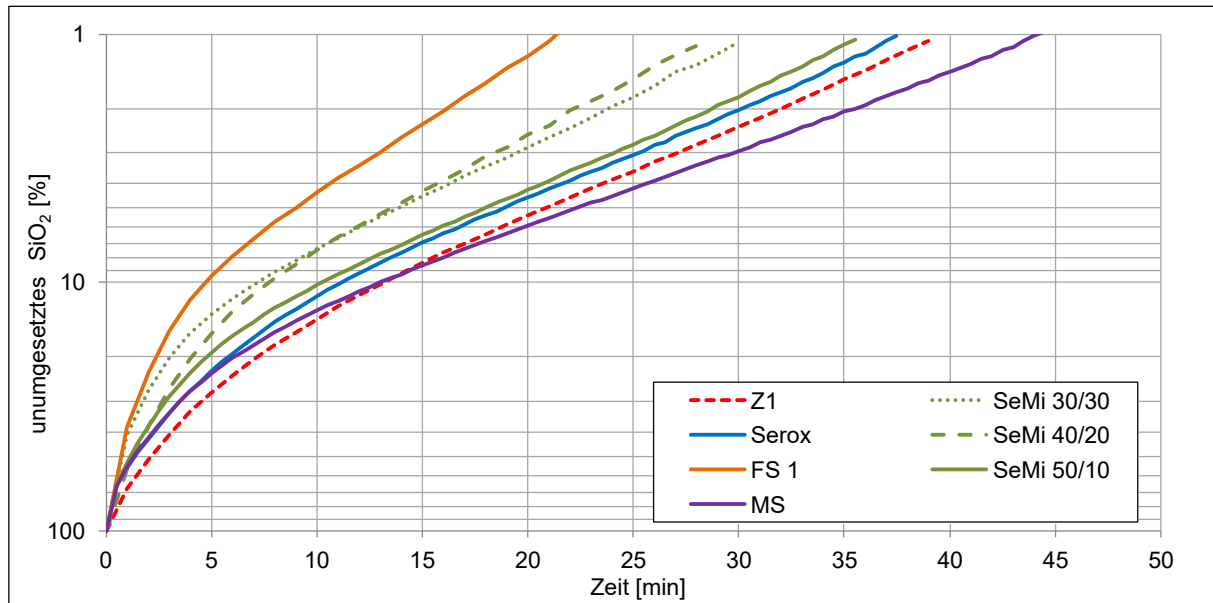


Abbildung 6-12: Molybdatreaktionskurven der 90 d hydratisierten Proben aus Zement, Zement/Zusatzstoff bzw. Zement/Zusatzstoffmischungen

Durch die Molybdatreaktionskurven ist zunächst ersichtlich, dass in den Proben mit SeMi in unterschiedlichen Anteilen die Silicatanionen auch wieder vorwiegend in niedermolekularer Form vorliegen, was aus dem ersten Anstieg der Kurve hervorgeht. Der zweite Anstieg der Molybdatreaktionskurven ist bei den Proben mit SeMi größer als bei der reinen Zementsteinprobe sowie den Ausgangsstoffen Serox und MS. Daraus lässt sich ableiten, dass dieser Teil der Silicatanionen aus den Proben mit SeMi im Vergleich zu den genannten Proben weniger hoch kondensiert sind.

Der Vergleich der Molybdatreaktionskurven (Abbildung 6-12) der Zusatzstoffmischungen führt zu den folgenden Ergebnissen: Bei allen drei hydratisierten Zusatzstoffmischungen liegen unterschiedliche Kettenlängen vor, was aus den verschiedenen Anstiegen im zweiten Abschnitt der Molybdatreaktionskurven hervorgeht. Dabei wird anhand des abnehmenden Anstiegs deutlich, dass mit zunehmendem Al/Si-Verhältnis der SeMi-Mischungen die C-S-H-Phasen weiter kondensieren. Bei der Probe SeMi30/30 werden dadurch längere Ketten bestimmt als bei den Proben SeMi40/20 und SeMi50/10. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass bei der Mischung mit SeMi30/30 vermutlich mehr  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder in die Struktur der C-S-H-Phasen eingebaut wurden als bei den anderen beiden SeMi-Mischungen, da der Anstieg der Kurve im zweiten Abschnitt wesentlich höher ist und dadurch mehr Bruchstücke vorhanden sind, als bei den anderen beiden SeMi-Mischungen. Interessant dabei ist, dass der Anteil der Bruchstücke und somit die Menge an eingebauten  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern sich konträr zum Al-Anteil in den Mischungen verhält. Das heißt, trotz zunehmendem Al-Anteil in der

Mischung sinkt die Menge an eingebauten  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern. Vermutlich wird das aus der Zusatzstoffmischung SeMi50/10 gelöste Aluminium sofort in der Porenlösung verbraucht durch beispielsweise die Bildung von Calciumaluminathydraten. Dies würde erklären, warum durch die Mischung mit SeMi50/10 deutlich weniger C-S-H-Phasen gebildet werden als bei den anderen beiden Mischungen. Die Folge ist wahrscheinlich ein weniger dichtes Betongefüge, da die Festigkeitsentwicklung im Vergleich zu den anderen beiden Mischungen behindert wird, was wiederum eine AKR begünstigt. Aus diesem Grund ist aus den bisherigen Zementsteinuntersuchungen die Mischung aus Serox und MS im Verhältnis von 5:1 für die Reduzierung der Dehnungen und somit zur Vermeidung einer AKR im Beton nicht geeignet.

Die anderen beiden Mischungen SeMi30/30 und SeMi40/20 weisen vergleichbar hohe Anteile an molybdataktivem  $\text{SiO}_2$  und somit ähnlich hohe Mengen an zusätzlich gebildeten C-S-H-Phasen auf wie der FS 1. Dennoch unterscheiden sie sich in der Struktur der Silicatbaustein Ketten. Während durch die Zusatzstoffmischung SeMi30/30 eine ähnlich hohe Beschleunigung der Molybdatreaktion zu verzeichnen ist wie beim FS 1, kann dieser steile Anstieg im ersten Abschnitt der Molybdatreaktion durch die Zusatzstoffmischung SeMi40/20 nicht verzeichnet werden. Des Weiteren ist der Anteil an eingebundenen  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern durch die Zusatzstoffmischung SeMi30/30 vergleichbar mit dem des FS 1 und etwas höher als bei der Mischung SeMi40/20.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Wirkung des Zusatzstoffes FS 1 in der Zementsteinmatrix bei den festen Hydratationsprodukten annähernd durch die Mischung SeMi30/30 nachgestellt werden kann. Sowohl der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt und damit die puzzolanische Reaktivität als auch die Bildung der C-S-H- und C-S-(A)-H-Phasen, nachweisbar durch den Einbau von  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern in die Struktur, der Zusatzstoffmischung SeMi30/30 sind vergleichbar mit dem des FS 1. Den einzigen Unterschied bildet der Ettringitgehalt der hydratisierten Zementsteine. Dieser ist in der Zementsteinmatrix des FS 1 deutlich geringer als bei SeMi30/30. Letztendlich sollte eine ähnlich gute Wirkung durch die Zusatzstoffmischung SeMi30/30 hinsichtlich der Reduzierung der Dehnungen im Beton erzielt werden wie mit dem Zusatzstoff FS 1.

## 6.5 Wirkung der Zusatzstoffmischung im Beton

Ob durch die Zugabe dieser dem FS 1 nachgestellten Zusatzstoffmischung SeMi30/30 die Dehnungen im Beton nachweislich reduziert werden, soll der Betonversuch klären.

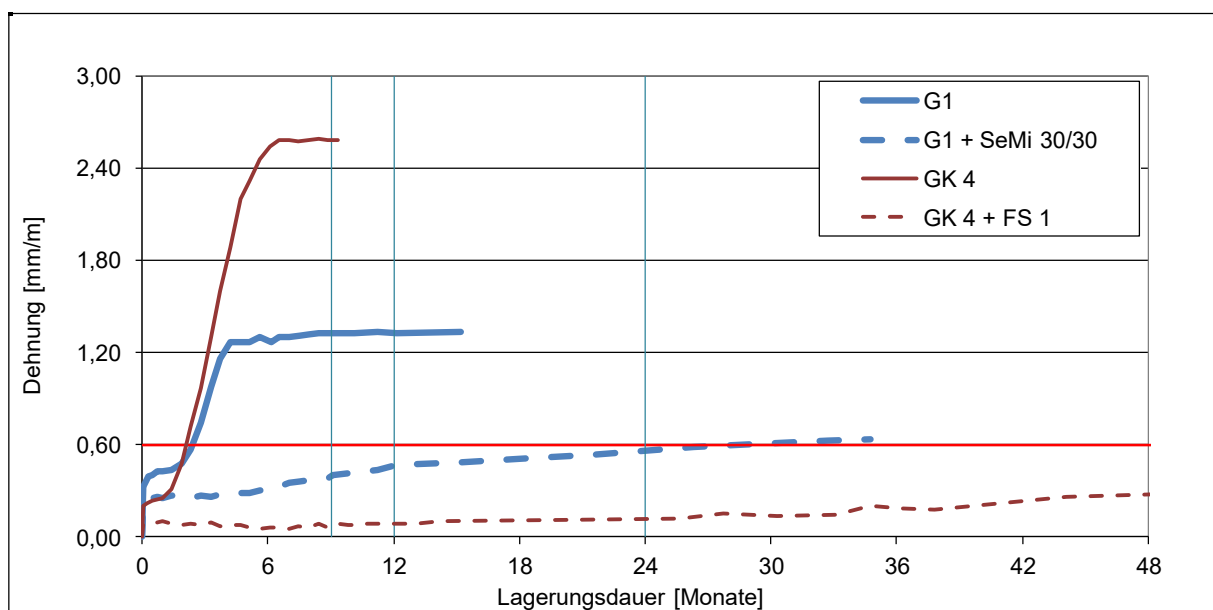
Dazu wurden Betonprobekörper mit einer alkalireaktiven Gesteinskörnung G1 (die Gesteinskörnung GK4 war nicht mehr verfügbar) und der Zusatzstoffmischung entsprechend der Re-

zeptur aus Tabelle 6-2 und in Anlehnung an die Alkali-Richtlinie des DAfStb, Anhang B hergestellt und bei 40°C in der Nebelkammer gelagert. Die Dehnungen der Betonbalken in mm/m sind im Diagramm der Abbildung 6-13 über die Lagerungszeit dargestellt.

**Tabelle 6-2: Zusammensetzung der Betonrezepturen mit G1 und der Zusatzstoffmischung SeMi30/30**

Probenbezeichnung	Zement	Gesteinskörnung 2/8	Gesteinskörnung 8/16	Sand 0/2	Zusatzstoff		Wasser	w/b-Wert
					kg/m <sup>3</sup>	M.-%		
G1	400	733	550	530	-	-	180	0,45
G1 + SeMi30/30	376	733	550	482	60 (anteilig 30/30)	14	180	0,45

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Wirkung der Zusatzstoffmischung SeMi30/30 mit dem Zusatzstoff FS 1 sind die jeweiligen Kurven der Dehnungsmessungen von GK 4 sowie GK 4 + FS 1 mit aufgetragen.



**Abbildung 6-13: Zeitabhängiger Dehnungsverlauf der Betonbalken mit alkaliempfindlicher Gesteinskörnung und Zusatzstoff/mischung (Zusatzstoffanteil 60 kg/m<sup>3</sup>) in mm/m, 40°C, 100 % rel.F.**

Zunächst wird deutlich, dass sich die Gesteinskörnungen GK 4 und G 1 hinsichtlich ihrer Alkalireaktivität unterscheiden. Während die Betonbalken mit der Gesteinskörnung GK 4 Dehnungen von 2,58 mm/m nach einer Lagerungszeit von 9 Monaten aufweisen, liegen die Dehnungen bei den Betonbalken mit der Gesteinskörnung G 1 deutlich darunter (1,33 mm/m).

Die Zugabe der Zusatzstoffmischung SeMi30/30 bei Verwendung der Gesteinskörnung G 1 bewirkt eine sichtbare Reduzierung der Dehnungen. Diese werden gleich zu Beginn der Lagerungszeit um 0,1 mm/m durch die Zugabe von SeMi30/30 minimiert. Diese geringere Anfangsdehnung wurde auch bei Untersuchungen an anderen Betonbalken mit Zusatzstoffen, die die Dehnungen über einen längeren Zeitraum deutlich reduzieren, beobachtet.

Im weiteren Reaktionsverlauf steigen die Dehnungen nur minimal aber stetig an. Der Grenzwert von 0,6 mm/m nach 9 Monaten, der als Kriterium für die Bestimmung der Alkalireaktivität der Gesteinskörnung gilt, wird für die Auswertung herangezogen. Dieser Grenzwert wird durch die Zugabe von SeMi30/30 mit 0,4 mm/m sichtbar unterschritten und erst nach einer Lagerungszeit von etwa 32 Monaten erreicht. Vergleicht man jedoch die Dehnungsverläufe der Balken mit den jeweiligen Gesteinskörnungen und den zugegebenen Zusatzstoffen mit einem identischen Zusatzstoffanteil von 60 kg/m<sup>3</sup>, so wird deutlich, dass die dehnungsreduzierende Wirkung durch den Zusatzstoff FS 1 weitaus größer ist als durch die Zusatzstoffmischung SeMi30/30. Die Ursache der geringeren Dehnungsreduzierung durch den Zusatzstoff SeMi30/30 liegt vermutlich im deutlich niedrigeren Anteil an gelöstem Aluminium, wie aus den Löseversuchen (Abbildung 6-1) hervorgeht. Das bedeutet, dass bei Verwendung von SeMi30/30 weitaus weniger reaktives SiO<sub>2</sub> aus der Gesteinskörnung in nicht reaktive Aluminosilicate gebunden wird mit der Folge einer geringeren Dehnungsreduzierung als durch den Zusatzstoff FS 1.

Insgesamt wird nachgewiesen, dass durch die Zusatzstoffmischung SeMi30/30 die Dehnungen, die durch die Reaktivität der Gesteinskörnung G 1 verursacht werden, deutlich reduziert werden, wenn auch nicht in dem Maße, wie durch den Zusatzstoff FS 1 bei Verwendung der alkalireaktiveren GK 4.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, aus der Kombination eines aluminatischen Zusatzstoffes (Serox) und eines silicatischen Zusatzstoffes (MS) eine Mischung zu entwickeln, die die Wirkung des Zusatzstoffes FS 1 in der Zementsteinmatrix annähernd nachstellt und auch die Dehnungen im Beton bei Verwendung einer alkalireaktiven Gesteinskörnung deutlich reduziert.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Neben bereits bekannten Erfahrungen in der Praxis zeigen die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit, dass mineralische Betonzusatzstoffe die Dehnungen infolge einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion maßgeblich verhindern können. Die Wirkung dieser Zusatzstoffe beruht dabei auf Wechselwirkungen zwischen Betonzusatzstoff und Gesteinskörnung, aber vor allem auch zwischen Betonzusatzstoff und Zementsteinmatrix. Letzteres kann anhand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse mit sieben verschiedenen Zusatzstoffen nachgewiesen werden. Dazu wurde das Spektrum von aluminiumhaltigen über aluminium-/siliciumhaltigen bis hin zu rein siliciumhaltigen Zusatzstoffen abgedeckt, um die Wirkung des Aluminiums zur Vermeidung einer schädigenden AKR erklären zu können.

Als Ausgangspunkt dienten Betonversuche in Anlehnung an den Anhang B der Alkali-Richtlinie des DAfStb mit einer stark alkaliempfindlichen Gesteinskörnung, bei denen durch die Zugabe von verschiedenen Betonzusatzstoffen und -anteilen die Dehnungen unterschiedlich stark reduziert werden konnten. Die Zugabe von Zusatzstoffen, die überwiegend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehen, wie Serox, bewirkte keine dehnungsreduzierende Wirkung der Betonbalken mit der reaktiven Gesteinskörnung GK4. Bei den aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffen konnten dagegen die Dehnungen der Balken in Abhängigkeit von der Zusatzstoffart sowie der Zugabemenge (60 bzw. 80  $\text{kg/m}^3$  Beton) minimiert werden. Es wurde nachgewiesen, dass die Zugabe von 60  $\text{kg/m}^3$  der Zusatzstoffe FS 1 bzw. MK sowie 80  $\text{kg/m}^3$  OFS 2 ausreichen, um die Dehnungen der Balken infolge einer AKR über einen Zeitraum von 72 Monaten Lagerung in der Nebelkammer bei 40°C unter dem Grenzwert von 0,6 mm/m (in Anlehnung an die Alkali-Richtlinie, Anhang B) zu halten. Der dehnungsreduzierende Effekt der anderen beiden Al/Si-haltigen Zusatzstoffe OFS 1 und SFA OP war trotz höherem Zusatzstoffanteil von 80  $\text{kg/m}^3$  wesentlich geringer. Der siliciumhaltige Zusatzstoff MS beeinflusste die Reaktionen im Beton insofern positiv, dass die Dehnungen ebenfalls nach einer Versuchsdauer von 72 Monaten unter dem Grenzwert gehalten wurden.

Folglich konnte anhand des Betonversuchs nur nachgewiesen werden, dass der zugegebene Zusatzstoff im Beton dehnungsreduzierend wirkt oder nicht. Die Wirkungsweise selbst bzw. der Wirkungsmechanismus der unterschiedlichen Zusatzstoffe kann mit dieser Methode nicht erklärt werden, da der Beton in seiner Zusammensetzung aus Zement, Gesteinskörnung, Zusatzstoff und Porenlösung ein sehr komplexes System darstellt, bei dem neben verschiedensten physikalischen vor allem chemische Prozesse in Wechselwirkung stehen.

Um den Einfluss der Zusatzstoffe auf die beiden Systeme Porenlösung und Zementsteinmatrix genauer betrachten zu können, wurden beide Prozesse durch die Zerlegung in Löseversuche und Untersuchungen der Porenlösung sowie der Zementsteinmatrix getrennt und somit die Wechselwirkungen im Beton entkoppelt. Die Wirkung der Zusatzstoffe hängt maß-

geblich von deren Löseverhalten in der Porenlösung und den daraus resultierenden Reaktionen zur Verhinderung einer AKR ab.

Anhand von Löseversuchen bei 40°C in 1 M KOH-Lösung über eine Lagerungsdauer von 350 Tagen wurden die gelösten Anteile an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  aus den Zusatzstoffen in der alkalischen Lösung bestimmt. Die Laugenkonzentration, Lagerungstemperatur sowie die Dauer der Lagerung sind in Anlehnung an die Bedingungen des 40°C-Betonversuchs angepasst. Erstes Ergebnis dieser Löseversuche ist die Erkenntnis, dass die Zusatzstoffe unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung unterschiedlich hohe Mengen an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lösen. Weiterhin ist für eine dehnungsreduzierende Wirkung des Zusatzstoffes neben der Höhe der maximalen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration auch die Dauer, bis diese erreicht wird, entscheidend. Der Vergleich mit den Dehnungen im Betonversuch ergab keinen direkt proportionalen Zusammenhang zwischen den  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen in der alkalischen Lösung sowie dem daraus resultierenden  $\text{SiO}_2$ -Überschuss und den Dehnungen im Beton.

In einem weiteren Schritt wurde zunächst die Temperatur auf 80°C erhöht und anschließend das Feststoff/Laugenverhältnis verändert, um das Löseverhalten der Zusatzstoffe unter beschleunigten Bedingungen zu untersuchen. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass die Al-haltigen Zusatzstoffe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Serox einen Aluminiumüberschuss und der Si-haltige Zusatzstoff MS einen Siliciumüberschuss unabhängig von den Lagerungsbedingungen und dem Feststoff/Laugenverhältnis in der Lösung aufweisen. Dagegen bewirkt bei den Al/Si-haltigen Zusatzstoffen die Absenkung des Feststoff/Laugenverhältnisses das bevorzugte Lösen von  $\text{SiO}_2$  aus dem Zusatzstoff. Das bedeutet, die  $\text{SiO}_2$ -Überschüsse steigen bei all diesen Zusatzstoffen an und korrelieren nun zumindest unter diesen Bedingungen (80°C, 0,1 M KOH, F/L = 1:1000) mit der Wirkung der Al-/Si-haltigen Zusatzstoffe im Beton, ausgenommen der Zusatzstoff SFA OP. Es konnte nachgewiesen werden, dass sowohl Silicium als auch Aluminium in ausreichender Konzentration aus dem Zusatzstoff gelöst werden müssen, wobei das Si/Al-Verhältnis entscheidend ist, um eine dauerhafte AKR-vermeidende Wirkung im Beton zu erreichen.

Am Beispiel der aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffe FS 1 und OFS 1 sollte mit Hilfe von  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen vor und nach der Behandlung in alkalischer Lösung gezeigt werden, wie sich die Zusatzstoffe durch die Löseprozesse in alkalischer Lauge verändern. Die Bildung von Alumosilikaten ist ein Schlüssel zur Vermeidung einer AKR im Beton. Daher wurden nur die Aluminiumstrukturen des Feststoffes untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass beide Zusatzstoffe im Wesentlichen aus sechsfach koordiniertem Aluminium bestehen (ca. 90%) und dieses in Abhängigkeit vom Zusatzstoff in vierfach koordiniertes Aluminium umgewandelt wird, beim Zusatzstoff FS 1 vergleichsweise mehr als beim OFS 1. Daraus folgt, dass vermutlich der Zusatzstoff FS 1 mehr gelöstes  $\text{SiO}_2$



aus der Gesteinskörnung unter Bildung von Alumosilikaten binden wird als der Zusatzstoff OFS 1. Dieser Aspekt sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit umfasste die Untersuchungen der Porenlösung und der Zementsteinmatrix an den nach 90 Tagen bei 40°C hydratisierten Zement/Zusatzstoffpasten. Dazu wurde die Porenlösung bei einem Druck von 320 MPa ausgepresst und die Konzentrationen an Hydroxid-, Alkali- und Sulfationen bestimmt. Die Analyse der Porenlösung der erhärteten Zement/Zusatzstoffmischungen hat gezeigt, dass die Zusatzstoffe die Porenlösung je nach Zusatzstoffart (Al-, Al-/Si-bzw. Si-haltig) in sehr unterschiedlichem Maße beeinflussen. Der Al-haltige Zusatzstoff Serox sowie der Al/Si-haltige Zusatzstoff OFS 1 erhöhten die Gesamt-Konzentration aus Anionen und Kationen gegenüber der reinen (verdünnten) Zementpaste Z1. Im Betonversuch bei 40°C zeigten diese beiden Zusatzstoffe auch keine dehnungsreduzierende Wirkung. D.h. durch die Erhöhung der OH<sup>-</sup>- und Alkali-Konzentration wird eine AKR im Beton aufgrund der Erhöhung des pH-Wertes und der daraus erhöhten Löslichkeit des SiO<sub>2</sub> aus der Gesteinskörnung begünstigt. Die Sulfationenkonzentration spielt dagegen bei dieser Betrachtung eine untergeordnete Rolle. Alle anderen untersuchten Zusatzstoffe senkten dagegen die Gesamt-Konzentration unterschiedlich stark ab mit Ausnahme von OFS 2, dessen Gesamt-Konzentration im Bereich der reinen Zementpaste Z1 liegt. Daraus ergibt sich, dass Zusatzstoffe, die die Gesamt-Konzentration aus Hydroxidionen, Alkalien und Sulfationen in der Porenlösung absenken auch im Beton eine dehnungsreduzierende Wirkung zeigen. Ein direkter linearer Zusammenhang zwischen der Gesamt-Konzentration und dem Zeitpunkt des Erreichens des Dehnungsgrenzwertes von 0,6 mm/m ( $t_{\text{Grenz}}$ ) im Betonversuch konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Das legt nahe, dass die Wirkung der Zusatzstoffe sich nicht allein auf die Veränderung der Porenlösung beschränken lässt, sondern vielmehr noch andere Reaktionsprozesse in der Zementsteinmatrix eine entscheidende Rolle spielen, die eine AKR durch alkalireaktive Gesteinskörnungen im Beton beeinflussen.

Daher wurde weiterhin die Zementsteinmatrix der erhärteten Zement/Zusatzstoffpasten hinsichtlich des Ca(OH)<sub>2</sub>- und Ettringitgehaltes sowie des molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteils untersucht. Die aluminiumhaltigen Zusatzstoffe Al(OH)<sub>3</sub> und Serox zeigten einen deutlichen Verbrauch an Ca(OH)<sub>2</sub>, das mit dem in der Porenlösung gelösten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Bildung zusätzlicher C-S-(A)-H-Phasen reagiert. Weiterhin konnte anhand des gegenüber der reinen Zementpaste leicht höheren molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteils nachgewiesen werden, dass zusätzliche C-S-H-Phasen in geringen Anteilen aus den wenigen gelösten SiO<sub>2</sub>-Mengen aus dem Zusatzstoff Serox gebildet werden. Der Ettringitgehalt ist dagegen im Vergleich zum Al-haltigen Zusatzstoff Al(OH)<sub>3</sub> deutlich niedriger und damit unter dem der reinen Zementsteinprobe.

Anhand der Ergebnisse der Gruppe der Al/Si-haltigen Zusatzstoffe zeigte vor allem der Vergleich mit den Dehnungen im Betonversuch, dass neben der Absenkung der OH<sup>-</sup>, Alkali- und Sulfationenkonzentration weiterhin die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen und/oder C-A-S-H-Phasen entscheidend sind, um eine Dehnungsreduzierung im Beton zu bewirken. Der siliciumhaltige Zusatzstoff MS führt ebenfalls zu einer zusätzlichen Bildung von C-S-H-Phasen, was aus dem geringen Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehalt und aus dem höchsten molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteil im Zementstein im Vergleich zu allen untersuchten Zusatzstoffen resultiert.

Im Ergebnis der Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass im Wesentlichen aluminium/siliciumhaltige Zusatzstoffe eine dauerhafte AKR-vermeidende Wirkung im Beton erreichen, wenn sie

1. sowohl Silicium als auch Aluminium in ausreichender Konzentration unter alkalischen Bedingungen lösen, sowie
2. die OH<sup>-</sup>, Alkali- als auch die Sulfationenkonzentrationen in der Porenlösung unter die Konzentrationen der verdünnten Zementpaste absenken und
3. zusätzliche C-S-H- und/oder C-A-S-H-Phasen bilden, was aus einem hohen Ca(OH)<sub>2</sub>-Verbrauch und einem hohen molybdataktiven SiO<sub>2</sub>-Anteil resultiert.

Entscheidend dabei sind die gelösten Anteile an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>, da einerseits das Aluminium für die Bildung der C-A-S-H-Phasen und für die Bindung der schädigenden Kieselsäure aus der Gesteinskörnung in nichtquellfähige Alumosilikate benötigt wird. Andererseits wird durch den Löseprozess des SiO<sub>2</sub> der pH-Wert der Porenlösung abgesenkt, wodurch der Angriff der Porenlösung auf die Gesteinskörnung abgeschwächt wird.

Abbildung 7-1 fasst diese Kriterien für die aluminium/siliciumhaltigen Zusatzstoffe noch einmal zusammen.

Abschließend wurden die Erkenntnisse der vorhergehenden Untersuchungen verwendet, um eine Zusatzstoffmischung SeMi bestehend aus dem siliciumhaltigen Zusatzstoff MS und dem aluminiumhaltigen Zusatzstoff Serox zu entwickeln. Diese Mischung sollte annähernd die Wirkungsweisen des Al/Si-haltigen Zusatzstoffes FS 1, der nachweislich im Beton dehnungsreduzierend wirkt, nachstellen. Die zuvor angewendeten Untersuchungsmethoden ermöglichten es, aus den drei verschiedenen Mischungen SeMi30/30, SeMi40/20 und SeMi50/10 mit unterschiedlichen Al/Si-Anteilen durch den Vergleich mit den entsprechenden Ergebnissen des Zusatzstoffes FS 1 die „optimale“ Mischung zur Vermeidung einer AKR im Beton zu erhalten. Anhand der Porenlösungs- und Zementsteinuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Zusatzstoffmischung mit gleichen Al- und Si-Anteilen (SeMi30/30) es zwar ermöglicht, die Wirkung des FS 1 annähernd nachzustellen, eine nachweislich langfristige AKR-vermeidende Wirkung konnte mit dieser Mischung im Beton nicht erreicht werden, wie die Dehnungen im Betonversuch zeigten.

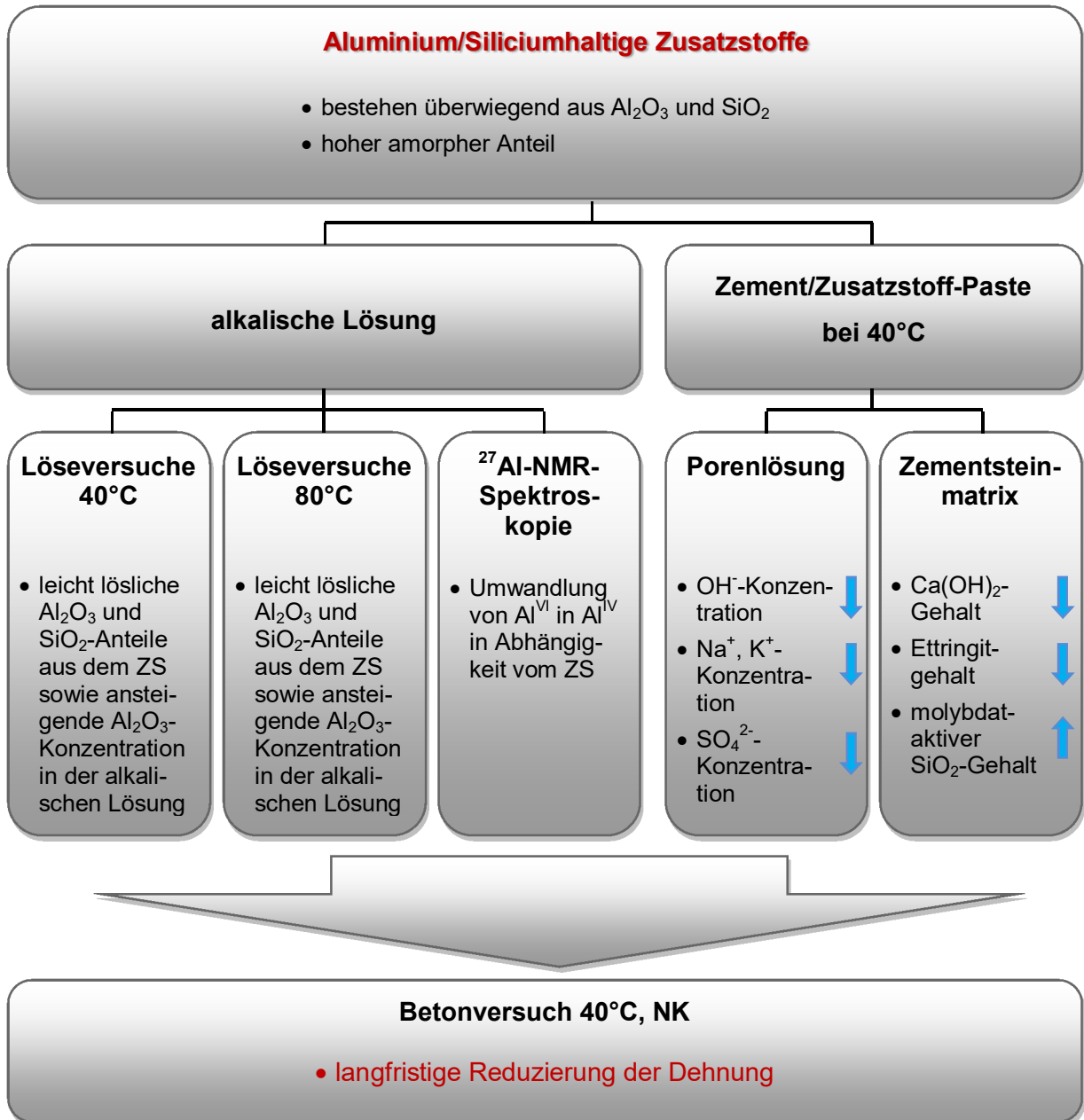


Abbildung 7-1: Kriterien eines Zusatzstoffes für eine dauerhafte AKR-vermeidende Wirkung im Beton bei Verwendung alkalireaktiver Gesteinskörnung

Es bedarf daher weiterer intensiver Forschungsarbeit, um die Wechselwirkungen, die zwischen Betonzusatzstoff und Zementsteinmatrix aber vor allem auch zwischen Betonzusatzstoff und Gesteinskörnung auftreten, aufzuzeigen. Beispielsweise könnte durch umfangreiche  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Festkörper-Spektroskopie in Kombination mit der Molybdatmethode der Vernetzungsgrad und der Einbau des Aluminiums in die silicatische Struktur sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt werden.

Weiterhin stellt die Wechselwirkung zwischen Zusatzstoff und Gesteinskörnung ein weiteres wesentliches Kriterium dar, wenn es um die AKR-vermeidende Wirkung des Zusatzstoffes im Beton geht. Daher bedarf es weiterer Löseversuche der Zusatzstoffe als auch der reaktiven

Gesteinskörnung sowohl im getrennten System als auch in Mischung in alkalischer Lösung bei 40°C. Dieses Verfahren sollte es ermöglichen, den Einfluss der Zusatzstoffe auf die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus der Gesteinskörnung nachzuweisen.

Ziel weiterer Untersuchungen sollten die Kombination der Löseversuche an Gesteinskörnungen unterschiedlicher Reaktivität mit und ohne Zusatzstoff und die Untersuchung von Zementsteinen mit Zusatzstoffen sein, um letztendlich praxistaugliche Vorhersagen hinsichtlich der Wirkung der Zusatzstoffe und der notwendigen Zugabemenge zur Vermeidung einer AKR trotz Verwendung alkalireaktiver Gesteinskörnung treffen zu können.

## Literaturverzeichnis

- [Adv15] Advanced Cement Technologies: *www.metakaolin.com*, 2015.
- [Bac07] Robert Bachmann, Klaus-Jürgen Hüniger, Yvonne Scholz: *Entwicklung eines direkten Prüfverfahrens zur Alkaliempfindlichkeitsbeurteilung von Gesteinskörnungen - der BTU-SP-Schnelltest*. Forum der Forschung, 2007, 20, S. 73-78.
- [Bod03] A. M. Boddy, R. D. Hooton, M. D. A. Thomas: *The effect of the silica content of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction*. Cement and Concrete Research, 2003, 33, S. 1263-1268.
- [Cha12] Théodore Chappex, Karen Scrivener: *Alkali fixation of C-S-H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction*. Cement and Concrete Research, 2012, 42, S. 1049-1054.
- [Cha121] T. Chappex, K. Scrivener: *Controlling alkali-silica reaction by understanding the contribution of aluminium provided by supplementary cementitious materials*. Proceedings of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete. Austin, 2012.
- [Col04] C. L. Collins, J. H. Ideker, G. S. Willis, K. E. Kurtis: *Examination of the effects of LiOH, LiCl and LiNO<sub>3</sub> on alkali-silica reaction*. Cement and Concrete Research, 2004, 34, S. 1403-1415.
- [CSA06] National Standards of Canada; CAN/CSA-A23.2-27A: *Standard practice to identify degree of alkali-reactivity of aggregates and to identify measures to avoid deleterious expansion in concrete*. 2006.
- [CUR] CUR-recommendation 89, second, revised edition; English version (2008): *Measures to prevent damage to concrete by alkali-silica reaction (ASR)*. CUR, Gouda, <http://www.curbouweninfra.nl/upload/documents/Cur%20Recommendation%2089%20def.pdf>.
- [Deu013] Deutsches Institut für Normung e. V.: *DIN EN 1097-6: Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen - Teil 6: Bestimmung der Rohdichte und der Wasseraufnahme*. Deutsche Fassung. Berlin, 2013.
- [Deu13] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton e. V. - DAfStb: *Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkali-reaktion im Beton. (Alkali-Richtlinie)*. Berlin, Oktober 2013.
- [Deu14] Deutsches Institut für Normung e. V.: *DIN ISO 9277: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren*. Berlin, 2014.
- [Dia81] S. Diamond: *Effects of two Danish fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement - fly ash pastes*. Cement and Concrete Research, 1981, 11, S. 383-394.
- [DIN05] Deutsches Institut für Normung e. V.: *DIN EN 405-1: Fly ash for concrete - Part 1: definitions, requirements and conformity criteria*. Berlin, 2005.
- [Dre12] A., Urbonas, L. Dressler, D. Heinz: *Wirkung puzzolanischer Betonzusatzstoffe bei einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion bei Alkalieintrag von außen*. 18.

Internationale Baustofftagung IBAUSIL, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde Bauhaus-Universität Weimar Weimar, 2012, S. 0337-0344.

- [Dre13] A. Dressler: *Einfluss von Tausalz und puzzolanischen, aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton*. Dissertation. München, 2013.
- [Duc00] J. Duchesne, M. A. Bérubé: *Long term effectiveness of supplementary cementing materials against ASR*. 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Quebec, 2000, S. 613-622.
- [Duc01] J. Duchesne, M.-A. Bérubé: *Long-term effectiveness of supplementary cementing materials against alkali-silica reaction*. Cement and Concrete Research, 2001, 31, S. 1057-1063.
- [Duc94] J. Duchesne, M.-A. Berubé: *The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: another look at reaction mechanisms. Part 2: Pore solution chemistry*. Cement and Concrete Research, 1994, 24 (2), S. 221-230.
- [Fou041] B. Fournier, P.-C. Nkinamubanzi, R. Chévrier: *Comparative field and laboratory investigations on the use of supplementary cementing materials to control alkali-silica reaction in concrete*. Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete Beijing, 2004.
- [Fra90] A. L. A. Fraay: *Fly Ash a Pozzolan in Concrete*. Dissertation. Technische Universität Delft, 1990.
- [Gru01] K. A. Gruber, T. Ramlochan, A. Boddy, R. D. Hooton, M. D. A. Thomas: *Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin*. Cement & Concrete Composites, 2001, 23, S. 479-484.
- [Gud99] G. Gudmundsson, H. Olafsson: *Alkali-silica reactions and silica fume: 20 years of experience in Iceland*. Cement and Concrete Research, 1999, 29, S. 1289-1297.
- [Gun83] P. Gunkel: *Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente*. Beton-Informationen, 1983, 1, S. 3-8.
- [Har12] V. K. Harish, P. R. Rangaraju: *Effect of lithium admixtures in VCAS blended cements to mitigate alkali-silica reaction*. Proceedings of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, Austin, Texas, 2012.
- [Här95] R. Härdtl: *Veränderungen des Betongefüges durch die Wirkung der Steinkohlenflugasche und ihr Einfluss auf die Betoneigenschaften*. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, 1995.
- [Här96] R. Härdtl, P. Schießl: *Einfluss von Steinkohlenflugasche auf Alkalireaktion in Beton*. BFT, 1996, 11, S. 94-101.
- [Hei08] D. Heinz, K. Schmidt: *Lösungsansätze zur Vermeidung von AKR-Schäden*. Straße und Autobahn, 2008, 5, S. 282-289.
- [Hek97] E. E. Hekal: *Effect of silica fume on physicochemical and mechanical properties of hardened cement pastes: I-hydration kinetics and microstructure of the hydrates*.

- Proceedings 19th International Conference On Cement Microscopy, 1997, S. 103-117.
- [Hil04] S. Hill: *Zur direkten Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit präkambrischer Grauwacken aus der Lausitz anhand deren Kieselsäure- und Aluminiumlöseverhalten*. Dissertation. BTU Cottbus, 2004.
- [Hon14] Bernhard Honnigfort: *Betonkrebs nagt heftig an Ost-Autobahnen*. Berliner Zeitung, 27.06.2014.
- [Hon84] S.-Y. Hong, F. P. Glasser: *Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase*. Cement and Concrete Research, 1984, 14, S. 49-56.
- [Hün07] K.-J. Hünger: *The contribution of quartz and the role of aluminium for understanding the AAR with greywacke*. Cement and Concrete Research, 2007, 37, S. 1193-1205.
- [Hün12] K.-J. Hünger, C. Hübert, Y. Scholz, J. Kronemann: *Changes of pore solution composition under accelerated mortar bar and concrete prism test conditions*. 14th International Conference on Alkali Aggregate Reaction, Austin, Texas, 2012.
- [Hün15] K.-J. Hünger, J. Kronemann, C. Hübert, Y. Scholz: *On the mechanism of ASR inhibition by Si and Al containing SCMs*. Thirteenth International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues Ottawa, Kanada, 2015.
- [Hüt00] R. Hüttl: *Der Wirkungsmechanismus von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff*. Dissertation. Technische Universität Berlin, Fachbereich 9 – Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften, 2000.
- [Knö71] D. Knöfel: *Beeinflussung der Eigenschaften von Portlandzementklinker und Portlandzement durch Alkalien*. Silikatechnik, 1971, S. 262-265.
- [Kön01] G. König, V. T. Nguyen, M. Zink: *Hochleistungsbeton: Bemessung, Herstellung und Anwendungen*. Berlin, 2001.
- [Kon09] K. L. Konan, C. Peyratout, A. Smith, J.-P. Bonnet, S. Rossignol, S. Oyetola: *Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 339, S. 103-109.
- [Kro15] J. Kronemann: *Untersuchung der zeitlichen Abhängigkeit von Löseprozessen in hochalkalischen Lösungen zur Charakterisierung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen*. Dissertation. BTU Cottbus-Senftenberg, 2015.
- [Kue13] C. Kuenzel, T. P. Neville, S. Donatello, L. Vandeperre, A. R. Boccaccini, C. R. Cheeseman: *Influence of metakaolin characteristics on the mechanical properties of geopolymers*. Applied Clay Science, 2013, 83-84, S. 308-314.
- [Lab91] J. Labrid: *Modeling of high pH sandstone dissolution*. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1991, 30, S. 67-74.
- [Lin10] J. Lindgard, P. J. Nixon, I. Borchers, B. Schouenborg, B. J. Wigum, M. Haugen, U. Akesson: *The EU "Partner" Project - European standard tests to prevent alkali*

- reactions in aggregates: Final results and recommendations*. Cement and Concrete Research, 2010, 40, S. 611-635.
- [Loc00] F. W. Locher: *Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Düsseldorf, 2000.
- [Lot11] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton: *Supplementary cementitious materials*. Cement and Concrete Research, 2011, 41, S. 1244-1256.
- [Lot15] B. Lothenbach, A. Nonat: *Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition*. Cement and Concrete Research, 2015, 78, S. 57-70.
- [Lov07] C. A. Love, I. G. Richardson, A. R. Brough: *Composition and structure of C-S-H in white Portland cement-20% metakaolin pastes hydrated at 25°C*. Cement and Concrete Research, 2007, 37, S. 109-117.
- [Man90] W. Manns: *Microsilica, ein neuer Betonzusatzstoff nach DIN 1045*. Tiefbau, Ingenieurbau, Straßenbau, 1990, S. 67-70.
- [Mar02] V. Marchuk: *Dispergierbarkeit der Silicastaub-Suspension im Zementleim und Mörtel*. Beton, 2002, 7/8, S. 393-398.
- [Mur83] M. Murat: *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite*. Cement and Concrete Research, 1983, 13, S. 259-266.
- [Mye15] R. J. Myers, E. L'Hopital, J. L. Provis, B. Lothenbach: *Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions*. Cement and Concrete Research, 2015, 68, S. 83-93.
- [Pal99] A. Palomo, M. T. Blanco-Varela, M. L. Granizo, u.a.: *Chemical Stability of cementitious materials based on metakaolin*. Cement and Concrete Research, 1999, (29), S. 997-1004.
- [Pia94] J. L. Piazza: *Untersuchungen über die Reaktivität von Steinkohle- und Braunkohleflugaschen in Mörtel- und Zementpasten*. Dissertation. TU Clausthal, 1994.
- [Ram00] T. Ramlochan, M. Thomas, K. A. Gruber: *The effect of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete*. Cement and Concrete Research, 2000, 30, S. 339-344.
- [Ram04] T. Ramlochan, M. D. A. Thomas, R. D. Hooton: *The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: part II: microstructural and microchemical investigations*. Cement and Concrete Research, 2004, 34, S. 1341-1356.
- [Ric04] I. G. Richardson: *Tobermorit/jennite- and tobermorit/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, [beta]-dicalcium silicate, Portland cement and blends of Portland cement with blast-furnace slag*. Cement and Concrete Research, 2004, 34(9), S. 1733-1777.
- [Rob89] L. R. Roberts: *Microsilica in Concrete, I*. Materials science of concrete I. American Ceramic Society, 1989, S. 197-222.



- [Sab01] B. B. Sabir, S. Wild, J. Bai: *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*. Cement and Concrete Composites, 2001, 23, S. 441-454.
- [Sch01] P. Schießl, U. Wiens, P. Schröder, C. Müller: *Neue Erkenntnisse über die Leistungsfähigkeit von Beton mit Steinkohlenflugasche (Teil 1)*. beton, 2001, 1, S. 10-16.
- [Sch011] P. Schießl, U. Wiens, P. Schröder, C. Müller: *Neue Erkenntnisse über die Leistungsfähigkeit von Beton mit Steinkohlenflugasche (Teil 2)*. beton, 2001, 2, S. 66-70.
- [Sch04] E. Schäfer: *Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins*. Dissertation. Technische Universität Clausthal, 2004.
- [Sch06] K. Schmidt, H. Hilbig, D. Heinz: *AKR im Beton mit Zusatzstoffen - Einfluss der Porenlösungszusammensetzung auf die Schädigung*. 16. Internationale Baustofftagung IBAUSIL, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde Bauhaus-Universität Weimar, 2006, Band 2, S. 0443-0542.
- [Sch061] Y. Scholz, K.-J. Hüniger: *Untersuchungen zur Vermeidung von Betonschädigungen infolge AKR durch Zugabe spezieller neuartiger Zusatzstoffe*. 16. Internationale Baustofftagung, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, Tagungsbericht, 2006, Band 2, S. 0585-0590.
- [Sch12] Y. Scholz, K.-J. Hüniger, C. Hübert, J. Kronemann: *Entwicklung und Beurteilung der Wirkung eines speziellen AKR-vermeidenden Zusatzstoffes*. 18. Internationale Baustofftagung, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, Tagungsbericht, 2012, Band 2, S. 0485-0492.
- [Sha08] Ahmad Shayan, Aimin Xu, Howard Morris: *Comparative study of the concrete prism test (CPT 60°C, 100% RH) and other accelerated tests*. Proceedings of the 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction (ICAAAR), Trondheim, Norwegen, 16.-20. Juni 2008.
- [She00] M. Shehata, M. Thomas: *The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction*. Cement and Concrete Research, 2000, 20, S. 1063-1072.
- [She02] M. H. Shehata, M. D. A. Thomas: *Use of ternary blends containing silica fume and fly ash to suppress expansion due alkali-silica reaction in concrete*. Cement and Concrete Research, 2002, 32, S. 341-349.
- [She06] M. H. Shehata, M. D. A. Thomas: *Alkali release characteristics of blended cements*. Cement and Concrete Research, 2006, 36, S. 1166-1175.
- [She99] M. H. Shehata, M. D. A. Thomas, R. F. Bleszynski: *The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes*. Cement and Concrete Research, 1999, 29, S. 1915-1920.
- [Sib00] R. G. Sibbick, P. J. Nixon: *Investigation into the effects of metakaolin as a cement replacement material in ASR reactive concrete*. Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction Quebec, 2000, S. 763-772.

- [Sie00] E. Siebel, H.-M. Sylla, J. Bokern: *Einfluss von puzzolanischen Betonzusatzstoffen auf die Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion*. 14. Internationale Baustofftagung, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, Tagungsbericht, 2000, Band 1, S. 0959-0965.
- [Sta] H. Stade: *Zur Bildungskinetik der  $\beta$ -Dodekamolybdatokieselsäure. II. Die Umsetzung von kondensierten Kieselsäuren mit Molybdänsäure*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1978, 446, S. 5-16.
- [Sta01] J. Stark, B. Wicht: *Dauerhaftigkeit von Beton - Der Baustoff als Werkstoff*. Berlin, 2001.
- [Sta07] J. Stark, E. Freyburg, K. Seyfarth, C. Giebson, D. Erfurt: *Bewertung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen*. Beton- und Stahlbetonbau, 2007, Heft 8, S. 500-510.
- [Sta08] J. Stark, D. Erfurt, E. Freyburg, K. Seyfarth, B. Wicht: *Alkali-Kieselsäure-Reaktion*. Schriftenreihe des F.A.Fingerinstituts für Baustoffkunde Bauhaus-Universität Weimar, 2008.
- [Sta10] J. Stark, E. Freyburg, K. Seyfarth, C. Giebson, D. Erfurt: *70 years of ASR with no end in sight (Part 1)*. Zement, Kalk, Gips, 2010, S. 86-94.
- [Sta40] T. E. Stanton: *Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate*. Proceedings American Society of Civil Engineers, 1940, 66, S. 1781-1811.
- [Sta88] C. Stadelmann, R. Herr, W. Wieker, I. Kurzwawski: *Zur Bestimmung von Ettringit in erhärteten Portlandzementpasten*. Silikatechnik, 1988, 39, S. 120-122.
- [Ste14] D. Stephan, O. Henning, D. Knöfel: *Baustoffchemie - Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten*. Berlin, 2014.
- [Syb93] F. Sybertz: *Beurteilung der Wirksamkeit von Steinkohlenflugaschen als Betonzusatzstoff*. DAfStb Heft 434 Berlin, 1993.
- [Tho11] M. Thomas: *The effect of supplementary cementing materials an alkali-silica reaction: A review*. Cement and Concrete Research, 2011, 41, S. 1224-1231.
- [Tho96] M.D.A. Thomas: *Review of the effect of fly ash and slag on alkali-aggregate reaction in concrete*, Building Research Establishment Literature Review. 1996.
- [VDZ05] : VDZ-Tätigkeitsbericht 2003-2005. Düsseldorf, 2005.
- [Vol04] Yvonne Volz: *Einsatzmöglichkeiten von Korundofenfilterstäuben zur Vermeidung einer schädigenden Alkalireaktion von Lausitzer Grauwacken im Beton*. Diplomarbeit. BTU Cottbus, 2004.
- [War12] S. Warner, J. H. Ideker, K. Schumacher: *Alkali-silica reactivity and the role of alumina*. Proceedings of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, Austin, Texas, 2012.
- [War94] C. J. Warren, E. J. Reardon: *The solubility of ettringite at 25°C*. Cement and Concrete Research, 1994, S. 1515-1524.

- 
- [Wei00] H. Weidmüller: *Zum System Korundofenfilterstaub und Wasserglas*. Diplomarbeit. Universität Leipzig, 2000.
- [Wie03] W. Wieker, C. Hübert, H. Schubert: *Testing of alkali influence on stability of hydrated calcium sulfoaluminates in heat treated cement pastes and mortars*. Cement Wapno Beton, 2003, 2, S. 61-69.



## Anhang

## A-1 Betonversuche 40°C

Tabelle A-1: Dehnungen der Gesteinskörnungen GK 4 (02) bis GK 4 (08)

		GK 4 (02)	GK 4 (04)	GK 4 (06)	GK 4 (08)
Lagerungs- dauer [Tage]	Lagerungs- dauer [Monate]	$\epsilon_{res} = \epsilon^*2$ [mm/m]	$\epsilon_{res} = \epsilon^*2$ [mm/m]	$\epsilon_{res} = \epsilon^*2$ [mm/m]	$\epsilon_{res} = \epsilon^*2$ [mm/m]
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,03	0,20	0,23	0,13	0,18
7	0,23	0,22	0,27	0,19	0,20
14	0,47	0,24	0,28	0,20	0,19
28	0,93	0,25	0,28	0,23	0,24
56	1,87	0,48	0,44	0,32	0,27
84	2,80	0,97	1,02	0,50	0,46
112	3,73	1,60	1,53	1,02	0,75
140	4,67	2,20	2,01	1,55	1,25
168	5,60	2,46	2,13	2,04	1,60
196	6,53	2,58	2,21	2,24	1,83
224	7,47	2,57	2,25	2,30	1,94
252	8,40	2,58	2,26	2,31	1,97
280	9,33	2,58	2,27	2,31	1,98
308	10,27		2,28	2,31	1,97
336	11,20		2,29	2,31	1,97
364	12,13		2,30	2,30	1,98

Tabelle A-2: Dehnungen der Gesteinskörnungen GK 4 (02) bis GK 4 (08) und den Zusatzstoffen mit Zusatzstoffanteilen von 60 und 80 kg/m<sup>3</sup>

		GK 4 (02) + FS1 (60)	GK 4 (02) + OFS1 (60)	GK 4 (04) + OFS1 (80)	GK 4 (04) + OFS2 (80)	GK 4 (06) + MS (60)	GK 4 (06) + MK (60)	GK 4 (06) + Serrox (60)	GK 4 (08) + SFA OP(80)
Lagerungs- dauer [Tage]	Lagerungs- dauer [Monate]	$\epsilon_{res} = \epsilon^*2$ [mm/m]	$\epsilon_{res} = \epsilon^*2$ [mm/m]	$\epsilon_{res} = \epsilon^*2$ [mm/m]	$\epsilon_{res} = \epsilon^*2$ [mm/m]	$\epsilon_{res} = \epsilon^*2$ [mm/m]	$\epsilon_{res} = \epsilon^*2$ [mm/m]	$\epsilon_{res} = \epsilon^*2$ [mm/m]	$\epsilon_{res} = \epsilon^*2$ [mm/m]
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,03	0,09	0,10	0,17	0,09	0,12	0,12	0,17	0,20
7	0,23	0,09	0,10	0,16	0,06	0,10	0,11	0,15	0,19
14	0,46	0,09	0,09	0,12	0,07	0,09	0,06	0,14	0,20
28	0,92	0,10	0,09	0,11	0,08	0,12	0,08	0,17	0,19
56	1,84	0,08	0,11	0,11	0,06	0,10	0,09	0,21	0,20
84	2,76	0,08	0,13	0,13	0,06	0,12	0,08	0,27	0,20
112	3,68	0,07	0,21	0,14	0,06	0,12	0,06	0,36	0,26
140	4,60	0,08	0,25	0,15	0,06	0,14	0,06	0,63	0,27
168	5,52	0,08	0,34	0,18	0,07	0,14	0,03	1,07	0,28
196	6,44	0,07	0,44	0,18	0,07	0,11	0,08	1,46	0,29
224	7,36	0,07	0,53	0,22	0,06	0,12	0,10	1,88	0,29
252	8,28	0,09	0,60	0,22	0,06	0,13	0,09	2,19	0,30
280	9,21	0,09	0,73	0,27	0,06	0,14	0,08	2,32	0,32
308	10,13	0,09	0,80	0,30	0,07	0,14	0,09	2,33	0,34
336	11,05	0,09	0,84	0,36	0,11	0,14	0,10	2,34	0,34
364	11,97	0,09	0,95	0,43	0,11	0,15	0,10	2,35	0,35
392	12,89	0,09	0,95	0,49	0,11	0,17	0,10	2,35	0,36
420	13,81	0,10	1,02	0,51	0,12	0,18	0,10	2,35	0,36
448	14,73	0,10	1,11	0,55	0,13	0,19	0,11	2,36	0,37
476	15,65	0,10	1,18	0,57	0,14	0,19	0,11	2,35	0,38
504	16,57	0,10	1,24	0,61	0,14	0,19	0,12	2,35	0,40
532	17,49	0,11	1,30	0,64	0,13	0,20	0,12	2,36	0,40
560	18,41	0,11	1,37	0,75	0,14	0,20	0,12	2,35	0,40
588	19,33	0,11	1,45	0,77	0,14	0,21	0,12	2,35	0,42
616	20,25	0,12	1,51	0,78	0,15	0,21	0,13	2,35	0,44
644	21,17	0,12	1,56	0,88	0,16	0,22	0,13	2,35	0,45
672	22,09	0,12	1,62	0,93	0,18	0,22	0,13		0,47
700	23,01	0,12	1,69	0,97	0,18	0,22	0,13		0,47
728	23,93	0,12	1,74	0,98	0,18	0,23	0,14		0,48
756	24,85	0,13	1,78	0,99	0,19	0,23	0,14		0,49
784	25,78	0,13	1,81	1,06	0,21	0,23	0,14		0,51
812	26,70	0,13	1,87	1,11	0,22	0,24	0,14		0,52
840	27,62	0,13	1,95	1,15	0,23	0,24	0,14		0,54
868	28,54	0,14	1,98	1,15	0,22	0,24	0,14		0,55
896	29,46	0,14	2,01	1,21	0,23	0,24	0,14		0,56
924	30,38	0,14	2,05	1,22	0,24	0,25	0,15		0,57
952	31,30	0,15	2,09	1,24	0,24	0,25	0,15		0,58
980	32,22	0,15	2,12	1,28	0,25	0,26	0,15		0,59
1008	33,14	0,16	2,17	1,31	0,25	0,26	0,15		0,60
1036	34,06	0,17	2,24	1,32	0,25	0,26	0,15		0,61

		GK 4 (02) + FS1 (60)	GK 4 (02) + OFS1 (60)	GK 4 (04) + OFS1 (80)	GK 4 (04) + OFS2 (80)	GK 4 (06) + MS (60)	GK 4 (06) + MK (60)	GK 4 (06) + Serox (60)	GK 4 (08) + SFA OP(80)
Lagerungs- dauer [Tage]	Lagerungs- dauer [Monate]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]
1064	34,98	0,18	2,24	1,33	0,25	0,27	0,16		0,62
1092	35,90	0,19	2,25	1,34	0,26	0,27	0,16		0,64
1120	36,82	0,19	2,25	1,34	0,26	0,27	0,16		0,66
1148	37,74	0,20	2,25	1,35	0,26	0,27	0,16		0,67
1176	38,66	0,21	2,26	1,37	0,27	0,28	0,16		0,68
1204	39,58	0,22	2,28	1,39	0,27	0,28	0,16		0,69
1232	40,50	0,23	2,29	1,40	0,27	0,28	0,16		0,69
1260	41,42	0,24	2,33	1,40	0,28	0,29	0,17		0,70
1288	42,35	0,25	2,35	1,44	0,29	0,29	0,17		0,71
1316	43,27	0,26	2,36	1,46	0,29	0,29	0,17		0,72
1344	44,19	0,26	2,36	1,48	0,29	0,30	0,17		0,74
1372	45,11	0,26	2,37	1,50	0,30	0,30	0,17		0,75
1400	46,03	0,27	2,37	1,51	0,30	0,31	0,18		0,76
1428	46,95	0,27	2,38	1,53	0,31	0,31	0,18		0,77
1456	47,87	0,28	2,39	1,54	0,32	0,31	0,18		
1484	48,79	0,29	2,39	1,54	0,32	0,31	0,18		
1512	49,71	0,29	2,40	1,56	0,33	0,32	0,18		
1540	50,63	0,30	2,41	1,57	0,33	0,33	0,19		
1568	51,55	0,30	2,41	1,59	0,34	0,33	0,19		
1596	52,47	0,30	2,42	1,61	0,34	0,33	0,19		
1624	53,39	0,31	2,42	1,62	0,35	0,33	0,20		
1652	54,31	0,31	2,42	1,62	0,35	0,33	0,20		
1680	55,23	0,32	2,43	1,63	0,36	0,33	0,20		
1708	56,15	0,33	2,43	1,64	0,37	0,33	0,20		
1736	57,07	0,34	2,44	1,64	0,38	0,33	0,20		
1764	57,99	0,34	2,44	1,65	0,39	0,33	0,20		
1792	58,92	0,36	2,44	1,66	0,40	0,33	0,20		
1820	59,84	0,39	2,45	1,66	0,40	0,33	0,20		
1848	60,76	0,39	2,45	1,66	0,41	0,33	0,20		
1876	61,68	0,40	2,45	1,66	0,41	0,33	0,20		
1904	62,60	0,42	2,45		0,41	0,34	0,21		
1932	63,52	0,44	2,46		0,42	0,34	0,21		
1960	64,44	0,45	2,46		0,42	0,34	0,21		
1988	65,36	0,47	2,46		0,43	0,34	0,21		
2016	66,28	0,47	2,47		0,45	0,34	0,21		
2044	67,20	0,47	2,47		0,46	0,34	0,21		
2072	68,12	0,48	2,47		0,47	0,34	0,21		
2100	69,04	0,48	2,47		0,49	0,35	0,21		
2128	69,96	0,48	2,47		0,50	0,35	0,21		
2156	70,88	0,49	2,48		0,51	0,35	0,21		
2184	71,80	0,50	2,48		0,51	0,35	0,21		
2212	72,72	0,51	2,48		0,51				
2240	73,64	0,53	2,48		0,52				

		GK 4 (02) + FS1 (60)	GK 4 (02) + OFS1 (60)	GK 4 (04) + OFS1 (80)	GK 4 (04) + OFS2 (80)	GK 4 (06) + MS (60)	GK 4 (06) + MK (60)	GK 4 (06) + Serox (60)	GK 4 (08) + SFA OP(80)
Lagerungs- dauer [Tage]	Lagerungs- dauer [Monate]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]
2268	74,56	0,54	2,49		0,53				
2296	75,48	0,54	2,49		0,54				
2324	76,41	0,55	2,49		0,56				
2352	77,33	0,55	2,49		0,57				
2380	78,25	0,56			0,59				
2408	79,17	0,56			0,60				
2436	80,09	0,57			0,60				
2464	81,01	0,57			0,60				
2492	81,93	0,57			0,60				
2520	82,85	0,60			0,61				
2548	83,77	0,63			0,61				
2576	84,69	0,65			0,61				
2604	85,61	0,67			0,60				
2632	86,53	0,67			0,61				
2660	87,45	0,67			0,62				
2688	88,37	0,67			0,62				
2716	89,29	0,68			0,61				
2744	90,21	0,68			0,62				
2772	91,13	0,69			0,62				
2800	92,05	0,69			0,62				
2828	92,98	0,70			0,62				
2856	93,90	0,70			0,63				
2884	94,82	0,71			0,63				
2912	95,74	0,72			0,63				
2940	96,66	0,72			0,64				
2968	97,58	0,73			0,64				
2996	98,50	0,73			0,65				
3024	99,42	0,73			0,65				
3052	100,34	0,73			0,67				
3080	101,26	0,73			0,68				
3108	102,18	0,73							
3136	103,10	0,73							
3164	104,02	0,73							
3192	104,94	0,73							
3220	105,86	0,73							
3248	106,78	0,74							
3276	107,70	0,74							
3304	108,62	0,74							
3332	109,55	0,74							
3360	110,47	0,74							
3388	111,39	0,75							
3416	112,31	0,75							
3444	113,23	0,75							



		GK 4 (02) + FS1 (60)	GK 4 (02) + OFS1 (60)	GK 4 (04) + OFS1 (80)	GK 4 (04) + OFS2 (80)	GK 4 (06) + MS (60)	GK 4 (06) + MK (60)	GK 4 (06) + Serox (60)	GK 4 (08) + SFA OP(80)
Lagerungs- dauer [Tage]	Lagerungs- dauer [Monate]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]	$e_{res} = e^*2$ [mm/m]
3472	114,15	0,75							
3500	115,07	0,75							
3528	115,99	0,75							
3556	116,91	0,75							
3584	117,83	0,78							
3612	118,75	0,78							
3640	119,67	0,81							
3668	120,59	0,84							
3696	121,51	0,86							
3724	122,43	0,87							
3752	123,35	0,88							
3780	124,27	0,89							
3808	125,19	0,90							

**A-2 Löseversuche 40°C**

*Tabelle A-3: Löseversuche 40°C, 1M KOH, F/L 1:100; gelöste Mengen an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der daraus berechnete SiO<sub>2</sub>-Überschuss in mg/l sowie das molare Si/Al-Verhältnis in der Lösung*

Zusatzstoff		1 d	3 d	7 d	14 d	28 d	56 d	91 d	112 d	168 d	350 d
<b>Al(OH)<sub>3</sub></b>	SiO <sub>2</sub>	23	26	24	24	15	31	22	18	19	15
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6898	6654	6714	7070	7023	6706	7180	6850	6534	6986
	SiO <sub>2</sub> üb	-9635	-9290	-9376	-9875	-9817	-9358	-10031	-9572	-9128	-9765
	Si/Al	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,004	0,003	0,002	0,003	0,002
<b>Serox</b>	SiO <sub>2</sub>	33	62	100	124	171	185	187	185	166	128
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	265	596	1237	1746	2466	2778	3043	3084	2991	3046
	SiO <sub>2</sub> üb	-338	-772	-1631	-2321	-3281	-3704	-4073	-4133	-4021	-4136
	Si/Al	0,11	0,09	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,04
<b>MK</b>	SiO <sub>2</sub>	240	369	503	600	765	836	808	796	711	650
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	389	623	839	1018	1301	1474	1481	1464	1348	1133
	SiO <sub>2</sub> üb	-304	-503	-671	-825	-1056	-1228	-1264	-1252	-1176	-936
	Si/Al	0,52	0,50	0,51	0,50	0,50	0,48	0,46	0,46	0,45	0,49
<b>FS 1</b>	SiO <sub>2</sub>	144	272	398	642	875	910	880	891	851	816
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	504	830	961	1260	1397	1295	1345	1428	1269	1006
	SiO <sub>2</sub> üb	-561	-890	-947	-1123	-1081	-903	-1004	-1108	-926	-593
	Si/Al	0,24	0,28	0,35	0,43	0,53	0,60	0,55	0,53	0,57	0,69
<b>OFS 1</b>	SiO <sub>2</sub>	111	138	435	638	1069	1275	1280	1299	1268	1301
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	213	192	426	553	794	827	878	934	809	825
	SiO <sub>2</sub> üb	-187	-131	-162	-135	-43	118	51	-9	135	145
	Si/Al	0,44	0,61	0,87	0,98	1,14	1,31	1,24	1,18	1,33	1,34
<b>OFS 2</b>	SiO <sub>2</sub>	143	Si/Al	442	675	1004	1093	1046	1006	1019	1014
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	362	588	721	895	1123	1047	1063	1033	982	1002
	SiO <sub>2</sub> üb	-364	-547	-568	-578	-568	-373	-442	-439	-356	-389
	Si/Al	0,34	0,40	0,52	0,64	0,76	0,89	0,84	0,83	0,88	0,86
<b>SFA OP</b>	SiO <sub>2</sub>	39	150	327	578	1029	1493	1542	1596	1677	1850
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	105	216	342	543	684	717	776	712	673
	SiO <sub>2</sub> üb	-9	3	24	99	268	536	538	510	680	908
	Si/Al	0,97	1,21	1,28	1,43	1,61	1,85	1,82	1,75	2,00	2,33
<b>MS</b>	SiO <sub>2</sub>	7553	8067	7928	7725	8247	8059	8001	7718	7929	7827
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	49	37	33	28	18	18	16	15	10
	SiO <sub>2</sub> üb	7502	7999	7876	7680	8207	8034	7976	7696	7907	7813
	Si/Al	177,33	140,29	183,58	201,52	247,61	379,25	379,40	416,09	438,76	647,48

**A-3 Löseversuche 80°C**

Tabelle A-4: Löseversuche 80°C, 0,1M KOH, F/L 1:100; gelöste Mengen an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der daraus berechnete SiO<sub>2</sub>-Überschuss in mg/l sowie das molare Si/Al-Verhältnis in der Lösung

Zusatzstoff		2 d	4 d	6 d	8 d	10 d	12 d	14 d
Al(OH) <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	12	9	15	10	11	11	11
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1013	994	987	976	828	721	767
	SiO <sub>2</sub> üb	-1406	-1383	-1367	-1356	-1149	-998	-1063
	Si/Al	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Serox	SiO <sub>2</sub>	48	47	49	57	52	56	63
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	881	907	1099	1257	1350	1294	1370
	SiO <sub>2</sub> üb	-1186	-1223	-1489	-1703	-1838	-1756	-1854
	Si/Al	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04
MK	SiO <sub>2</sub>	282	283	278	279	277	270	274
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	413	443	421	427	400	393	421
	SiO <sub>2</sub> üb	-296	-338	-311	-319	-283	-280	-316
	Si/Al	0,58	0,54	0,56	0,55	0,59	0,58	0,55
FS 1	SiO <sub>2</sub>	174	177	176	160	164	151	169
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	622	711	793	764	755	738	761
	SiO <sub>2</sub> üb	-696	-818	-934	-910	-893	-882	-896
	Si/Al	0,24	0,21	0,19	0,18	0,18	0,17	0,19
OFS 1	SiO <sub>2</sub>	246	248	274	272	270	254	274
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	343	344	382	375	370	373	405
	SiO <sub>2</sub> üb	-234	-234	-260	-253	-248	-268	-292
	Si/Al	0,61	0,61	0,61	0,62	0,62	0,58	0,57
OFS 2	SiO <sub>2</sub>	227	187	242	197	172	197	194
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	522	523	604	542	522	573	535
	SiO <sub>2</sub> üb	-503	-545	-604	-561	-558	-605	-556
	Si/Al	0,37	0,30	0,34	0,31	0,28	0,29	0,31
SFA OP	SiO <sub>2</sub>	138	237	280	317	301	325	335
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	130	154	161	157	170	173
	SiO <sub>2</sub> üb	-1	55	65	91	82	87	93
	Si/Al	1,18	1,54	1,55	1,67	1,63	1,62	1,65
MS	SiO <sub>2</sub>	3726	4571	4613	5186	4590	4879	4868
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	7	9	17	13	7	17
	SiO <sub>2</sub> üb	3704	4562	4600	5162	4572	4870	4843
	Si/Al	207,02	593,07	448,31	252,25	297,41	632,97	236,75

Tabelle A-5: Löseversuche 80°C, 0,1M KOH, F/L 1:1000; gelöste Mengen an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der daraus berechnete SiO<sub>2</sub>-Überschuss in mg/l sowie das molare Si/Al-Verhältnis in der Lösung

Zusatzstoff		4 d	14 d	28 d	56 d	91 d
Al(OH) <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	3	3	4	4	3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	534	486	485	535	571
	SiO <sub>2</sub> üb	-745	-677	-675	-745	-797
	Si/Al	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Serox	SiO <sub>2</sub>	22	23	26	24	22
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270	262	283	252	257
	SiO <sub>2</sub> üb	-356	-343	-370	-329	-339
	Si/Al	0,07	0,08	0,08	0,08	0,07
MK	SiO <sub>2</sub>	207	332	386	374	373
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	189	274	322	312	303
	SiO <sub>2</sub> üb	-58	-51	-65	-63	-51
	Si/Al	0,93	1,03	1,02	1,02	1,04
FS 1	SiO <sub>2</sub>	237	349	382	380	404
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	234	259	277	279	293
	SiO <sub>2</sub> üb	-90	-14	-6	-11	-6
	Si/Al	0,96	1,17	1,22	1,25	1,18
OFS 1	SiO <sub>2</sub>	233	295	324	316	335
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	126	139	154	158	169
	SiO <sub>2</sub> üb	58	100	108	95	98
	Si/Al	1,58	1,80	1,78	1,70	1,68
OFS 2	SiO <sub>2</sub>	204	281	316	309	327
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	161	181	198	205	215
	SiO <sub>2</sub> üb	-21	28	38	22	26
	Si/Al	1,08	1,32	1,35	1,28	1,29
SFA OP	SiO <sub>2</sub>	135	274	342	353	385
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56	93	115	119	127
	SiO <sub>2</sub> üb	57	144	181	186	207
	Si/Al	2,05	2,50	2,53	2,51	2,57
MS	SiO <sub>2</sub>	826	877	856	837	879
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2	2	1	2
	SiO <sub>2</sub> üb	824	874	854	835	876
	Si/Al	273,63	425,02	565,29	717,54	563,02

**A-4 Ergebnisse der <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrenauswertung**Tabelle A-6: Auswertung der <sup>27</sup>Al-NMR-Spektren des Zusatzstoffes FS 1 (Ausgangsstoff ohne KOH-Behandlung) über Linienzerlegung

FS 1							
		Amplitude	Position/ppm	Width/ppm	xG/(1-x)L	Anteil/%	
Al <sup>T</sup>	Linie 1	48171,07	54,82	28,96	1,00	7,37	7,4
Al <sup>O</sup>	Linie 2	555858,89	12,67	12,98	0,23	49,22	92,6
	Linie 3	156686,01	11,59	52,26	0,90	43,42	

Tabelle A-7: Auswertung der <sup>27</sup>Al-NMR-Spektren des Zusatzstoffes FS 1 nach 8-tägiger KOH-Behandlung; 0,1 M; 80°C) über Linienzerlegung

FS 1 8d							
		Amplitude	Position/ppm	Width/ppm	xG/(1-x)L	Anteil/%	
Al <sup>T</sup>	Linie 1	414037,29	57,78	14,38	0,39	26,90	26,9
Al <sup>O</sup>	Linie 2	743930,02	12,47	14,19	0,14	51,87	73,1
	Linie 3	87235,78	15,64	66,61	1,00	21,22	

Tabelle A-8: Auswertung der <sup>27</sup>Al-NMR-Spektren des Zusatzstoffes OFS 1 (Ausgangsstoff ohne KOH-Behandlung) über Linienzerlegung

OFS 1							
		Amplitude	Position/ppm	Width/ppm	xG/(1-x)L	Anteil/%	
Al <sup>T</sup>	Linie 1	21631,56	50,08	29,87	1,00	9,63	9,6
Al <sup>O</sup>	Linie 2	244735,73	12,26	13,39	0,16	64,76	90,4
	Linie 3	41349,44	0,54	36,44	0,39	25,6	

Tabelle A-9: Auswertung der <sup>27</sup>Al-NMR-Spektren des Zusatzstoffes OFS 1 nach 8-tägiger KOH-Behandlung; 0,1 M; 80°C) über Linienzerlegung

OFS 1 8d							
		Amplitude	Position/ppm	Width/ppm	xG/(1-x)L	Anteil/%	
Al <sup>T</sup>	Linie 1	119695,79	53,17	25,73	1,00	12,54	12,5
Al <sup>O</sup>	Linie 2	996349,09	12,37	14,67	0,00	82,24	87,5
	Linie 3	42217,9	-7,05	30,38	1,00	5,22	

**A-5 Ergebnisse der Porenlösungsanalyse**

*Tabelle A-10: Ionenkonzentrationen in mMol/l in den Porenlösungen von reinen Zementpasten ohne Zusatzstoffe in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer bei 40°C*

Zement		7 d	14 d	28 d	56 d	90 d
<b>Z1</b>	OH <sup>-</sup>	850	839	912	927	906
	Na <sup>+</sup>	130	155	164	173	159
	K <sup>+</sup>	686	637	792	827	776
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	28,6	31,6	44,1	67,5	97,4
<b>Z1 (verd.)</b>	OH <sup>-</sup>	758	748	813	827	807
	Na <sup>+</sup>	116	138	146	154	142
	K <sup>+</sup>	612	568	706	737	692
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25,5	28,2	39,4	60,1	86,9

Tabelle A-11: Ionenkonzentrationen in mMol/l in den Porenlösungen von Zementpasten mit Zusatzstoffen (Mischungsverhältnis Zement/ZS = 89/11 M.-%) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer bei 40°C

Zusatzstoff		7 d	14 d	28 d	56 d	90 d
<b>Al(OH)<sub>3</sub></b>	OH <sup>-</sup>	864	929	914	927	938
	Na <sup>+</sup>	266	288	286	328	328
	K <sup>+</sup>	587	646	637	697	722
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	42,3	78,6	113,6	134,1	151,9
<b>Serox</b>	OH <sup>-</sup>	793	718	866	892	884
	Na <sup>+</sup>	159	179	167	179	180
	K <sup>+</sup>	667	694	724	775	738
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40,7	72,0	49,3	67,9	56,4
<b>MK</b>	OH <sup>-</sup>	417	438	440	452	460
	Na <sup>+</sup>	60	65	67	72	77
	K <sup>+</sup>	376	395	397	409	440
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	21,2	22,2	20,8	23,6	38,6
<b>FS 1</b>	OH <sup>-</sup>	494	511	610	603	641
	Na <sup>+</sup>	109	113	120	116	151
	K <sup>+</sup>	423	431	507	450	589
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	20,0	20,8	36,6	20,8	42,5
<b>OFS 1</b>	OH <sup>-</sup>	853	908	948	950	941
	Na <sup>+</sup>	211	233	231	228	242
	K <sup>+</sup>	722	769	814	756	800
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	55,0	75,0	121,6	94,9	117,4
<b>OFS 2</b>	OH <sup>-</sup>	556	631	780	783	836
	Na <sup>+</sup>	111	146	149	149	169
	K <sup>+</sup>	477	601	672	685	727
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	38,2	59,9	37,9	55,5	52,5
<b>SFA OP</b>	OH <sup>-</sup>	616	657	756	753	730
	Na <sup>+</sup>	116	143	140	160	145
	K <sup>+</sup>	611	647	691	722	642
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	45,8	74,8	81,5	89,7	93,1
<b>MS</b>	OH <sup>-</sup>	256	294	304	325	359
	Na <sup>+</sup>	102	91	97	97	109
	K <sup>+</sup>	241	266	290	275	308
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	23,3	28,7	42,9	35,0	40,8

Tabelle A-12: Ionenkonzentrationsänderungen nach 90 d in mval/l in den Porenlösungen von Zementpasten mit Zusatzstoffen bei 40°C

Zusatzstoff	Al(OH) <sub>3</sub>	Serox	MK	FS 1	OFS 1	OFS 2	SFA OP	MS
Δ OH <sup>-</sup>	-131	-76	347	167	-133	-29	77	449
Δ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-65,0	30,5	48,3	44,4	-30,6	34,4	-6,2	46,1
Δ ΣKationen	-218	-86	317	95	-207	-62	46	418

### A-6 Ergebnisse der Zementsteinuntersuchungen

Tabelle A-13: Durch thermoanalytische Verfahren bestimmte Gehalte an Ca(OH)<sub>2</sub>, Ettringit und Monosulfat im nach 90 d erhärteten Zementstein der Zement/Zusatzstoffe

	Z1 (verd.)	Al(OH) <sub>3</sub>	Serox	MK	FS 1	OFS 1	OFS 2	SFA OP	MS
Ca(OH) <sub>2</sub> [%]	15,1	6,7	12,1	6,7	4,9	12,7	8,0	12,8	6,8
Ettringit [%]	6,8	5,5	3,1	6,9	3,5	5,8	4,9	8,4	7,5
Ettringit [J/g]	51	40,8	23,0	51,9	26,2	43,5	36,5	62,8	56,5
Monosulfat [J/g]	2,9	0	16,9	12,5	11,4	12,0	14,5	5,9	3,3

Tabelle A-14: Ergebnisse aus der Auswertung der Molybdatreaktionskurven der nach 90 d hydratisierten Zement/Zusatzstoffe

Probe	Alter Tage	Anstieg	k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	Schnittpunkt		% SiO <sub>2</sub> mo-aktiv
				lg	% (höhermol.)	
Z1	90	-0,0368	0,0848	1,4700	29,5	15,3
Z1 (verd.)						13,6
Al(OH) <sub>3</sub>	90	-0,0391	0,0900	1,3746	23,7	13,7
Serox	90	-0,0355	0,0818	1,3721	23,6	14,0
MK	90	-0,0308	0,0709	1,4003	25,1	16,5
FS1	90	-0,0557	0,1283	1,1994	15,8	16,7
OFS 1	90	-0,0426	0,0981	1,3219	21,0	15,7
OFS 2	90	-0,0338	0,0778	1,3859	24,3	16,8
SFA OP	90	-0,0301	0,0693	1,4323	27,1	15,6
MS	90	-0,0306	0,0705	1,3872	24,4	18,6



**A-7 Ergebnisse der Zusatzstoffmischung****Löseversuche in 1 M KOH-Lösung bei 40°C**

Tabelle A-15: gelöste Mengen an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und der sich daraus ergebende  $\text{SiO}_2$ -Überschuss in mg/l sowie das molare Si/Al-Verhältnis in der Lösung

Zusatzstoff		1 d	3 d	7 d	14 d	28 d	56 d	91 d	112 d
SeMi30/30	$\text{SiO}_2$	2589	3250	3431	3427	3451	3419	3193	3394
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	45	55	100	156	245	291	302	327
	$\text{SiO}_{2\text{ü}}\text{b}$	2525	3174	3291	3209	3107	3011	2771	2936
	Si/Al	48,61	50,38	29,15	18,70	11,93	9,96	8,97	8,80
SeMi40/20	$\text{SiO}_2$	1448	1980	2166	2267	2198	2106	2046	1929
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	67	74	165	291	414	467	514	516
	$\text{SiO}_{2\text{ü}}\text{b}$	1355	1876	1935	1859	1619	1453	1326	1208
	Si/Al	18,45	22,76	11,14	6,61	4,51	3,83	3,38	3,18
SeMi50/10	$\text{SiO}_2$	379	819	998	1104	1086	1039	780	544
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	160	159	186	352	663	928	1145	1296
	$\text{SiO}_{2\text{ü}}\text{b}$	154	596	737	611	158	-261	-823	-1271
	Si/Al	2,00	4,37	4,54	2,66	1,39	0,95	0,58	0,36

**Ergebnisse der Porenlösungsanalyse der Zement/Zusatzstoffmischungen**

Tabelle A-16: Ionenkonzentrationen in mMol/l in den Porenlösungen von Zementpasten mit Zusatzstoffmischungen bei 40°C

Zusatzstoff		7 d	14 d	28 d	56 d	90 d
SeMi30/30	$\text{OH}^-$	587	565	615	647	653
	$\text{Na}^+$	151	150	150	153	165
	$\text{K}^+$	469	477	500	490	533
	$\text{SO}_4^{2-}$	23,3	33,3	40,8	35,0	47,5
SeMi40/20	$\text{OH}^-$	684	699	696	776	808
	$\text{Na}^+$	161	179	163	176	197
	$\text{K}^+$	552	587	558	588	650
	$\text{SO}_4^{2-}$	25,8	37,5	53,3	40,0	57,5
SeMi50/10	$\text{OH}^-$	639	609	743	775	787
	$\text{Na}^+$	130	149	147	162	157
	$\text{K}^+$	548	568	641	685	650
	$\text{SO}_4^{2-}$	48,0	53,0	33,7	54,4	45,8

### Ergebnisse der Zementsteinuntersuchungen der Zement/Zusatzstoffmischungen

Tabelle A-17: Durch thermoanalytische Verfahren bestimmte Gehalte an  $\text{Ca(OH)}_2$ , Ettringit und Monosulfat im nach 90 d erhärteten Zementstein der Zement/Zusatzstoffmischungen

Zusatzstoff	Z1 (verd.)	SeMi30/30	SeMi40/20	SeMi50/10
$\text{Ca(OH)}_2$ [%]	15,1	6,4	7,9	11,9
Ettringit [%]	6,8	6,5	6,4	4,7
Ettringit [J/g]	51	48,6	47,9	34,7
Monosulfat [J/g]	2,9	7,8	12,0	15,6

Tabelle A-18: Ergebnisse aus der Auswertung der Molybdatreaktionskurven der nach 90 d hydratisierten Zement/Zusatzstoffmischungen

Probe	Alter	Anstieg	$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Schnittpunkt		% $\text{SiO}_2$ mo-aktiv
	Tage			lg	% (höhermol.)	
Z1	90	-0,0368	0,0848	1,4700	29,5	15,3
Z1 (verd.)	90	-	-	-	-	13,6
SeMi 30/30	90	-0,0411	0,0947	1,2758	18,9	16,3
SeMi 40/20	90	-0,0462	0,1064	1,3322	21,5	16,1
SeMi 50/10	90	-0,0373	0,0859	1,3738	23,6	12,1

**Dehnungen der Betonbalken; 40°C, 100 % rel. F.**

*Tabelle A-19: Dehnungen der Betonbalken mit der Gesteinskörnung G1 und der Zusatzstoffmischung SeMi30/30 mit einem Gesamt-Zusatzstoffanteil von 60 kg/m<sup>3</sup> bei 40°C, Nebelkammerlagerung*

Lagerungsdauer [Tage]	Lagerungsdauer [Monate]	G1	G1+SeMi30/30
		$e_{res} = e \cdot 2$ [mm/m]	$e_{res} = e \cdot 2$ [mm/m]
Nullwert m0:			
0	0	0,00	0,00
1	0,0	0,33	0,22
7	0,3	0,40	0,25
14	0,5	0,40	0,25
21	0,7	0,43	0,26
28	0,9	0,43	0,25
42	1,4	0,44	0,27
56	1,9	0,48	0,27
70	2,3	0,57	0,25
84	2,8	0,75	0,27
98	3,3	0,98	0,27
112	3,7	1,16	0,28
126	4,2	1,27	0,28
140	4,7	1,27	0,29
154	5,1	1,27	0,29
168	5,6	1,30	0,30
182	6,1	1,27	0,31
196	6,5	1,31	0,33
210	7,0	1,30	0,35
224	7,5	1,31	0,36
238	7,9	1,32	0,37
252	8,4	1,33	0,37
266	8,9	1,33	0,39
280	9,1	1,33	0,40
303	10,1	1,33	0,42
336	11,2	1,34	0,44
365	12,2	1,33	0,47
456	15,2	1,34	0,49
548	18,3		0,51
647	21,6		0,54
790	26,3		0,59
982	32,7		0,63
1042	34,7		0,64